¡¡APRUEBA TU EXAMEN CON SCHAUM!!

# Problemas de Fisicoquímica




Ira N. Levine

REDUCE TU TIEMPO DE ESTUDIO

INCLUYE 1.582 PROBLEMAS RESUELTOS, TOTALMENTE EXPLICADOS

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
POTENTIOR EST SAPIENTIA
FUNDADA EN 1622
QUITO

ale para las siguientes asignaturas:

- ☑ FISICOQUÍMICA
- ☑ TERMODINÁMICA QUÍMICA

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** | Biblioteca Facultad de Ingeniería en Geología, Minas , Petróleos y Ambiental | | | **PISO** | 02 |
| | | | | **ESTANTE** | 02 |
| | | | | **BANDEJA** | 10 |
| **CONVENIO INTERINSTITUCIONAL** | | **UNIVERSIDAD** | | | |

# PROBLEMAS DE FISICOQUÍMICA

*Ira N. Levine*

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

**Traducción**
Fernanda Miguélez Pose
Iria González Liaño
Ana López Pampín

**Con la colaboración de**
Rubén Jarazo Álvarez
Natalia San Vicente Pellicer

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
OMNIUM SAPIENTIA
FUNDADA EN 1620
QUITO

Mc Graw Hill

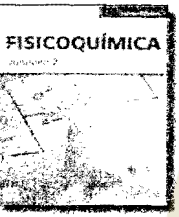
MADRID • BOGOTÁ • BUENOS AIRES • CARACAS • GUATEMALA • LISBOA • MÉXICO
NUEVA YORK • PANAMÁ • SAN JUAN • SANTIAGO • SÃO PAULO
AUCKLAND • HAMBURGO • LONDRES • MILÁN • MONTREAL • NUEVA DELHI • PARÍS
SAN FRANCISCO • SIDNEY • SINGAPUR • ST. LOUIS • TOKIO • TORONTO

## Otros títulos de interés relacionados



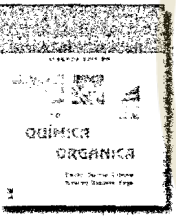

1. 84-481-3786-8 – **LEVINE** – Fisicoquímica (Vol. I)

- Tratamiento muy actualizado y profundo de la Fisicoquímica.
- Presentación de los textos muy claros y pedagógicos.
- Claridad, exactitud y profundidad.
- Nivel adecuado para un curso de Química, Farmacia e Ingeniería.



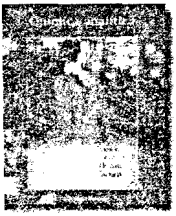

2. 84-481-3787-6 – **LEVINE** – Fisicoquímica (Vol. II)

- Teoría cinética y sistemas electroquímicos.
- Espectroscopia y fotoquímica.
- Mecánica estadística, sólidos y líquidos.
- Equilibrio químico en sistemas no ideales.
- Equilibrio de fases en sistemas multicomponentes.



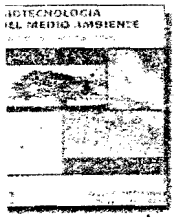

3. 84-481-4015-X – **QUIÑOA** – Cuestiones y ejercicios de química orgánica

- Nuevos capítulos de espectroscopia y estereoisomería.
- Hibridación, isomería.
- Alquenos, benceno, alcoholes, aminas.
- Heterociclos.



4. 970-10-3358-2 – **SKOOG-WEST** – Química analítica

- Ejercicios de simulación por computadora aplicados a la sistematización del estudio de la química analítica.
- Se estudia el programa completo de la asignatura.
- Se da la metodología más adecuada para su estudio y comprensión.
- Se adapta tanto a las necesidades del profesor como a las del alumno.




5. 84-481-3280-7 – **RITTMANN** – Biotecnología del medio ambiente

- Diseño y comprensión de los procesos microbiológicos
- Principios fundamentales de procesos microbiológicos.
- Gran número de diagramas e ilustraciones.
- Libro de gran interés para estudiantes, médicos e investigadores.

Para obtener más información, consulta nuestra página web: **www.mcgraw-hill.es**

UNIVERSIDAD CENTRAL DEL ECUADOR
QUITO

**OBLEMAS DE FISICOQUÍMICA**

No está permitida la reproducción total o parcial de este libro, ni su tratamiento informático, ni la transmisión de ninguna forma o por cualquier medio, ya sea electrónico, mecánico, por fotocopia, por registro u otros métodos, sin el permiso previo y por escrito de los titulares del Copyright.

RECHOS RESERVADOS © 2005, respecto a la primera edición en español, por
McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S. A. U.
Edificio Valrealty, 1.ª planta
Basauri, 17
28023 Aravaca (Madrid)

Traducido de la quinta edición en inglés de Student Solutions Manual
to accompany Physical Chenustry
ISBN: 0-07-239360-2

ISBN: 84-481-9833-6
Depósito Legal: M. 11.504-2005

Editora: Concepción Fernández Madrid
Composición: Gesbiblo, S. L.
Impreso en: Fareso, S. A.

IMPRESO EN ESPAÑA - PRINTED IN SPAIN

# CONTENIDO


PARA EL ESTUDIANTE ..... xv

**CAPÍTULO 1. TERMODINÁMICA ..... 1**

Sección 1.2 TERMODINÁMICA ..... 1
Sección 1.4 EL MOL ..... 2
Sección 1.5 GASES IDEALES ..... 2
Sección 1.6 CÁLCULO DIFERENCIAL ..... 8
Sección 1.7 ECUACIONES DE ESTADO ..... 10
Sección 1.8 CÁLCULO INTEGRAL ..... 13
PROBLEMAS GENERALES ..... 15

**CAPÍTULO 2. PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA ..... 17**

Sección 2.1 MECÁNICA CLÁSICA ..... 17
Sección 2.2 TRABAJO *P-V* ..... 18
Sección 2.3 CALOR ..... 19
Sección 2.4 PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA ..... 19
Sección 2.5 ENTALPÍA ..... 21
Sección 2.6 CAPACIDADES CALORÍFICAS ..... 22
Sección 2.7 LOS EXPERIMENTOS DE JOULE Y JOULE-THOMSON ..... 22
Sección 2.8 GASES PERFECTOS Y PRIMERA LEY ..... 23
Sección 2.9 CÁLCULO DE MAGNITUDES INCLUÍDAS EN LA PRIMERA LEY ..... 25
Sección 2.11 LA NATURALEZA MOLECULAR DE LA ENERGÍA INTERNA ..... 29
PROBLEMAS GENERALES ..... 30

**CAPÍTULO 3. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA ..... 35**

Sección 3.2 MÁQUINAS TÉRMICAS ..... 35
Sección 3.4 CÁLCULO DE VARIACIONES DE ENTROPÍA ..... 37
Sección 3.5 ENTROPÍA, REVERSIBILIDAD E IRREVERSIBILIDAD ..... 40
Sección 3.6 LA ESCALA TERMODINÁMICA DE TEMPERATURAS ..... 41
PROBLEMAS GENERALES ..... 42

**CAPÍTULO 4. EQUILIBRIO MATERIAL ..... 47**

Sección 4.4 LAS FUNCIONES DE GIBBS Y HELMHOLTZ ..... 47
Sección 4.5 RELACIONES TERMODINÁMICAS PARA UN SISTEMA EN EQUILIBRIO ..... 47
Sección 4.6 CÁLCULO DE CAMBIOS EN LAS FUNCIONES DE ESTADO ..... 53
Sección 4.7 POTENCIALES QUÍMICOS Y EQUILIBRIO MATERIAL ..... 55
Sección 4.8 EQUILIBRIO DE FASES ..... 56
Sección 4.9 EQUILIBRIO QUÍMICO ..... 57

| | | |
|---|---|---|
| **CAPÍTULO 5.** | **FUNCIONES TERMODINÁMICAS NORMALES DE REACCIÓN** | **61** |
| Sección 5.1 | ESTADOS NORMALES DE LAS SUSTANCIAS PURAS | 61 |
| Sección 5.2 | ENTALPÍAS NORMALES DE REACCIÓN | 61 |
| Sección 5.3 | ENTALPÍA NORMAL DE FORMACIÓN | 62 |
| Sección 5.4 | DETERMINACIÓN DE LAS ENTALPÍAS NORMALES DE FORMACIÓN Y REACCIÓN | 62 |
| Sección 5.5 | DEPENDENCIA DE LOS CALORES DE REACCIÓN CON LA TEMPERATURA | 66 |
| Sección 5.6 | UTILIZACIÓN DE HOJAS DE CÁLCULO PARA OBTENER UN AJUSTE POLINÓMICO | 67 |
| Sección 5.7 | ENTROPÍAS CONVENCIONALES Y LA TERCERA LEY | 68 |
| Sección 5.8 | ENERGÍA DE GIBBS NORMAL DE REACCIÓN | 72 |
| Sección 5.9 | TABLAS TERMODINÁMICAS | 73 |
| Sección 5.10 | CÁLCULO DE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS | 74 |
| | PROBLEMAS GENERALES | 76 |
| **CAPÍTULO 6.** | **EQUILIBRIO QUÍMICO EN MEZCLA DE GASES IDEALES** | **79** |
| Sección 6.1 | POTENCIALES QUÍMICOS EN UNA MEZCLA DE GASES IDEALES | 79 |
| Sección 6.2 | EQUILIBRIO QUÍMICO ENTRE GASES IDEALES | 79 |
| Sección 6.3 | DEPENDENCIA DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO CON LA TEMPERATURA | 81 |
| Sección 6.4 | CÁLCULOS DEL EQUILIBRIO ENTRE GASES IDEALES | 84 |
| Sección 6.5 | EQUILIBRIOS SIMULTÁNEOS | 90 |
| Sección 6.6 | DESPLAZAMIENTOS EN LOS EQUILIBRIOS QUÍMICOS ENTRE GASES IDEALES | 91 |
| | PROBLEMAS GENERALES | 93 |
| **CAPÍTULO 7.** | **EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE** | **99** |
| Sección 7.1 | LA REGLA DE LAS FASES | 99 |
| Sección 7.2 | EQUILIBRIO DE FASES PARA SISTEMAS DE UN COMPONENTE | 102 |
| Sección 7.3 | LA ECUACIÓN DE CLAPEYRON | 104 |
| Sección 7.4 | TRANSICIONES DE FASE SÓLIDO-SÓLIDO | 110 |
| Sección 7.5 | TRANSICIONES DE FASE DE ORDEN SUPERIOR | 110 |
| | PROBLEMAS GENERALES | 113 |
| **CAPÍTULO 8.** | **GASES REALES** | **117** |
| Sección 8.2 | ECUACIONES DE ESTADO DE UN GAS IDEAL | 117 |
| Sección 8.4 | DATOS CRÍTICOS Y ECUACIONES DE ESTADO | 118 |
| Sección 8.5 | CÁLCULOS EN EL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR | 120 |
| Sección 8.7 | LEY DE LOS ESTADOS CORRESPONDIENTES | 124 |
| Sección 8.8 | DIFERENCIAS ENTRE LAS PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL GAS REAL Y DEL GAS IDEAL | 125 |
| Sección 8.9 | SERIES DE TAYLOR | 128 |
| | PROBLEMAS GENERALES | 129 |
| **CAPÍTULO 9.** | **DISOLUCIONES** | **133** |
| Sección 9.1 | COMPOSICIÓN DE LA DISOLUCIÓN | 133 |
| Sección 9.2 | MAGNITUDES MOLARES PARCIALES | 134 |
| Sección 9.3 | MAGNITUDES DE MEZCLA | 137 |

| | | |
|---|---|---|
| Sección 9.4 | DETERMINACIÓN DE MAGNITUDES MOLARES PARCIALES | 137 |
| Sección 9.5 | DISOLUCIONES IDEALES | 142 |
| Sección 9.6 | PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS DISOLUCIONES IDEALES | 142 |
| Sección 9.7 | DISOLUCIONES DILUIDAS IDEALES | 144 |
| Sección 9.8 | PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DE LAS DISOLUCIONES DILUIDAS IDEALES | 145 |
| | PROBLEMAS GENERALES | 148 |
| **Capítulo 10.** | **Disoluciones No Ideales** | **153** |
| Sección 10.1 | ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD | 153 |
| Sección 10.2 | FUNCIONES DE EXCESO | 153 |
| Sección 10.3 | DETERMINACIÓN DE ACTIVIDADES Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD | 154 |
| Sección 10.4 | COEFICIENTES DE ACTIVIDAD EN LAS ESCALAS DE MOLARIDAD Y CONCENTRACIÓN MOLAR | 156 |
| Sección 10.5 | MODELOS PARA COEFICIENTES DE ACTIVIDAD DE NO ELECTRÓLITOS | 157 |
| Sección 10.6 | DISOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS | 160 |
| Sección 10.8 | TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL EN DISOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS | 162 |
| Sección 10.9 | ASOCIACIÓN IÓNICA | 165 |
| Sección 10.10 | PROPIEDADES TERMODINÁMICAS DEL ESTADO NORMAL DE LOS COMPONENTES DE UNA DISOLUCIÓN | 166 |
| Sección 10.11 | MEZCLAS DE GASES NO IDEALES | 168 |
| | PROBLEMAS GENERALES | 171 |
| **Capítulo 11.** | **Equilibrio Químico En Sistemas No Ideales** | **175** |
| Sección 11.1 | LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO | 175 |
| Sección 11.3 | EQUILIBRIO QUÍMICO EN DISOLUCIONES DE ELECTRÓLITOS | 175 |
| Sección 11.4 | EQUILIBRIOS QUÍMICOS DE SÓLIDOS O LÍQUIDOS PUROS | 182 |
| Sección 11.5 | EQUILIBRIO QUÍMICO EN MEZCLAS DE GASES NO IDEALES | 185 |
| Sección 11.6 | PROGRAMAS COMPUTACIONALES PARA CÁLCULOS DE EQUILIBRIO QUÍMICO | 186 |
| Sección 11.7 | INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y LA PRESIÓN EN LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO | 186 |
| Sección 11.9 | CAMBIO DE ENERGÍA DE GIBBS DE UNA REACCIÓN | 189 |
| | PROBLEMAS GENERALES | 189 |
| **Capítulo 12.** | **Equilibrio De Fases En Sistemas Multicomponentes** | **191** |
| Sección 12.1 | PROPIEDADES COLIGATIVAS | 191 |
| Sección 12.2 | DISMINUCIÓN DE LA PRESIÓN DE VAPOR | 191 |
| Sección 12.3 | DESCENSO DEL PUNTO DE CONGELACIÓN Y AUMENTO DEL PUNTO DE EBULLICIÓN | 191 |
| Sección 12.4 | PRESIÓN OSMÓTICA | 195 |
| Sección 12.5 | DIAGRAMAS DE FASES DE SISTEMAS DE DOS COMPONENTES | 197 |
| Sección 12.6 | EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR PARA SISTEMAS DE DOS COMPONENTES | 198 |
| Sección 12.7 | EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO EN SISTEMAS DE DOS COMPONENTES | 199 |
| Sección 12.8 | EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO EN SISTEMAS DE DOS COMPONENTES | 201 |
| Sección 12.10 | SOLUBILIDAD | 205 |

Sección 12.11 CÁLCULO DE UN DIAGRAMA DE FASE POR ORDENADOR ..... 206
Sección 12.12 SISTEMAS CON TRES COMPONENTES ..... 207
PROBLEMAS GENERALES ..... 210

**CAPÍTULO 13. QUÍMICA DE SUPERFICIES ..... 213**
Sección 13.1 LA INTERFASE ..... 213
Sección 13.2 INTERFASES CURVAS ..... 214
Sección 13.3 TERMODINÁMICA DE SUPERFICIES ..... 215
Sección 13.4 PELÍCULAS SUPERFICIALES EN LÍQUIDOS ..... 217
Sección 13.5 ADSORCIÓN DE GASES SOBRE SÓLIDOS ..... 218
Sección 13.6 COLOIDES ..... 222
PROBLEMAS GENERALES ..... 223

**CAPÍTULO 14. SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS ..... 225**
Sección 14.1 ELECTROSTÁTICA ..... 225
Sección 14.2 SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS ..... 225
Sección 14.3 TERMODINÁMICA DE LOS SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS ..... 226
Sección 14.4 PILAS GALVÁNICAS ..... 226
Sección 14.6 TERMODINÁMICA DE LAS PILAS GALVÁNICAS ..... 226
Sección 14.7 POTENCIAS NORMALES DE ELECTRODO ..... 229
Sección 14.8 PILAS DE CONCENTRACIÓN ..... 232
Sección 14.10 APLICACIONES DE LAS MEDIDAS DE FEM ..... 233
Sección 14.13 EQUILIBRIO DE MEMBRANA ..... 237
Sección 14.15 MOMENTOS DIPOLARES Y POLARIZACIÓN ..... 237
Sección 14.16 BIOELECTROQUÍMICA ..... 240
PROBLEMAS GENERALES ..... 240

**CAPÍTULO 15. TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES ..... 243**
Sección 15.2 PRESIÓN DE UN GAS IDEAL ..... 243
Sección 15.3 TEMPERATURA ..... 243
Sección 15.4 DISTRIBUCIÓN DE VELOCIDADES MOLECULARES EN UN GAS IDEAL ..... 244
Sección 15.5 APLICACIONES DE LA DISTRIBUCIÓN DE MAXWELL ..... 247
Sección 15.6 COLISIONES CON UNA PARED Y EFUSIÓN ..... 249
Sección 15.7 COLISIONES MOLECULARES Y RECORRIDO LIBRE MEDIO ..... 250
Sección 15.8 LA FÓRMULA BAROMÉTRICA ..... 252
Sección 15.10 CAPACIDADES CALORÍFICAS DE GASES IDEALES POLIATÓMICOS ..... 252
PROBLEMAS GENERALES ..... 253

**CAPÍTULO 16. FENÓMENOS DE TRANSPORTE ..... 257**
Sección 16.2 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA ..... 257
Sección 16.3 VISCOSIDAD ..... 258
Sección 16.4 DIFUSIÓN Y SEDIMENTACIÓN ..... 262
Sección 16.5 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA ..... 266
Sección 16.6 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DE LAS DISOLUCIONES ELECTROLÍTICAS ..... 267
PROBLEMAS GENERALES ..... 274

**CAPÍTULO 17. CINÉTICA QUÍMICA** ..... **275**
Sección 17.1 CINÉTICA DE LAS REACCIONES ..... 275
Sección 17.3 INTEGRACIÓN DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS ..... 277
Sección 17.4 DETERMINACIÓN DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS ..... 280
Sección 17.5 ECUACIONES CINÉTICAS Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE REACCIONES ELEMENTALES ..... 288
Sección 17.6 MECANISMOS DE REACCIÓN ..... 289
Sección 17.7 INTEGRACIÓN DE LAS ECUACIONES CINÉTICAS CON ORDENADOR ..... 293
Sección 17.8 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LAS CONSTANTES CINÉTICAS ..... 293
Sección 17.9 RELACIÓN ENTRE CONSTANTES CINÉTICAS Y DE EQUILIBRIO EN LAS REACCIONES COMPLEJAS ..... 298
Sección 17.11 REACCIONES UNIMOLECULARES ..... 299
Sección 17.13 REACCIONES EN CADENA Y POLIMERIZACIONES DE RADICALES LIBRES ..... 300
Sección 17.14 REACCIONES RÁPIDAS ..... 303
Sección 17.15 REACCIONES EN DISOLUCIONES LÍQUIDAS ..... 303
Sección 17.16 CATÁLISIS ..... 303
Sección 17.17 CATÁLISIS ENZIMÁTICA ..... 304
Sección 17.18 CATÁLISIS HETEROGÉNEA ..... 304
Sección 17.19 DESCOMPOSICIÓN NUCLEAR ..... 307
PROBLEMAS GENERALES ..... 308

**CAPÍTULO 18. MECÁNICA CUÁNTICA** ..... **311**
Sección 18.1 RADIACIÓN DEL CUERPO NEGRO Y CUANTIZACIÓN DE LA ENERGÍA ..... 311
Sección 18.2 EL EFECTO FOTOELÉCTRICO Y FOTONES ..... 312
Sección 18.4 LA HIPÓTESIS DE BROGLIE ..... 313
Sección 18.5 EL PRINCIPIO DE INCERTIDUMBRE ..... 313
Sección 18.6 MECÁNICA CUÁNTICA ..... 314
Sección 18.7 LA ECUACIÓN SCHRÖDINGER INDEPENDIENTE DEL TIEMPO ..... 315
Sección 18.8 LA PARTÍCULA EN UNA CAJA UNIDIMENSIONAL ..... 317
Sección 18.9 LA PARTÍCULA EN UNA CAJA TRIDIMENSIONAL ..... 318
Sección 18.10 DEGENERACIÓN ..... 319
Sección 18.11 OPERADORES ..... 319
Sección 18.12 EL OSCILADOR ARMÓNICO UNIDIMENSIONAL ..... 321
Sección 18.13 PROBLEMAS DE DOS PARTÍCULAS ..... 323
Sección 18.14 EL ROTOR RÍGIDO DE DOS PARTÍCULAS ..... 324
Sección 18.15 MÉTODOS APROXIMADOS ..... 324
Sección 18.16 OPERADORES HERMÍTICOS ..... 325
PROBLEMAS GENERALES ..... 328

**CAPÍTULO 19. ESTRUCTURA ATÓMICA** ..... **329**
Sección 19.1 UNIDADES ..... 329
Sección 19.2 ANTECEDENTES HISTÓRICOS ..... 330

Sección 19.3 EL ÁTOMO DE HIDRÓGENO ..... 330
Sección 19.4 MOMENTO ANGULAR ..... 334
Sección 19.5 EL ESPÍN DEL ELECTRÓN ..... 335
Sección 19.6 EL ÁTOMO DE HELIO Y EL PRINCIPIO DE PAULI ..... 336
Sección 19.7 MOMENTO ANGULAR ORBITAL TOTAL Y DE ESPÍN ..... 337
Sección 19.8 ÁTOMOS MULTIELECTRÓNICOS Y LA TABLA PERIÓDICA ..... 339
PROBLEMAS GENERALES ..... 341

**CAPÍTULO 20. ESTRUCTURA ELECTRÓNICA MOLECULAR ..... 347**
Sección 20.1 ENLACES QUÍMICOS ..... 347
Sección 20.2 LA APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER ..... 352
Sección 20.3 LA MOLÉCULA ION DE HIDRÓGENO ..... 354
Sección 20.4 MÉTODO SIMPLE DE OM PARA MOLÉCULAS DIATÓMICAS ..... 355
Sección 20.5 FUNCIONES DE ONDA SCF Y DE HARTREE-FOCK ..... 356
Sección 20.6 TRATAMIENTO OM EN MOLÉCULAS POLIATÓMICAS ..... 356
Sección 20.8 CÁLCULO DE PROPIEDADES MOLECULARES ..... 359
Sección 20.10 TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD (DFT) ..... 360
Sección 20.11 MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS ..... 362
Sección 20.12 REALIZANDO CÁLCULOS EN QUÍMICA CUÁNTICA ..... 363
Sección 20.13 MÉTODO DE MECÁNICA MOLECULAR (MM) ..... 365
PROBLEMAS GENERALES ..... 365

**CAPÍTULO 21. ELECTROSCOPIA Y FOTOQUÍMICA ..... 367**
Sección 21.1 RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA ..... 367
Sección 21.2 ESPECTROSCOPIA ..... 367
Sección 21.3 ROTACIÓN Y VIBRACIÓN DE MOLÉCULAS BIATÓMICAS ..... 370
Sección 21.4 ESPECTROS ROTACIONALES Y VIBRACIONALES DE MOLÉCULAS BIATÓMICAS .. 371
Sección 21.5 SIMETRÍA MOLECULAR ..... 275
Sección 21.6 ROTACIÓN DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS ..... 376
Sección 21.8 VIBRACIÓN DE MOLÉCULAS POLIATÓMICAS ..... 378
Sección 21.9 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA ..... 379
Sección 21.10 ESPECTROSCOPIA RAMAN ..... 379
Sección 21.11 ESPECTROSCOPIA ELECTRÓNICA ..... 380
Sección 21.12 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ..... 381
Sección 21.13 ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA DE ESPÍN ELECTRÓNICO ..... 386
Sección 21.14 DISPERSIÓN DE ROTACIÓN ÓPTICA Y DICROÍSMO CIRCULAR ..... 386
Sección 21.15 ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA ..... 387
Sección 21.16 FOTOQUÍMICA ..... 387
Sección 21.17 TEORÍA DE GRUPOS ..... 389
PROBLEMAS GENERALES ..... 396

**CAPÍTULO 22. MECÁNICA ESTADÍSTICA ..... 399**

Sección 22.2 COLECTIVO CANÓNICO ..... 399
Sección 22.3 FUNCIÓN DE PARTICIÓN CANÓNICA PARA UN SISTEMA DE PARTÍCULAS QUE NO INTEREACCIONAN ..... 400
Sección 22.4 FUNCIÓN DE PARTICIÓN CANÓNICA DE UN GAS IDEAL PURO ..... 401
Sección 22.5 LA LEY DE DISTRIBUCIÓN DE BOLTZMANN PARA MOLÉCULAS NO INTERACCIONANTES ..... 402
Sección 22.6 TERMODINÁMICA PARA GASES IDEALES MONOATÓMICOS Y DIATÓNICOS ..... 404
Sección 22.7 TERMODINÁMICA ESTADÍSTICA DE GASES IDEALES POLIATÓMICOS ..... 416
Sección 22.8 PROPIEDADES TERMODINÁMICAS Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO DE GASES IDEALES ..... 418
Sección 22.9 LA ENTROPÍA Y LA TERCERA LEY DE LA TERMODINÁMICA ..... 419
Sección 22.10 FUERZAS INTERMOLECULARES ..... 419
Sección 22.11 MECÁNICA ESTADÍSTICA DE FLUIDOS ..... 422
PROBLEMAS GENERALES ..... 423

**CAPÍTULO 23. TEORÍA DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN ..... 425**

Sección 23.1 TEORÍA DE COLISIONES DE ESFERAS RÍGIDAS PARA REACCIONES EN FASE GASEOSA ..... 425
Sección 23.3 DINÁMICA MOLECULAR DE LA REACCIÓN ..... 425
Sección 23.4 TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN PARA REACCIONES ENTRE GASES IDEALES ..... 425
Sección 23.5 FORMULACIÓN TERMODINÁMICA DE LA TET PARA REACCIONES EN FASE GASEOSA ..... 429
Sección 23.8 REACCIONES EN DISOLUCIÓN ..... 429
PROBLEMAS GENERALES ..... 431

**CAPÍTULO 24. SÓLIDOS Y LÍQUIDOS ..... 433**

Sección 24.3 ENLACE QUÍMICO EN LOS SÓLIDOS ..... 433
Sección 24.4 ENERGÍA DE COHESIÓN DE LOS SÓLIDOS ..... 433
Sección 24.5 CÁLCULO TEÓRICO DE LAS ENERGÍAS DE COHESIÓN ..... 433
Sección 24.7 ESTRUCTURA DE LOS CRISTALES ..... 436
Sección 24.8 EJEMPLOS DE ESTRUCTURA CRISTALINAS ..... 437
Sección 24.9 DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURA CRISTALINAS ..... 438
Sección 24.11 TEORÍA DE BANDAS DE LOS SÓLIDOS ..... 439
Sección 24.12 MECÁNICA ESTADÍSTICA DE LOS CRISTALES ..... 439
Sección 24.14 LÍQUIDOS ..... 443
PROBLEMAS GENERALES ..... 444

# PARA EL ESTUDIANTE

El propósito de este manual de soluciones es ayudarle a aprender Fisicoquímica. Este propósito no se conseguirá si utiliza este manual para evitar su propio trabajo personal. No puede aprender a tocar la guitarra sólo leyendo libros titulados "Cómo tocar la guitarra", u observando a otras personas tocar una guitarra. Por el contrario, es mejor utilizar su tiempo practicando realmente con la guitarra. Igualmente, no aprenderá a resolver problemas de Fisicoquímica leyendo únicamente las soluciones de este manual. Al contrario, es mejor utilizar la mayoría de su tiempo en trabajar los problemas.

No mire la solución a un problema hasta que haya realizado un esfuerzo sustancial para trabajar el problema por sí mismo. Cuando se trabaja un problema, se aprende mucho más que cuando sólo se lee la solución. Puede aprender mucho trabajando un problema, aún cuando no lo resuelva. El verdadero aprendizaje requiere una participación activa por su parte. Después de que haya mirado la solución de un problema que no pudo resolver, cierre el manual de soluciones e intente nuevamente resolverlo por sí mismo.

Utilice este manual de soluciones como un incentivo para trabajar los problemas, no como una forma de evitar hacerlos.

*Ira N. Levine*
*INLevine@brooklyn.cuny.edu*

FUNDADA EN 1620 QUITO

# TERMODINÁMICA

# 1

## Sección 1.2 Termodinámica

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

**(a)** F. **(b)** V. **(c)** V. **(d)** F. **(e)** F; una mezcla de hielo y agua contiene una única sustancia.

**1.2** Diga cuáles de los siguientes sistemas son cerrados o abiertos, aislados o no aislados: (*a*) un sistema encerrado entre paredes rígidas, impermeables y térmicamente conductoras; (*b*) un ser humano; (*c*) el planeta Tierra.

**(a)** Cerrado, no aislado; **(b)** Abierto, no aislado; **(c)** Abierto, no aislado.

**1.3** ¿Cuántas fases hay en un sistema que consiste en (*a*) $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ y $CO_2(g)$; (*b*) tres trozos de AgBr sólido, un trozo de AgCl sólido y una solución acuosa saturada de estas sales.

**(a)** Tres; **(b)** Tres; AgBr sólido; AgCl sólido, y la solución.

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

Porque las diferencias de presión o composición entre los sistemas A y B no provocan cambios en las propiedades de A y B.

**1.5** La densidad del oro es 19,3 g/cm$^3$ a temperatura ambiente y 1 atm. (*a*) Exprese esta densidad en kg/m$^3$. (*b*) Si el oro se vende a 300 € la onza, ¿por cuánto se vendería un metro cúbico? Una onza = 480 granos; 1 grano = (1/7000) libra; una libra = 453,59 g.

**(a)**
$$19{,}3\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\frac{1\text{ kg}}{1000\text{ g}}\frac{(100\text{ cm})^3}{(1\text{ m})^3} = 19300\text{ kg/m}^3\text{ €}.$$

**(b)**
$$\frac{300\text{€}}{\text{onza}}\frac{1\text{ onza}}{480\text{ granos}}\frac{7000\text{ granos}}{1\text{ libra}}\frac{1\text{ libra}}{453{,}59\text{ g}} = 9{,}65\text{ €/g}$$

$m = \rho V = (19{,}3\text{ g/cm}^3)(10^6\text{ cm}^3) = 1{,}93 \times 10^7\text{ g}$

$(1{,}93 \times 10^7)(9{,}65\text{ €/g}) = 1{,}86\text{ €} \times 10^8\text{ €}.$

## Sección 1.4 El mol

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

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** V.

**1.7** Para el $O_2$, dé (*a*) el peso molecular; (*b*) la masa molecular; (*c*) la masa molecular relativa; (*d*) la masa molar.

**(a)** 32,0. **(b)** 32,0 uma **(c)** 32,0. (d) 32,0 g/mol.

**1.8** Una disolución de HCl en agua tiene el 12,0% en masa de HCl. Calcule las fracciones molares de HCl y $H_2O$ en esta disolución.

100 g de disolución contienen 12,0 g de HCl y 88,0 g de agua. $n_{HCl}$ = (12,0 g)(1 mol/36,46 g) = 0,329 mol; $n_{H_2O}$ = (88,0 g)(1 mol/18,015 g) = 4,88$_5$ mol. $x_{HCl}$ = 0,329/(0,329 + 4,88$_5$) = 0,0631; $x_{H_2O}$ = 1 − $x_{HCl}$ = 0,9369.

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

**(a)** $$\frac{12{,}0 \text{ g/mol}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ átomos/mol}} = 1{,}99 \times 10^{-23} \text{ g/átomo}$$

**(b)** $$\frac{18{,}0 \text{ g/mol}}{6{,}022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}} = 2{,}99 \times 10^{-23} \text{ g/molécula}$$

## Sección 1.5 Gases ideales

**1.10** ¿Verdadero o falso? (*a*) En la escala Celsius, el punto de ebullición del agua es ligeramente inferior a 100,00°C. (*b*) Multiplicar por dos la temperatura absoluta de un gas ideal a volumen y cantidad de gas constantes multiplicará por dos la presión. (*c*) El cociente $PV/mT$ es el mismo para todos los gases en el límite de presión cero. (*d*) El cociente $PV/nT$ es el mismo para todos los gases en el límite de presión cero. (*e*) Todos los gases ideales tienen la misma densidad a 25°C y 1 bar. (*f*) Todos los gases ideales tienen igual número de moléculas por unidad de volumen a 25°C y 10 bar de presión.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** V. **(e)** F. **(f)** V.

**1.11** Haga las siguientes conversiones: (*a*) 5,5 $m^3$ a $cm^3$; (*b*) 1,0 GPa a bar (donde 1 GPa ≡ $10^9$ Pa); (*c*) 1,0 GPa a atm; (*d*) 1,5 g/$cm^3$ a kg/$m^3$.

**(a)** (5,5 $m^3$)(100 cm)$^3$/(1 m)$^3$ = 5,5 × $10^6$ $cm^3$.

**(b)** (1,0 × $10^9$ Pa)(1 bar)/($10^5$ Pa) = 1,0 × $10^4$ bar.

**(c)** (1,0 × $10^9$ Pa)(1 atm)/(101325 Pa) = 0,99 × $10^4$ atm.

**(d)** $\dfrac{1{,}5\ \text{g}}{\text{cm}^3}\dfrac{1\ \text{kg}}{10^3\ \text{g}}\dfrac{10^6\ \text{cm}^3}{1\ \text{m}^3} = 1{,}5\times10^3\ \text{kg/m}^3.$

**1.12** En la Figura 1.2, si el nivel del mercurio en las ramas izquierda y derecha del manómetro es de 30,43 cm y 20,21 cm, respectivamente, sobre su parte inferior, y si la presión barométrica es de 754,6 torr, calcule la presión del sistema. Desprecie las correcciones de las lecturas del manómetro y el barómetro debidas a la temperatura.

La presión del sistema es menor que la presión barométrica en 304,3 torr − 202,1 torr = 102,2 torr. Por lo tanto, $P_{\text{sistema}}$ = 754,6 torr − 102,2 torr = 652,4 torr.

**1.13** (*a*) Un físico del siglo XVII construyó un barómetro con agua que salía por un agujero en el tejado de su casa, para que sus vecinos pudieran predecir el tiempo a partir de la altura del agua. Suponga que a 25°C un barómetro de mercurio marca 30,0 pulgadas. ¿Cuál sería la altura correspondiente de la columna en un barómetro de agua? Las densidades del mercurio y del agua a 25°C son 13,53 y 0,997 g/cm³, respectivamente. (*b*) ¿Qué presión en atmósferas corresponde a 30,0 pulgadas de un barómetro de mercurio a 25°C en un lugar donde $g$ = 978 cm/s²?

**(a)** $P = \rho_{\text{Hg}} g h_{\text{Hg}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} g h_{\text{H}_2\text{O}}$, entonces $\rho_{\text{Hg}} h_{\text{Hg}} = \rho_{\text{H}_2\text{O}} h_{\text{H}_2\text{O}}$.

$$h_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{(13{,}53\ \text{g/cm}^3)(30{,}0\ \text{pulgadas})}{0{,}997\ \text{g/cm}^3} = 407\ \text{pulgadas} = 33{,}9\ \text{pies}$$

donde se desprecia la presión de vapor del agua.

**(b)** Utilizando $P = \rho g h$ y Ecuación (2.8) obtenemos $P$ como (13,53 g/cm³)(978 cm/s²)

$$(30{,}0 \times 2{,}54\ \text{cm})\ \frac{1\ \text{atm}}{1013250\ \text{din/cm}^2} = 0{,}995\ \text{atm}.$$

**1.14** Deduzca la Ecuación (1.17) a partir de la Ecuación (1.18).

Para $m$ constante, $n$ es constante, de ahí que (1.18) sea $PV/T = nR$ = constante, que es (1.17).

**1.15** (*a*) ¿Cuál es la presión ejercida por 24,0 g de dióxido de carbono en un recipiente de 5,00 L a 0°C? (*b*) Una regla aproximada es que un mol de gas ocupa un pie cúbico a temperatura y presión ambiente (25°C y 1 atm). Calcule el porcentaje de error resultante de utilizar esta regla. Una pulgada = 2,54 cm.

**(a)** $n$ = (24,0 g)(1 mol/44,0 g) = 0,545 mol. $P = nRT/V$ =
(0,545 mol)(82,06 cm³-atm/mol-K)(273,1 K)/(5000 cm³) = 2,44 atm.

**(b)** $V = nRT/P$ = (1 mol)(82,06 cm³-atm/mol-K)(298 K)/(1 atm) = 24500 cm³.
Un pie³ = (12 pulgadas)³ = (12 × 2,54 cm)³ = 28300 cm³.
Porcentaje de error = [(28300 − 24500)/24500] × 100% = 16%

**1.16** Una muestra de 87 mg de un gas ideal a una presión de 0,600 bar duplica su volumen y triplica su temperatura absoluta. Calcule su presión final.

Usando $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$ da como resultado $P_2 = (V_1/V_2)(T_2/T_1)P_1 = (V_1/2V_1)(3T_1/T_1)P_1 = 1{,}5P_1$ = 1,5(0,600 bar) = 0,900 bar.

**1.17** Para cierto hidrocarburo gaseoso, 20,0 mg ejercen una presión de 24,7 torr en un recipiente de 500 $cm^3$ a 25°C. Calcule la masa molar y el peso molecular, e identifique el gas.

$P = nRT/V = mRT/MV$, así que $M = mRT/PV$ y

$$M = \frac{(0{,}0200\text{ g})(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298{,}1\text{ K})}{(24{,}7/760)\text{ atm }(500\text{ cm}^3)} = 30{,}1\text{ g/mol}$$

El único hidrocarburo con peso molecular 30 es $C_2H_6$.

**1.18** Calcule la densidad del $N_2$ a 20°C y 0,967 bar.

Para estos valores de $T$ y $P$, $N_2$ es un gas con un comportamiento casi ideal. De $PV = nRT = (m/M)RT$, obtenemos $m/V = PM/RT$, por lo que $\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{[(725/760)\text{ atm}](28{,}01\text{ g/mol})}{(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(293\text{ K})} = 0{,}00111\text{ g/cm}^3$ ya que 0,967 bar = 0,967(750 torr) = 725 torr.

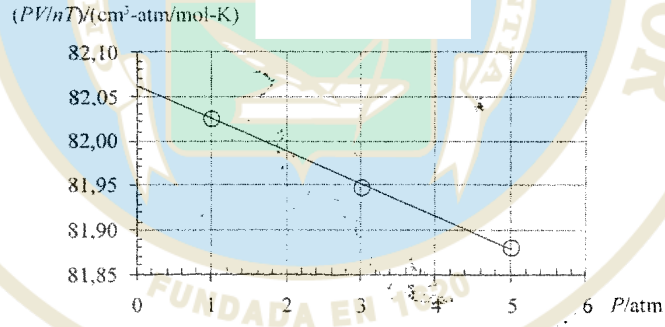
**1.19** Para 1,0000 mol de $N_2$ gaseoso a 0,00°C, se miden los siguientes volúmenes en función de la presión:

| $P$/atm | 1,0000 | 3,0000 | 5,0000 |
|---|---|---|---|
| $V$/$cm^3$ | 22405 | 7461,4 | 4473,1 |

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

| $PV/nT$ | 82,025 | 81,948 | 81,880 | $cm^3$-atm/mol-K |
|---|---|---|---|---|
| $P$ | 1,0000 | 3,0000 | 5,0000 | atm |

Al representar estos datos y extrapolar a $P = 0$, obtenemos $\lim_{P\to 0}(PV/nT) = 82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K}$. $P$/atm




**1.20** Se ha medido la densidad de una amina gaseosa a 0°C en función de la presión, obteniendo los valores:

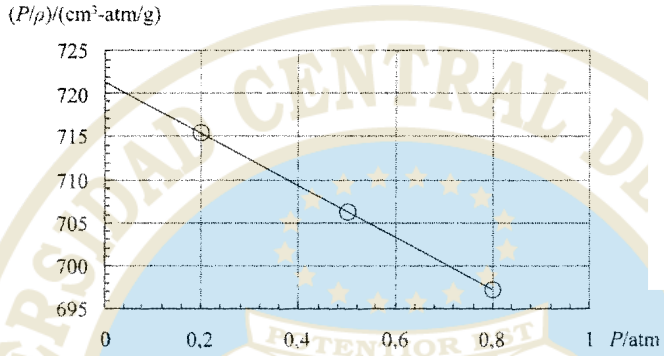
| $P$/atm | 0,2000 | 0,5000 | 0,8000 |
|---|---|---|---|
| $\rho$/(g/L) | 0,2796 | 0,7080 | 1,1476 |

Represente $P/\rho$ frente a $P$ y extrapole a $P = 0$ para obtener un valor exacto del peso molecular. Identifique el gas.

Los valores $P/\rho$ son 715,3, 706,2, y 697,1 $cm^3$ atm/g. La representación de $P/\rho$ vs. $P$ es una línea recta con una intersección en 721,4 $cm^3$ atm/g para $P$=0. Tenemos $PV = mRT/M$, de ahí que $M = RT/(P/\rho)$, y

$$M = \frac{(82{,}06\ cm^3\text{-atm/mol-K})(273{,}15\ K)}{721{,}4\ cm^3\ atm/g} = 31{,}07\ g/mol$$

La única amina con peso molecular 31 es $CH_3NH_2$.




**1.21** Después de colocar 1,60 moles de gas amoníaco en un recipiente de 1600 $cm^3$ a 25°C, éste se calienta hasta 500 K. A esta temperatura el amoníaco se descompone parcialmente en $N_2$ y $H_2$, y se mide una presión de 4,85 MPa. Calcule el número de moles de cada componente a 500 K.

Utilizando $n_{tot} = PV/RT$ resulta

$$n_{tot} = \frac{(4{,}85 \times 10^6\ Pa)[1600(10^{-2}\ m)^3]}{(8{,}314\ m^3\text{-Pa/mol-K})(500\ K)} = 1{,}867\ mol$$

La reacción es $2NH_3 = N_2 + 3H_2$. Deje que se formen $x$ moles de $N_2$. El número de moles de $NH_3$, $N_2$, y $H_2$ correspondientes son $1{,}60 - 2x$, $x$, y $3x$, respectivamente. Por lo que $n_{tot} = 1{,}60 - 2x + x + 3x = 1{,}867$, y $x = 0{,}13_3$. Luego $n(N_2) = 0{,}13_3$ mol, $n(H_2) = 0{,}40_0$ mol, $n(NH_3) = 1{,}33$ mol.

**1.22** Un estudiante intenta combinar la ley de Boyle y la de Charles como sigue: "Tenemos $PV = K_1$ y $V/T = K_2$. Dos igualdades multiplicadas miembro a miembro dan lugar a una igualdad; multiplicando una ecuación por la otra resulta $PV^2/T = K_1K_2$. El producto $K_1K_2$ de dos constantes es una constante, de forma que $PV^2/T$ es una constante para una cantidad fija de gas ideal". ¿Cuál es el error de este razonamiento?

La ley de Boyle y la ley de Charles se aplican en condiciones diferentes ($T$ y $m$ constantes vs. $P$ y $m$ constantes); estas dos ecuaciones no pueden combinarse.

**1.23** Demuestre que las ecuaciones $PV/T = C_1$ para $m$ constante y $V/m = C_2$ para $T$ y $P$ constantes conducen a $PV/mT =$ constante.

Considere los procesos $(P_1, V_1, T_1, m_1) \xrightarrow{a} (P_1, V_a, T_1, m_2) \xrightarrow{b} (P_2, V_2, T_2, m_2)$. Para el proceso ($a$), $P$ y $T$ son constantes, luego $V_1/m_1 = V_a/m_2$. Para el proceso ($b$), $m$ es constante, entonces $P_1V_a/T_1 = P_2V_2/T_2$. Sustituyendo por $V_a$ en esta última ecuación da como resultado $P_2V_2/T_2 = P_1V_1m_2/T_1m_1$ o $P_2V_2/m_2T_2 = P_1V_1/m_1T_1$.

**1.24** Cierta mezcla gaseosa se encuentra a 3450 kPa de presión y se compone de 20,0 g de $O_2$ y 30,0 g de $CO_2$. Calcule la presión parcial del $CO_2$.

$P_i = x_i P$. $n_{CO_2} = (30,0\text{ g})(1\text{ mol}/44.0\text{ g}) = 0,682$ mol. $n_{O_2} = 0,625$ mol.
$x_{CO_2} = 0,682/(0,682 + 0,625) = 0,522$. $P_{CO_2} = 0,522(3450\text{ kPa}) = 1800$ kPa.

**1.25** Un matraz de 1,00 L lleno de metano a una presión 10,0 kPa se conecta a un matraz de 3,00 L con hidrógeno a una presión de 20,0 kPa; ambos matraces están a la misma temperatura. (*a*) Después de que los gases se mezclen, ¿cuál es la presión total? (*b*) ¿Cuál es la fracción molar de cada componente en la mezcla?

**(a)** A temperatura constante, $P_2 = P_1V_1/V_2$ para cada gas. Por lo tanto,

$$P_{H_2} = \frac{(20,0\text{ kPa})(3,00\text{ L})}{4,00\text{ L}} \qquad P_{CH_4} = \frac{(10,0\text{ kPa})(1,00\text{ L})}{4,00\text{ L}}$$

$P_{H_2} = 15,0$ kPa $P_{CH_4} = 2,5$ kPa

$P_{tot} = 15,0\text{ kPa} + 2,5\text{ kPa} = 17,5$ kPa

**(b)** $P_i = n_iRT/V$ y $P_{tot} = n_{tot}RT/V$. De ahí que $P_i/P_{tot} = n_i/n_{tot} = x_i$. Obtenemos $x_{H_2} = 15,0\text{ kPa}/17,5\text{ kPa} = 0,857$ y $x_{CH_4} = 2,5\text{ kPa}/17,5\text{ kPa} = 0,143$.

**1.26** Un estudiante descompone $KClO_3$ y recoge 36,5 $cm^3$ de $O_2$ sobre agua a 23°C. El barómetro del laboratorio indica 751 torr. La presión de vapor del agua a 23°C es 21,1 torr. Calcule el volumen que ocuparía el oxígeno seco a 0°C y 1000 atm.

$P(O_2) = 751\text{ torr} - 21\text{ torr} = 730$ torr. La Ecuación $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$ da $V_2 =$

$V_1P_1T_2/P_2T_1$ y $V_2 = \dfrac{(36,5\text{ cm}^3)(730\text{ torr})(273\text{ K})}{(760\text{ torr})(296\text{ K})} = 32,3\text{ cm}^3$

**1.27** Dos matraces vacíos de igual volumen se conectan por medio de un tubo de volumen despreciable. Uno de los matraces se introduce en un baño de temperatura constante a 200 K y el otro en un baño a 300 K, y a continuación se inyecta en el sistema 1 mol de gas ideal. Calcule el número final de moles de gas en cada matraz.

Cuando se alcanza un estado de equilibrio, la presión en los dos matraces es igual. De $P_1 = P_2$, obtenemos $n_1RT_1/V_1 = n_2RT_2/V_2$. Puesto que $V_1 = V_2$, tenemos que $n_1T_1 = n_2T_2$. Por lo tanto, $n_1(200\text{ K}) = (1,00\text{ mol} - n_1)(300\text{K})$; calculando, obtenemos $n_1 = 0,60$ mol en el matraz de 200 K y $n_2 = 0,40$ mol en el matraz de 300 K.

**1.28** Una bomba difusora de aceite, ayudada por una bomba mecánica, puede producir fácilmente un "vacío" con una presión de $10^{-6}$ torr. Algunas bombas especiales pueden reducir $P$ hasta $10^{-11}$ torr. A 25°C, calcule el número de moléculas por $cm^3$ en un gas a (*a*) 1 atm; (*b*) $10^{-6}$ torr; (*c*) $10^{-11}$ torr.

Tenemos $PV = nRT = NRT/N_A$, luego $N/V = PN_A/RT$ y

$$\frac{N}{V} = \frac{(6,02 \times 10^{23}\text{ mol}^{-1})P}{(82,06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298\text{ K})} = 2,46 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}\,\frac{P}{\text{atm}}$$

**(a)** Para $P = 1$ atm, obtenemos $N/V = 2,5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$;

**(b)** para $P = (1/760)10^{-6}$ atm, obtenemos $N/V = 3{,}2 \times 10^{10}$ cm$^{-3}$;

**(c)** para $P = (1/760)10^{-11}$ atm, $N/V = 3{,}2 \times 10^{5}$ cm$^{-3}$.

**1.29** Cierta mezcla de He y Ne en un matraz de 356 cm$^3$ pesa 0,1480 g y se encuentra a 20°C y 748 torr. Calcule la masa y la fracción molar de He.

Sustituyendo en $PV = n_{tot}RT$ obtenemos $n_{tot} = 0{,}01456$ mol. Del mismo modo $m_{tot} = m_1 + m_2 = n_1M_1 + n_2M_2$ 0,1480 g = $n_{He}$(4,003 g/mol) + (0,01456 mol − $n_{He}$)(20,18 g/mol). $n_{He} = 0{,}00902$ mol, $n_{Ne} = 0{,}00554$ mol $x_{He} = 0{,}00902/0{,}01456 = 0{,}619$; $m_{He} = 0{,}0361$ g.

**1.30** El radio de la Tierra es $6{,}37 \times 10^6$ m. Calcule la masa de la atmósfera terrestre. (Desprecie la dependencia de $g$ con la altitud.)

La fuerza de la gravedad de la atmósfera en la superficie de la tierra es igual al peso $W$ de la atmósfera, entonces $P = W/A = mg/A$ y $m = AP/g = 4\pi r^2P/g$, donde $r$ es el radio de la tierra y $P = 1$ atm = 101325 N/m$^2$. Así que

$$m = \frac{4\pi(6{,}37 \times 10^6 \text{ m})^2(1{,}013 \times 10^5 \text{ N/m}^2)}{9{,}807 \text{ m/s}^2} = 5{,}3 \times 10^{18} \text{ kg}.$$

**1.31** (*a*) Si $10^5$ $P$/bar = 6,4; ¿cuánto vale $P$? (*b*) Si $10^{-2}$ $T$/K = 4,60, ¿cuánto vale $T$? (*c*) Si $P/(10^3 \text{ bar}) = 1{,}2$; ¿cuánto vale $P$? (*d*) Si $10^3$ (K/$T$) = 3,20; ¿cuánto vale $T$?

**(a)** La multiplicación de ambas partes de la ecuación por $10^{-5}$ bar da como resultado $P = 6{,}4 \times 10^{-5}$ bar.

**(b)** 460 K.

**(c)** $1{,}2 \times 10^3$ bar.

**(d)** 312 K.

**1.32** Cierta mezcla de $N_2$ y $O_2$ tiene una densidad 1,185 g/L a 25°C y 101,3 kPa. Calcule la fracción molar de $O_2$ en la mezcla. (*Sugerencia:* Los datos que se dan y los que se desconocen son propiedades intensivas, luego el problema se puede resolver considerando cualquier cantidad conveniente de mezcla.)

Considere un litro de gas. Este volumen tiene $m$ = 1,185 g = $m_{N_2} + m_{O_2}$. Obtenemos $n_{tot} = PV/RT$ = (1,000 atm)(1000 cm$^3$)/(82,06 cm$^3$ · atm/mol · K)(298,1 K) = 0,04087 mol. $n_{tot} = n_{N_2} + n_{O_2} = m_{N_2}/M_{N_2} + m_{O_2}/M_{O_2} = m_{N_2}/(28.01 \text{ g/mol}) + (1{,}185 \text{ g} - m_{N_2})/(32{,}00 \text{ g/mol}) =$ 0,0487 mol. Despejando, obtenemos $m_{N_2} = 0{,}862$ g; de ahí que $m_{O_2} = 0{,}323$ g. Entonces $n_{N_2} = 0{,}0308$ mol y $n_{O_2} = 0{,}0101$ mol; $x_{O_2} = 0{,}0101/0{,}0409 = 0{,}247$.

**1.33** Las fracciones molares de los principales componentes del aire seco a nivel del mar son $x_{N_2} = 0{,}78$; $x_{O_2} = 0{,}21$; $x_{Ar} = 0{,}0093$; $x_{CO_2} = 0{,}0003$. (*a*) Calcule la presión parcial de cada uno de estos gases en el aire seco a 1 atm y 20°C. (*b*) Calcule la masa de cada uno de estos gases en una habitación de 15 pies × 20 pies × 10 pies a 20°C, si el barómetro marca 740 torr y la humedad relativa del aire es cero. Además, calcule la densidad del aire en la habitación. ¿Qué tiene mayor masa, usted o el aire en la habitación de este problema?

**(a)** Considerando $P_i = x_i P$, obtenemos $P_{N_2} = 0{,}78(1{,}00\ \text{atm}) = 0{,}78\ \text{atm}$, $P_{O_2} = 0{,}21\ \text{atm}$, $P_{Ar} = 0{,}0093\ \text{atm}$, $P_{CO_2} = 0{,}0003\ \text{atm}$.

**(b)** $V = 3000\ \text{pies}^3$. 1 pie = 12 pulgadas = 12 × 2,54 cm = 30,48 cm.
$V = (3000\ \text{pie}^3)(30{,}48\ \text{cm})^3/\text{pies}^3 = 8{,}5 \times 10^7\ \text{cm}^3$.
$n_{tot} = PV/RT = [(740/760)\ \text{atm}](8{,}5 \times 10^7\ \text{cm}^3)/[(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(293\ \text{K})] = 3{,}4_1 \times 10^3\ \text{mol} =$
$x_{N_2} n_{tot} = 0{,}78(3{,}4_1 \times 10^3\ \text{mol}) = 2{,}6_8 \times 10^3\ \text{mol}$. $m_{N_2} = (2680\ \text{mol})(28{,}0\ \text{g/mol}) = 75\ \text{kg}$.
Igualmente, $m_{O_2} = 23\ \text{kg}$, $m_{Ar} = 1{,}3\ \text{kg}$, $m_{CO_2} = 4{,}5 \times 10^1\ \text{g}$.
Obtendremos $\rho = m_{tot}/V = (99{,}3\ \text{kg})/(8{,}5 \times 10^7\ \text{cm}^3) = 0{,}00117\ \text{g/cm}^3$.

## Sección 1.6. Cálculo diferencial

**1.34** En la Figura 1.15, señale todos los puntos en los que $df/dx$ es cero y las regiones de la curva en las que $df/dx$ es negativo.

$f'(x)$ es cero en los puntos donde $f$ tiene un mínimo local y/o donde $f$ tiene un máximo local. $f'(x)$ es negativo en la parte de la curva entre el máximo y el mínimo.

**1.35** Sea $y = x^2 + x - 1$. Calcule la pendiente de la curva de $y$ frente a $x$ en $x = 1$ dibujando la tangente a la curva en ese punto y determinando su pendiente. Compare el resultado con el valor exacto encontrado mediante el cálculo.

$dy/dx = 2x + 1$. Para $x = 1$, la pendiente es $2(1) + 1 = 3$.

**1.36** Calcule $df/dx$ de (*a*) $2x^3 e^{-3x}$; (*b*) $5e^{-3x^2}$; (*c*) $\ln 2x$; (*d*) $1/(1 - x)$; (*e*) $x/(x + 1)$; (*f*) $\ln(1 - e^{-2x})$; (*g*) $\text{sen}^2 3x$.

**(a)** $6x^2e^{-3x} - 6x^3e^{-3x}$; **(b)** $-30xe^{-3x^2}$; **(c)** $1/x$ (no $1/2x$); **(d)** $1/(1 - x)^2$; **(e)** $1/(x + 1) - x/(x + 1)^2 = 1/(x + 1)^2$; **(f)** $2e^{-2x}/(1 - e^{-2x})$; **(g)** 6 sen $3x$ cos $3x$.

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

**(a)** $y = 2/(1 - x)$ y $dy/dx = 2/(1 - x)^2$.

**(b)** $d(x^2e^{3x})/dx = 2xe^{3x} + 3x^2e^{3x}$; $d^2(x^2e^{3x})/dx^2 = 2e^{3x} + 6xe^{3x} + 6xe^{3x} + 9x^2e^{3x} = 2e^{3x} + 12xe^{3x} + 9x^2e^{3x}$.

**(c)** $dy = (10x - 3 - 2/x^2)\,dx$.

*Recuerde*: Intente resolver los problemas antes de consultar las soluciones.

**1.38** Utilice una calculadora para encontrar los límites: (*a*) $\lim_{x \to 0} x^x$ cuando $x > 0$; (*b*) $\lim_{x \to 0} (1 + x)^{1/x}$.

**(a)**

| $x$ | 0,1 | 0,01 | 0,001 | 0,0001 | 0,00001 |
|---|---|---|---|---|---|
| $x^x$ | 0,794 | 0,955 | 0,9931 | 0,9991 | 0,99988 |

Esto indica (pero no prueba) que el límite es 1.

**(b)**

| $x$ | $10^{-3}$ | $-10^{-3}$ | $10^{-4}$ | $-10^{-4}$ | $10^{-5}$ | $-10^{-5}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $(1+x)^{1/x}$ | 2,717 | 2,720 | 2,7181 | 2,7184 | 2,71827 | 2,71828 |

Esto sugiere que el límite es $e = 2{,}7182818...$

**1.39** (*a*) Estime la primera derivada de la función $y = e^{x^2}$ en $x = 2$ utilizando una calculadora para evaluar el cociente $\Delta y/\Delta x$ para $\Delta x = 0{,}1$; 0,01; 0,001; etc. Fíjese en la pérdida de cifras significativas en $\Delta y$ a medida que decrece $\Delta x$. Si tiene una calculadora programable, puede intentar hacer un programa para este problema. (*b*) Compare el resultado del apartado (*a*) con el exacto.

**(a)** Empleando una calculadora de 8 dígitos y de 11 dígitos internos, el resultado es el siguiente: $\Delta y/\Delta x = 277$; 223,4; 218,88; 218,44; 218,398; 218,393; 218,4 para $\Delta x = 10^{-1}$, $10^{-2}$, $10^{-3}$, $10^{-4}$, $10^{-5}$, $10^{-6}$, $10^{-7}$, respectivamente. La mejor estimación es 218,393.

**(b)** $dy/dx = 2xe^{x^2}$, y si $x = 2$, $dy/dx = 218{,}3926$. Un programa en BASIC para la parte (a) es

```
5 CX = 0,1                          50 PRINT "DELTAX=";CX;
10 FOR N = 1 TO 7                   " RATIO=";R
20 X = 2                            60 CX = CX/10
30 CY = EXP((X + CX)^2) – EXP(X^2)  70 NEXT N
40 R = CY/CX                        80 END
```

**1.40** Calcule $\partial/\partial y$ de: (*a*) sen $(axy)$; (*b*) cos $(by^2z)$; (*c*) $xe^{y/x}$; (*d*) tan $(3x + 1)$; (*e*) $(e^{-a/y} + 1)$; (*f*) $f(x)g(y)h(z)$.

**(a)** $ax \cos(axy)$; **(b)** $-2byz$ sen $(by^2z)$; **(c)** $-(x^2/y^2)e^{x/y}$; **(d)** 0; **(e)** $-ae^{-a/y}/y^2(e^{-a/y} + 1)^2$.

**1.41** Calcule $(\partial/\partial T)_{P,n}$ de: (*a*) $nRT/P$; (*b*) $P/nR\dot{T}^2$ (siendo $R$ una constante).

**(a)** $nR/P$; **(b)** $-2P/nRT^3$.

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

La Ecuación (1.30) da como resultado $dz = 2axy^3\,dx + 3ax^2y^2\,dy$.

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

La diferenciación parcial de $z = x^5/y^3$ proporciona

$$\frac{\partial z}{\partial x} = \frac{5x^4}{y^3}, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = \frac{20x^3}{y^3}, \quad \frac{\partial z}{\partial y} = -\frac{3x^5}{y^4}, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y^2} = \frac{12x^5}{y^5}$$

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y} = \frac{\partial}{\partial x}\left(-\frac{3x^5}{y^4}\right) = -\frac{15x^4}{y^4}, \quad \frac{\partial^2 z}{\partial y\,\partial x} = \frac{\partial}{\partial y}\frac{5x^4}{y^3} = -\frac{15x^4}{y^4} = \frac{\partial^2 z}{\partial x\,\partial y}$$

**1.44** (*a*) Para un gas ideal, utilice una ecuación como la (1.30) para demostrar que $dP = P(n^{-1}\,dn + T^{-1}\,dT - V^{-1}\,dV)$ (que puede escribirse también como $d \ln P = d \ln n + d \ln T - d \ln V$). (*b*) Suponga que 1,0000 mol de gas ideal a 300,00 K en un recipiente de 30,000 L incrementa su temperatura en 1,00 K y su volumen en 0,050 L. Utilice

el resultado de (*a*) para estimar el cambio en la presión, $\Delta P$. (*c*) Calcule $\Delta P$ exactamente para el cambio del caso (*b*) y compárelo con el estimado a partir de $dP$.

**(a)** $P$ es una función de $n$, $T$, y $V$, así que $dP = (\partial P/\partial n)_{T,V}dn + (\partial P/\partial T)_{V,n}dT + (\partial P/\partial V)_{T,n}dV$. La diferenciación parcial de $P = nRT/V$ da, $(\partial P/\partial n)_{T,V} = RT/V = P/n$ (donde se utilizó $PV = nRT$), $(\partial P/\partial T)_{V,n} = nR/V = P/T$, y $(\partial P/\partial V)_{T,n} = -nRT/V^2 = -P/V$. La sustitución por $dP$ en dicha ecuación da el resultado deseado. (Nótese que de $P = nRT/V$, se obtiene $\ln P = \ln n + \ln R + \ln T - \ln V$, seguido por $d \ln P = d \ln n + d \ln T - d \ln V$).

**(b)** Si aproximamos pequeños cambios por cambios infinitesimales, obtendremos $dn \approx \Delta n = 0$, $dt \approx \Delta T = 1{,}00$ K, $dV \approx \Delta V = 50$ cm$^3$. La presión original es $P = nRT/V = 0{,}8206$ atm. Luego $\Delta P \approx dP \approx (0{,}8206 \text{ atm})[0 + (1{,}00 \text{ K})/(300 \text{ K}) - (50 \text{ cm}^3)/(30000 \text{ cm}^3)] = 0{,}0013_7$ atm.

**(c)** La presión final exacta es (1,0000 mol)(82,06 cm$^3$-atm/mol-K) × (301,00 K)/(30050 cm$^3$) = $0{,}8219_7$ atm. La $\Delta P$ es exactamente $0{,}8219_7$ atm − 0,8206 atm = $0{,}0013_7$ atm.

## Sección I.7 Ecuaciones de estado

**1.45** Calcule el volumen molar de un gas ideal a 20,0°C y 1,000 bar.

1,000 bar = 750 torr = (750 torr)(1 atm/760 torr) = 0,987 atm. $V_m = V/n = (nRT/P)/n = RT/P$ = (82,06 cm$^3$-atm/mol-K)(293,1 K)/(0,987 atm) = $2{,}44 \times 10^4$ cm$^3$/mol.

**1.46** (*a*) Escriba la Ecuación de Van der Waals (1.39) usando el volumen molar en lugar de $V$ y $n$. (*b*) Si se utilizan bar, centímetros cúbicos, moles y grados Kelvin como unidades de $P$, $V$, $n$ y $T$, obtenga las unidades de $a$ y $b$ en la Ecuación de Van der Waals.

**(a)** Dividiendo por $n$ da como resultado $(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$.

**(b)** Las unidades de $b$ son las mismas que las de $V_m$, es decir, cm$^3$/mol. $P$ y $a/V_m^2$ tienen las mismas unidades, así que las unidades de $a$ son bar cm$^6$/mol$^2$.

**1.47** Para un líquido que se comporte de acuerdo a la Ecuación de estado (1.40), deduzca las expresiones de $\alpha$ y $\kappa$.

$\alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_P = (1/V_m)(c_2 + 2c_3T - c_5P)$, donde $V_m$ se obtiene de (1.40). $\kappa = -(1/V_m)(\partial V_m/\partial P)_T = -(1/V_m)(-c_4 - c_5T) = (c_4 + c_5T)/(c_1 + c_2T + c_3T^2 - c_4P - c_5PT)$.

**1.48** Para el $H_2O$ a 50°C y 1 atm, $\rho = 0{,}98804$ g/cm$^3$ y $\kappa = 4{,}4 \times 10^{-10}$ Pa$^{-1}$. (*a*) Calcule el volumen molar del agua a 50°C y 1 atm. (*b*) Calcule el volumen molar del agua a 50°C y 100 atm. Desprecie la dependencia de $\kappa$ con la presión.

**(a)** $\rho = m/V = (m/n)/(V/n) = M/V_m$, luego $V_m = M/\rho = (18{,}0153 \text{ g/mol})/(0{,}98804 \text{ g/cm}^3) =$ 18,233 cm$^3$/mol.

**(b)** $\kappa = -(1/V_m)(\partial V_m/\partial P)_T$ y $dV_m/V_m = -\kappa\, dP$, a $T$ constante. La integración proporciona $\ln (V_{m2}/V_{m1}) = -\kappa(P_2 - P_1)$, a $T$ constante. $\kappa = (4{,}4 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1})(101325 \text{ Pa/1 atm}) =$ $4{,}4_6 \times 10^{-5}$ atm$^{-1}$ y $\ln [V_{m2}/(18{,}233 \text{ cm}^3/\text{mol})] = -(4{,}4_6 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1})(100 \text{ atm} - 1 \text{ atm}) =$ −0,0044, luego $V_{m2}/(18{,}233 \text{ cm}^3/\text{mol}) = e^{-0.0044} = 0{,}9956$ y $V_{m2} = 18{,}15$ cm$^3$/mol.

**1.49** Para un gas ideal: (*a*) dibuje aproximadamente algunas isobaras en un diagrama de $V_m$–$T$; (*b*) dibuje aproximadamente algunas isocoras en un diagrama $P$–$T$.

**(a)** A $P$ constante, la Ecuación $PV_m = RT$ da $V_m = aT$, donde $a = R/P$ es una constante positiva. Las isobaras en un diagrama $V_m$ vs. $T$ son líneas rectas que comienzan en el origen y tienen pendientes positivas. (A medida que $P$ aumenta, la pendiente disminuye).

**(b)** Para $V_m$ constante, $PV_m = RT$ da $P = bT$, donde $b = R/V_m$ es constante. Las isocoras en un diagrama $P$ vs. $T$ son líneas rectas que comienzan en el origen y tienen pendientes positivas.

**1.50** Un gas hipotético obedece la Ecuación de estado $PV = nRT(1 + aP)$, donde $a$ es una constante. Para este gas: (*a*) demuestre que $\alpha = 1/T$ y $\kappa = 1/P(1 + aP)$; (*b*) compruebe que $\left(\partial P/\partial T\right)_\kappa = \alpha/\kappa$.

**(a)** La diferenciación parcial de $V = nRT(1 + aP)/P$ da como resultado $(\partial V/\partial T)_{P,n} = nR(1 + aP)/P$. La Ecuación de estado es $nR(1 + aP) = PV/T$, luego $(\partial V/\partial T)_{P,n} = V/T$. De ahí que $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_{P,n} = 1/T$. La diferenciación parcial de $V = nRT(1/P + a)$ da como resultado $(\partial V/\partial P)_{T,n} = -nRT/P^2 = -[PV/(1 + aP)]/P^2 = -V/P(1 + aP)$, donde se ha utilizado la ecuación de estado. Por lo tanto, $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T = 1/P(1 + aP)$.

**(b)** Al resolver la ecuación de estado para $P$, obtenemos $P = nRT/(V - anRT)$; la diferenciación parcial sería $(\partial P/\partial T)_V = nR/(V - anRT) + an^2R^2T/(V - anRT)^2 = P/T + aP^2/T$, donde se ha utilizado $P = nRT/(V - anRT)$. De (*a*), obtenemos $\alpha/\kappa = P(1 + aP)/T = P/T + aP^2/T$, que coincide con la Ecuación (1.45).

**1.51** Utilice los siguientes valores de la densidad del agua en función de $T$ y $P$ para estimar $\alpha$, $\kappa$, y $\left(\partial P/\partial T\right)_{V_m}$ del agua a 25°C y 1 atm: 0,997044 g/cm³ a 25°C y 1 atm; 0,996783 g/cm³ a 26°C y 1 atm; 0,997092 g/cm³ a 25°C y 2 atm.

Para pequeños $\Delta T$, tenemos $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \approx \frac{1}{V}\left(\frac{\Delta V}{\Delta T}\right)_P$

Puesto que $\alpha$ es una propiedad intensiva, consideraremos cualquier cantidad de agua. Para 1 g, la Ecuación $V = m/\rho$ da como resultado $V = 1{,}002965$ cm³ a 25°C, 1 atm y $V = 1{,}003227$ cm³ a 26°C, 1 atm. A partir de estos datos

$$\alpha \approx \frac{1}{1{,}003\ \text{cm}^3}\ \frac{1{,}003227\ \text{cm}^3 - 1{,}002965\ \text{cm}^3}{26\ \text{C} - 25\ \text{C}} = 0{,}00026\ \text{K}^{-1}$$

Igualmente, $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T \approx -(1/V)(\Delta V/\Delta P)_T$. A 25°C y 2 atm, obteniendo que $V = 1{,}002916$ cm³ para 1 g de agua

$$\text{De ahí que } \kappa \approx -\frac{1}{1{,}003\ \text{cm}^3}\ \frac{1{,}002916\ \text{cm}^3 - 1{,}002965\ \text{cm}^3}{2\ \text{atm} - 1\ \text{atm}} = 4{,}9 \times 10^{-5}\ \text{atm}^{-1}$$

$$\text{La Ecuación (1.45) sería } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{\alpha}{\kappa} \approx \frac{2{,}6 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}}{4{,}9 \times 10^{-5}\ \text{atm}^{-1}} = 5{,}3\ \text{atm/K}$$

**1.52** Para el $H_2O(l)$ a 50°C y 1 atm, $\alpha = 4{,}576 \times 10^{-4}$ K$^{-1}$, $\kappa = 44{,}17 \times 10^{-6}$ bar$^{-1}$, y $V_m = 18{,}2334$ cm$^3$/mol. (*a*) $V_{m,H_2O}$ a 52°C y 1 atm, comparándolo con el valor experimental, 18,2504 cm$^3$/mol. Desprecie la dependenc con la temperatura. (*b*) Estime $V_{m,H_2O}$ a 50°C y 200 bar, comparándolo con el valor experimental, 18,078 cm

**(a)** $\alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_p$; $dV_m/V_m = \alpha\, dT$; $\int_1^2 V_m^{-1}\, dV_m = \int_1^2 \alpha\, dT$; $\ln(V_{m2}/V_{m1}) = \alpha(T_2 - T_1)$, a $P$ consta donde se desprecia la dependencia en $T$ de α en un pequeño rango de $T$. $\ln(V_{m2}/18{,}2334\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}) = (4{,}576 \times 10^{-4}/\text{K})(2{,}00\ \text{K})$. $\ln(V_{m2}/\text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}) = \ln 18{,}2334 + 0{,}0009152$ y $V_{m2} = 18{,}2501$ cm$^3$/mol.

**(b)** $\kappa = -(1/V_m)(\partial V_m/\partial P)_T$; $dV_m/V_m = -\kappa\, dP$; $\ln(V_{m2}/V_{m1}) = -\kappa\,(P_2 - P_1)$, a $T$ constante, donde se desprecia la dependencia en $P$ de κ. $\ln(V_{m2}/18{,}2334\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}) = -(44{,}17 \times 10^{-6}\ \text{bar}^{-1})(199\ \text{bar})$, $V_{m2} = 18{,}074$ cm$^3$/mol.

**1.53** A partir de la Figura 1.14, mediante el trazado de líneas tangentes y midiendo sus pendientes, estime pa agua: (*a*) α a 100°C y 500 bar; (*b*) κ a 300°C y 2000 bar.

**(a)** Al trazar la tangente a la curva $V_m$ vs. $T$, a 500-bar y 100°C, observamos que la pendiente es (2 cm$^3$/mol − 17 cm$^3$/mol)/(300°C − 0°C) = 0,013 cm$^3$/mol-K = $(\partial V_m/\partial T)_p$ para estas $T$ y $P$. La figu nos da $V_m = 18{,}2$ cm$^3$/mol a 500 bar y 100°C, entonces $\alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_p$ = (0,013 cm$^3$/mol-K)/(18,2 cm$^3$/mol) = 0,0007 K$^{-1}$.

**(b)** Al trazar la tangente a la curva $V_m$-vs.-$P$ para 300°C y 2000 bar, observamos que la pendiente e −0,0011 cm$^3$/mol-bar. La figura nos da $V_m = 20{,}5$ cm$^3$/mol para estas $T$ y $P$, entonces $\kappa = -(1/V_m)(\partial V_m/\partial P)_T = (0{,}0011\ \text{cm}^3/\text{mol-bar})/(20{,}5\ \text{cm}^3/\text{mol}) = 5 \times 10^{-5}\ \text{bar}^{-1}$.

**1.54** Para el $H_2O$ a 17°C y 1 atm, $\alpha = 1{,}7 \times 10^{-4}$ K$^{-1}$ y $\kappa = 4{,}7 \times 10^{-5}$ atm$^{-1}$. Un recipiente rígido y cerrado e completamente lleno con agua líquida a 14°C y 1 atm. Si la temperatura aumenta hasta 20°C, estime la presi dentro del recipiente. Desprecie las variaciones de α y κ con la temperatura y la presión.

La Ecuación (1.45) da como resultado $\alpha/\kappa = (\partial P/\partial T)_V \approx (\Delta P/\Delta T)_V$, por lo que

$$\Delta P \approx \frac{\alpha}{\kappa}\,\Delta T = \frac{1{,}7 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1}}{4{,}7 \times 10^{-5}\ \text{atm}^{-1}}(6\ \text{K}) = 22\ \text{atm};\quad P \approx 23\ \text{atm}$$

**1.55** Dé una interpretación molecular de los siguientes hechos. (*a*) Para sólidos y líquidos, κ suele disminuir cuan aumenta con la presión; (*b*) para sólidos y líquidos, $(\partial\kappa/\partial T)_p$ suele ser positiva.

**(a)** A medida que $P$ aumenta, las moléculas se ven forzadas a estar más juntas; la disminución del espacio vacío entre las moléculas dificulta la compresión de la sustancia, por lo que κ disminuye

**(b)** La mayor parte de las sustancias se expanden a medida que $T$ aumenta. El aumento del espacio entre las moléculas facilita la compresión de la sustancia, por lo que κ aumenta.

**1.56** Estime el aumento de presión necesario para disminuir isotérmamente en 1% el volumen a 1 atm de: (*a*) sólido típico con $k = 5 \times 10^{-6}$ atm$^{-1}$; (*b*) un líquido típico con $k = 1 \times 10^{-4}$ atm$^{-1}$.

**(a)** $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T \approx -(1/V)(\Delta V/\Delta P)_T$ y $\Delta P \approx -\Delta V/V\kappa$ en $T$ constante. Para una disminución del volumen del 1%, $\Delta V = -0{,}01V$ y obtenemos $\Delta P \approx 0{,}01V/V\kappa = 0{,}01/\kappa = 0{,}01/(5 \times 10^{-6}\ \text{atm}^{-1}) =$ 2000 atm.

**(b)** $\Delta P \approx 0{,}01/\kappa = 0{,}01/(1 \times 10^{-4}\ \text{atm}^{-1}) = 100$ atm.

## Sección 1.8. Cálculo integral

**1.57** (*a*) Evalúe $\sum_{J=0}^{4}(2J+1)$. (*b*) Escriba la expresión $x_1V_1 + x_2V_2 + \cdots + x_5V_5$ utilizando la notación de sumatorio. (*c*) Escriba los términos individuales del doble sumatorio $\sum_{i=1}^{2}\sum_{j=4}^{6} b_{ij}$.

**(a)** $\sum_{J=0}^{4}(2J+1) = (0+1) + (2+1) + (4+1) + (6+1) + (8+1) = 25.$

**(b)** $\sum_{i=1}^{5} x_i V_i$.

**(c)** $\sum_{i=1}^{2}(b_{i4} + b_{i5} + b_{i6}) = b_{14} + b_{15} + b_{16} + b_{24} + b_{25} + b_{26}$.

**1.58** Demuestre las igualdades entre sumatorios de las expresiones (1.50) y (1.51). (*Sugerencia*: Escriba los términos individuales de los sumatorios).

$\sum_{i=1}^{n} ca_i = ca_1 + ca_2 + \cdots + ca_n = c(a_1 + a_2 + \cdots + a_n) = c\sum_{i=1}^{n} a_i$. C.Q.D.

$\sum_{i=1}^{n}(a_i + b_i) = (a_1 + b_1) + (a_2 + b_2) + \cdots + (a_n + b_n) = a_1 + a_2 + \cdots + a_n + b_1 + b_2 + \cdots + b_n = \sum_{i=1}^{n} a_i + \sum_{i=1}^{n} b_i$. C.Q.D.

La parte izquierda de (1.51) es $\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{m} a_i b_j = \sum_{i=1}^{n}(a_i b_1 + a_i b_2 + \cdots + a_i b_m) = \sum_{i=1}^{n} a_i(b_1 + b_2 + \cdots + b_m) = (\sum_{i=1}^{n} a_i)(b_1 + b_2 + \cdots + b_m) = \sum_{i=1}^{n} a_i \sum_{j=1}^{m} b_j$, que es la parte derecha de (1.51).

**1.59** Evalúe las integrales: (*a*) $\int_{3}^{-2}(2V + 5V^2)\,dV$; (*b*) $\int_{2}^{4} V^{-1}dV$; (*c*) $\int_{1}^{\infty} V^{-3}dV$; (*d*) $\int_{0}^{\pi/2} x^2 \cos x^3 dx$.

**(a)** $\int_{3}^{-2}(2V + 5V^2)\,dV = (V^2 + 5V^3/3)\Big|_{3}^{-2} = (4 - 40/3) - (9 + 45) = -190/3.$

**(b)** $\int_{2}^{4} V^{-1}\,dV = \ln V\Big|_{2}^{4} = \ln 4 - \ln 2 = \ln 2 = 0{,}693.$

**(c)** $\int_{1}^{\infty} V^{-3}\,dV = -\tfrac{1}{2}V^{-2}\Big|_{1}^{\infty} = 0 - (-\tfrac{1}{2}) = \tfrac{1}{2}.$

**(d)** Si $z = x^3$. Luego $dz = 3x^2\,dx$ y $\int_{0}^{\pi/2} x^2 \cos x^3\,dx = (1/3)\int_{0}^{\pi^3/8} \cos z\,dz = (1/3)\,\text{sen}\,z\Big|_{0}^{\pi^3/8} = (1/3)[\text{sen}(\pi^3/8) - 0] = -0{,}2233.$

**1.60** Calcule (*a*) $\int \text{sen}\,ax\,dx$; (*b*) $\int_{0}^{\pi} \text{sen}\,ax\,dx$; (*c*) $(d/da)\int_{0}^{\pi} \text{sen}\,ax\,dx$; (*d*) $\int (a/T^2)\,dT$.

**(a)** $-a^{-1}\cos ax + C.$

**(b)** $-a^{-1}\cos ax\Big|_{0}^{\pi} = (1 - \cos a\pi)/a.$

**(c)** La diferenciación de la respuesta (*b*) da $-a^{-2} + a^{-2}\cos a\pi + a^{-1}\pi\,\text{sen}\,a\pi$.

**(d)** $-a/T + C.$

**1.61** Determine si cada una de las expresiones siguientes es un número o una función de $x$: (*a*) $\int e^{x^2}dx$; (*b*) $\int_{1}^{2} e^{x^2}dx$; (*c*) $\sum_{i=1}^{205} e^{x^2}$.

**(a)** Función; **(b)** número; **(c)** número.

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

En (*b*) y (*c*).

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

**(a)** $x^4/2 + 3e^{5x}/5 + C$; **(b)** $24x^7$.

**1.64** (*a*) Utilice una calculadora programable o un ordenador para obtener aproximaciones a la integral $\int_2^3 x^2 dx$ evaluando la suma (1.58) para intervalos $\Delta x = 0{,}1$; 0,01 y 0,001; tome los valores $x_i$ en el límite izquierdo de cada subintervalo. Compare sus resultados con el valor exacto. (*b*) Utilice (1.58) con $\Delta x = 0{,}01$ para obtener un valor aproximado de $\int_0^1 e^{-x^2} dx$.

**(a)** $\int_2^3 x^2 dx \approx \sum_{i=1}^{n} \Delta x_i^2\, \Delta x$. Tomando $\Delta x = 0{,}1$ y considerando $x_i$ en el límite izquierdo de cada subintervalo, $\sum_{i=1}^{n} x_i^2\, \Delta x = 0{,}1[2^2 + (2{,}1)^2 + (2{,}2)^2 + \cdots + (2{,}9)^2] = 6{,}085$. Tomando $\Delta x = 0{,}01$, obtendremos 6,30835. Si $\Delta x = 0{,}001$, entonces obtenemos 6,33083. El valor exacto es $(x^3/3)\Big|_2^3 = 27/3 - 8/3 = 6{,}33333...$

**(b)** $\int_0^1 e^{-x^2}\, dx \approx 0{,}01\,[e^{-0^2} + e^{-(0{,}01)^2} + e^{-(0{,}02)^2} + \cdots + e^{-(0{,}99)^2}] = 0{,}74998$. El programa en BASIC para la parte (a) es

```
10 N = 10                          45 X = X + DX
15 FOR J = 1 TO 3                  50 NEXT I
20 X = 2                           55 PRINT "DELTAX="; DX: "SUM="; S
25 DX = 1/N                        60 N = 10*N
30 S = 0                           65 NEXT J
35 FOR I = 1 TO N                  70 END
40 S = S + X*X*DX
```

**1.65** (*a*) Calcule $\log_{10}(4{,}2 \times 10^{1750})$. (*b*) Calcule $\ln(6{,}0 \times 10^{-200})$. (*c*) Si $\log_{10} y = -138{,}265$, calcule $y$. (*d*) Si $\ln z = 260{,}433$, calcule $z$.

**(a)** $\log(4{,}2 \times 10^{1750}) = \log 4{,}2 + \log 10^{1750} = 0{,}62 + 1750 = 1750{,}62$.

**(b)** $\ln(6{,}0 \times 10^{-200}) = 2{,}3026 \log(6{,}0 \times 10^{-200}) = 2{,}3026 \log 6{,}0 + 2{,}3026 \log 10^{-200} = 1{,}79 - 460{,}52 = -458{,}73$.

**(c)** $\log y = -138{,}265$; $y = 10^{-138{,}265} = 10^{-0{,}265} 10^{-138} = 0{,}543 \times 10^{-138}$.

**(d)** $\ln z = 260{,}433 = 2{,}3026 \log z$; $\log z = 113{,}10$; $z = 10^{0{,}10} 10^{113} = 1{,}2_6 \times 10^{113}$.

**1.66** Calcule (*a*) $\log_2 32$; (*b*) $\log_{43} 1$; (*c*) $\log_{26} 8$.

**(a)** 5, ya que $2^5 = 32$.

**(b)** 0.

**(c)** $26^x = 8$; $\log_{10} 8 = \log_{10}(26)^x = x \log_{10} 26$; $x = \log_{10} 8 / \log_{10} 26 = 0{,}90309/1{,}41497 = 0{,}6382$.

## Problemas generales

67 Clasifique cada una de las siguientes propiedades como intensiva o extensiva: (*a*) temperatura; (*b*) masa; (*c*) densidad; (*d*) intensidad de campo eléctrico; (*e*) $\alpha$; (*f*) fracción molar de un componente.

**(a)** Intensiva; **(b)** extensiva; **(c)** intensiva; **(d)** intensiva; **(e)** intensiva; **(f)** intensiva.

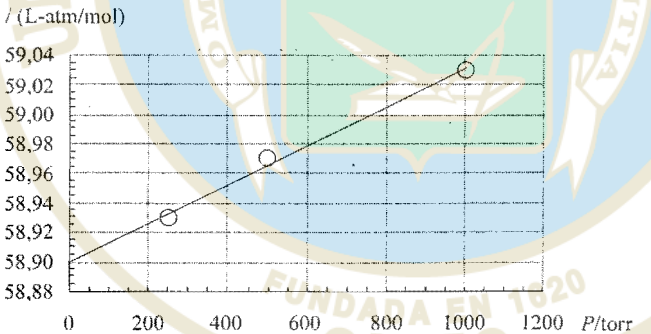
68 Para el $O_2$ gaseoso en equilibrio térmico con azufre en ebullición se han medido los siguientes valores de $PV_m$ frente a $P$:

| $P$/torr | 1000 | 500 | 250 |
|---|---|---|---|
| $PV_m$/(L atm mol$^{-1}$) | 59,03 | 58,97 | 58,93 |

(Como $P$ tiene unidades de presión, $P$/torr es adimensional). A partir de la representación de estos datos, calcule el punto de ebullición del azufre.

Observamos que la representación de $PV_m$ vs. $P$ es aproximadamente lineal con una intersección $PV_m$ = 58,90 L atm/mol en $P$ = 0. La ley de gas ideal $PV_m = RT$ se aplica a $O_2$ en el límite de presión cero, entonces

$$T = \lim_{P\to 0} \frac{PV_m}{R} = \frac{58900\ \text{cm}^3\text{-atm/mol}}{82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K}} = 717{,}8\ \text{K}$$




69 ¿Verdadero o falso? (*a*) Todo sistema aislado es cerrado. (*b*) Todo sistema cerrado está aislado. (*c*) Para una cantidad fija de un gas ideal, el producto $PV$ permanece constante durante cualquier proceso. (*d*) La presión de una mezcla de gases no ideales es igual a la suma de las presiones parciales definidas como $P_i \equiv x_i P$. (*e*) $dy/dx$ es igual a $\Delta y/\Delta x$ para cualquier función $y$. (*f*) $dy/dx$ es igual a $\Delta y/\Delta x$ sólo para las funciones que varían linealmente con $x$, según $y = mx + b$. (*g*) $\ln(b/a) = -\ln(a/b)$. (*h*) Si $\ln x$ es negativo, entonces $x$ se encuentra entre 0 y 1. (*i*) Las isotermas de un gas ideal más alejadas de los ejes en una representación $P$ frente a $V$ corresponden a temperaturas más elevadas. (*j*) $\sum_{i=1}^{n} a_i b_i = \sum_{i=1}^{n} a_i \sum_{i=1}^{n} b_i$.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** F. **(d)** V. **(e)** F. **(f)** V. **(g)** V. **(h)** V. **(i)** V. **(j)** F.

# PRIMERA LEY DE LA TERMODINÁMICA

# 2

## Sección 2.1 Mecánica clásica

**2.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) La energía cinética de un sistema de varias partículas es igual a la suma de la energía cinética de cada partícula individual. (*b*) La energía potencial de un sistema de partículas interactuantes es igual a la suma de las energías de las partículas individuales.

**(a)** V. **(b)** F.

**2.2** Exprese en unidades del SI (*a*) energía; (*b*) trabajo; (*c*) volumen; (*d*) fuerza; (*e*) velocidad; (*f*) masa.

**(a)** J; **(b)** J; **(c)** $m^3$; **(d)** N; **(e)** m/s; **(f)** kg.

**2.3** Exprese las siguientes unidades como combinaciones de metros, kilogramos y segundos: (*a*) julio; (*b*) pascal; (*c*) litro; (*d*) newton; (*e*) vatio.

**(a)** $1\ \text{J} = 1\ \text{N m} = 1\ \text{kg m s}^{-2}\ \text{m} = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-2}$.

**(b)** $1\ \text{Pa} = 1\ \text{N/m}^2 = 1\ \text{kg m s}^{-2}\ \text{m}^{-2} = 1\ \text{kg m}^{-1}\ \text{s}^{-2}$.

**(c)** $1\ \text{L} = 10^3\ \text{cm}^3 = 10^3\ (10^{-2}\ \text{m})^3 = 10^{-3}\ \text{m}^3$.

**(d)** $1\ \text{N} = 1\ \text{kg m s}^{-2}$.

**(e)** $1\ \text{W} = 1\ \text{J/s} = 1\ \text{kg m}^2\ \text{s}^{-3}$.

**2.4** Una manzana de masa 155 g cae de un árbol y es atrapada en el aire por un niño. Si la manzana cae a una distancia de 10,0 m, calcule: (*a*) el trabajo realizado sobre la manzana por el campo gravitatorio de la Tierra; (*b*) la energía cinética de la manzana en el momento anterior a ser atrapada; (*c*) la velocidad de la manzana en el momento anterior a ser atrapada.

**(a)** $w = \int_1^2 F\,dx = \int_1^2 mg\,dx = mg\,\Delta x = (0{,}155\ \text{kg})\ (9{,}81\ \text{m/s}^2)(10{,}0\ \text{m}) \quad 15{,}2\ \text{J}$.

**(b)** $w = \Delta K = K_2 - K_1 = K_2 = 15{,}2\ \text{J}$.

**(c)** $\frac{1}{2}mv^2 = K$ y $v = (2K/m)^{1/2} = [2(15{,}2\ \text{J})/(0{,}155\ \text{kg})]^{1/2} = 14{,}0\ \text{m/s}$, ya que $1\ \text{J} = 1\ \text{kg m}^2/\text{s}^2$.

**2.5** Se tritura una manzana de masa 102 g y el puré de manzana resultante se extiende uniformemente sobre un área de 1,00 $m^2$ en la superficie de la Tierra. ¿Cuál es la presión ejercida por el puré de manzana?

$P = F/A = mg/A = (0{,}102\ \text{kg})(9{,}81\ \text{m/s}^2)/(1{,}00\ \text{m}^2) = 1{,}00\ \text{N/m}^2 = 1{,}00\ \text{Pa}$.

## Sección 2.2 Trabajo *P-V*

**2.6** ¿Verdadero o falso? (*a*) El trabajo *P-V* en un proceso mecánico reversible en un sistema cerrado es siempre igual a $-P\Delta V$. (*b*) El símbolo $w$ en este libro significa trabajo realizado por el entorno sobre el sistema. (*c*) El trabajo infinitesimal *P-V* en un proceso mecánico reversible de un sistema cerrado es siempre igual a $-PdV$. (*d*) El valor del trabajo $w$ en un proceso reversible en un sistema cerrado puede ser calculado conociendo el estado inicial y el estado final del sistema. (*e*) El valor de la integral $\int_1^2 PdV$ es fijado un vez que se conocen los estados inicial y final (1 y 2) y la Ecuación de estado $P = P(T,V)$. (*f*) La Ecuación $w_{rev} = -\int_1^2 PdV$ es aplicable solamente en un proceso a presión constante. (*g*) $\int_1^2 PdV = \int_1^2 nRdT$ para todo proceso reversible de un gas ideal.

**(a)** F. **(b)** V. **(c)** V. **(d)** F. **(e)** F. **(f)** F. **(g)** F.

**2.7** Si $P_1 = 175$ torr, $V_1 = 2{,}00$ litros, $P_2 = 122$ torr y $V_2 = 5{,}00$ litros, calcule $w_{rev}$ para el proceso (*b*) de la Figura 2.3: (*a*) hallando el área bajo la curva; (*b*) usando $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$.

**(a)** área = longitud × altura = $(V_2 - V_1)P_1 = (5000 - 2000)\text{cm}^3(0{,}230\ \text{atm}) = 690\ \text{cm}^3\ \text{atm}$.
$w_{rev} = -\text{área} = -(690\ \text{cm}^3\ \text{atm})(8{,}314\ \text{J}/82{,}06\ \text{cm}^3\ \text{atm}) = -69{,}9\ \text{J}$.

**(b)** $w_{rev} = -\int_1^2 P_1\,dV = -P_1(V_2 - V_1)$ = etc.

**2.8** Se calienta lentamente un gas no ideal y se expande reversiblemente a la presión constante de 275 torr, desde un volumen de 385 $cm^3$ hasta 875 $cm^3$. Calcule $w$ en julios.

$w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV = -P(V_2 - V_1) = -(275/760)\ \text{atm} \times (875 - 385)\ \text{cm}^3$

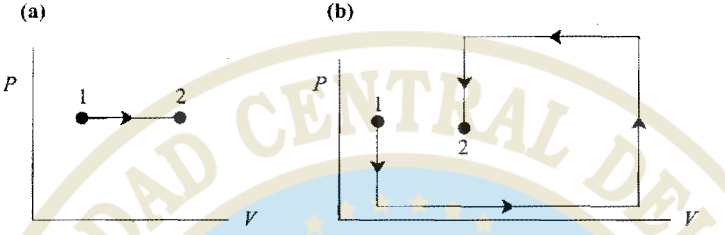
$-177\ \text{cm}^3\ \text{atm}\ (8{,}314\ \text{J}/82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm}) = -18{,}0\ \text{J}$.

**2.9** Usando los valores de $P_1$, $V_1$, $P_2$ y $V_2$ del Ejemplo 2.2, calcule $w$ para un proceso reversible que vaya del estado 1 al estado 2 de la Figura 2.3 a través de una línea recta: (*a*) calculando el área bajo la curva; (*b*) usando $w_{rev} = -\int_1^2 P\,dV$. [*Sugerencia:* La ecuación de la recta que pasa por los puntos $x_1, y_1$ y $x_2, y_2$ es $(y - y_1)/(x - x_1) = (y_2 - y_1)/(x_2 - x_1)$].

**(a)** El área bajo la curva es la suma de las áreas de un rectángulo y un triángulo rectángulo. El área del rectángulo es $(V_2 - V_1)P_2 = (2000 - 500)\text{cm}^3(1{,}00\ \text{atm}) = 1500\ \text{cm}^3\ \text{atm}$.
El área del triángulo es ½(base)(altura) = $\frac{1}{2}(V_2 - V_1)(P_1 - P_2) =$
$\frac{1}{2}(2000 - 500)\text{cm}^3(3{,}00 - 1{,}00)\text{atm} = 1500\ \text{cm}^3\ \text{atm}$.
Por lo tanto $w_{rev} = -3000\ \text{cm}^3\ \text{atm}\ (8{,}314\ \text{J}/82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm}) = -304\ \text{J}$.

**(b)** La sustitución de $y$ y $x$ por $P$ y $V$ en la ecuación de la recta da:
$(P - P_1)/(V - V_1) = (P_2 - P_1)/(V_2 - V_1)$.
$w = -\int_1^2 P\,dV = -\int_{V_1}^{V_2} \{P_1 + [(P_2 - P_1)/(V_2 - V_1)](V - V_1)\}\,dV =$
$-P_1(V_2 - V_1) - [(P_2 - P_1)/(V_2 - V_1)][(\frac{1}{2}V_2^2 - V_1V_2) - (\frac{1}{2}V_1^2 - V_1^2)] =$
$-P_1(V_2 - V_1) + \frac{1}{2}(P_1 - P_2)(V_2 - V_1) =$ como en (*a*).

**2.10** En la Sección 2.2 se afirma que, en un cambio de estado dado, $w_{rev}$ puede tomar cualquier valor positivo o negativo. Considere un cambio de estado para el cual $P_2 = P_1$ y $V_2 > V_1$. Para este cambio de estado, use un diagrama $P$-$V$ y: (*a*) represente un proceso con $w_{rev} < 0$; (*b*) represente un proceso con $w_{rev} > 0$. Recuerde que ni $P$ ni $V$ pueden ser negativos.




## Sección 2.3 Calor

**2.11** Los calores específicos se pueden medir con un *calorímetro de gota*, un goteo de la muestra calentada cae dentro del calorímetro y se mide la temperatura final. Cuando se añaden 45,0 g de cierto metal a 70,0°C a 24,0 g de agua a 10,0°C (con $c_p$ = 1,00 cal/g°C) en un recipiente aislado, la temperatura final es de 20,0°C. (*a*) Calcule el calor específico del metal. (*b*) ¿Cuánto calor ha fluido del metal al agua? *Sugerencia*: en (*a*), estamos obteniendo el valor medio de $c_p$ sobre el intervalo de temperatura del experimento. Para determinar $c_p$ en función de $T$, se repite el experimento muchas veces, trabajando con el metal a distintas temperaturas iniciales.

Despreciando la dependencia del calor específico con $T$, igualamos el calor absorbido por el agua al calor cedido por el metal. El calor absorbido por el $H_2O$ es (24,0 g)(1,00 cal/g-°C)(10,0°C) = 240 cal. Por lo tanto 240 cal = (45,0 g)$c_{metal}$(70,0 – 20,0)°C y $c_{metal}$ = 0,107 cal/g-°C.

## Sección 2.4 Primera Ley de la Termodinámica

**2.12** ¿Verdadero o falso? (*a*) Para todo proceso, $\Delta E_{sist} = -\Delta E_{ent}$. (*b*) Para todo proceso cíclico, el estado final del sistema es el mismo que el estado inicial. (*c*) Para todo proceso cíclico, el estado final e inicial del entorno es el mismo. (*d*) Para un sistema cerrado en reposo sin campos presentes, la suma $q + w$ tiene el mismo valor para todos los procesos que van desde un cierto estado 1 a un cierto estado 2. (*e*) Sean dos sistemas A y B, cada uno de agua líquida pura a una presión de 1 bar y $T_A > T_B$, la energía interna del sistema A debe ser mayor que la del sistema B.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** V. **(e)** F.

**2.13** ¿En cuál de estos sistemas se conserva la energía para cualquier tipo de proceso: (*a*) un sistema cerrado; (*b*) un sistema abierto; (*c*) un sistema aislado; (*d*) un sistema encerrado entre paredes adiabáticas?

Sólo (*c*).

**2.14** Una caloría alimenticia = $10^3$ cal = 1 kcal. Un adulto típico ingiere 2200 kcal/día. (*a*) Muestre que un adulto consume energía aproximadamente a la misma velocidad que una bombilla de 100 W. (*b*) Calcule la energía metabólica total anual gastada por 6 x $10^9$ personas en el mundo y compárela con los 4 x $10^{20}$ J por año utilizada por la economía mundial. (Desprecie el hecho de que los niños utilizan menos energía metabólica que los adultos).

**(a)** $2200\times10^3 \dfrac{\text{cal}}{\text{día}} \dfrac{4{,}184\ \text{J}}{1\ \text{cal}} \dfrac{1\ \text{día}}{24\ \text{hr}} \dfrac{1\ \text{hr}}{3600\ \text{s}} = 107\ \text{J/s} = 107\ \text{W}$

**(b)** $(6 \times 10^9)(107\ \text{J/s})(3600\ \text{s/hr})(24\ \text{hr/día})(365\ \text{días/año}) = 2 \times 10^{19}\ \text{J}$

**2.15** Un mol de vapor de agua inicialmente a 200 °C y 1 bar experimenta un proceso cíclico para el cual $w = 145$ J. Calcule $q$ para este proceso.

Como el proceso es cíclico, $\Delta U = 0$. Por lo tanto $q = -w = -145$ J.

**2.16** William Thomson cuenta que se encontró inesperadamente con Joule en 1847 en Mont Blanc. Joule llevaba consigo a su novia y un largo termómetro con el cual iba a "comprobar la elevación de la temperatura en las cataratas". El salto "Horseshoe" en las cataratas del Niágara tiene 167 pies de altura y un caudal en verano de $2{,}55 \times 10^6$ L/s. (*a*) Calcule la diferencia máxima posible de temperatura entre el agua que hay en la parte alta y la que hay en el fondo de las cataratas. (El incremento máximo posible ocurre si la energía no es transferida al entorno, como por ejemplo, las rocas en la base de las cataratas). (*b*) Calcule el incremento máximo posible en la energía interna de $2{,}55 \times 10^6$ L que caen cada segundo. (Antes de que el agua alcance las cataratas, mas de la mitad del agua del río Niágara es derivada a un canal o túnel subterráneo para ser utilizada en plantas hidroeléctricas más allá de las cataratas. Estas plantas generan $4{,}4 \times 10^9$ W. Una sobretensión condujo a un parada transitoria de la planta el 9 noviembre de 1965, la cual dejó a 30 millones de personas en el noreste de Estados Unidos, Ontario y Canadá sin energía durante varias horas).

**(a)** La energía cinética total adquirida por la caída desde 167 pies se convierte en energía interna, calentando así el agua por $\Delta T$. La energía cinética total es igual al descenso de energía potencial $mg\,\Delta h$. El $\Delta U$ para un aumento de temperatura de $\Delta T$ se puede considerar igual al calor $q = mc_p\,\Delta T$ que sería necesario para aumentar la temperatura en un $\Delta T$, ya que el trabajo de expansión es despreciable. Por lo tanto, $mg\,\Delta h = mc_p\,\Delta T$ y

$$\Delta T = \frac{g\,\Delta h}{c_p} = \frac{(9{,}80\ \text{m/s}^2)(167\times12\times2{,}54\times10^{-2}\ \text{m})}{(1{,}00\ \text{cal/g-°C})(10^3\ \text{g/kg})} \frac{1\ \text{cal}}{4{,}184\ \text{J}} = 0{,}12\ °\text{C}$$

**(b)** $mg\,\Delta h = (2{,}55 \times 10^9\ \text{cm}^3)(1{,}00\ \text{g/cm}^3)(1\ \text{kg}/10^3\ \text{g})(9{,}80\ \text{m/s}^2)(50{,}9\ \text{m}) = 1{,}27 \times 10^9\ \text{J}$

**2.17** Imagine un sistema aislado dividido en dos partes, 1 y 2, por una pared térmicamente conductora, rígida e impermeable, y suponga que el calor $q_1$ se transfiere a la parte 1. Utilice la primera ley para mostrar que el flujo de calor para la parte 2 debe ser $q_2 = -q_1$.

Tenemos $0 = \Delta U_1 + \Delta U_2 = q_1 + w_1 + q_2 + w_2 = q_1 + q_2$ (ya que la pared es rígida); por lo tanto $q_2 = -q_1$.

**2.18** A veces nos encontramos con la notación $\Delta q$ y $\Delta w$ para el calor transferido al sistema y para el trabajo realizado durante el proceso. Explique por qué esta notación es incorrecta.

En esta notación podríamos suponer incorrectamente que $q$ y $w$ son funciones de estado. No existe el cambio de calor para un sistema. Sólo existe una cantidad de calor transferido en un proceso.

**2.19** Explique de qué forma el agua líquida puede pasar de 25 °C y 1 atm a 30 °C y 1 atm en un proceso para el cual $q < 0$.

Enfríe el agua a una temperatura por debajo de 25°C y luego remuévala lo bastante para elevar su $T$ hasta 30°C.

**2.20** La energía potencial almacenada en un muelle es $1/2kx^2$, donde $k$ es su constante de fuerza y $x$ es la distancia de estiramiento del muelle respecto al equilibrio. Suponga que un muelle con $k$ = 125 N/m se estira 10,0 cm dentro de un recipiente adiabático con 112 g de agua, y que después se suelta. La masa del muelle es 20 g, y su calor específico es 0,30 cal/(g-°C). La temperatura inicial del agua es 18,000 °C y su calor específico es 1,00 cal/(g-°C). Calcule la temperatura final del agua.

$V = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}(125 \text{ N/m})(0{,}100 \text{ m})^2 = 0{,}625 \text{ J} = 0{,}149 \text{ cal}$.

$$\Delta U = (m_1c_1 + m_2c_2)\Delta T \text{ y } \Delta T = \frac{0{,}149 \text{ cal}}{(1{,}00 \text{ cal/g-°C})(112 \text{ g}) + (20 \text{ g})(0{,}30 \text{ cal/g-°C})}$$

$\Delta T = 0{,}00126$°C y la temperatura final es 18,001°C

**2.21** Considere un sistema encerrado en un cilindro vertical con un pistón sin rozamiento. El pistón consiste en una placa de masa despreciable, a la que se adhiere una masa $m$ cuya sección es la misma que la de la placa. Sobre el pistón se ha hecho el vacío. (*a*) Utilice la conservación de la energía en la forma $dE_{sist} + dE_{ent} = 0$ para mostrar que, en un cambio adiabático de volumen, $dE_{sist} = -mg\,dh - dK_{pist}$, donde $dh$ es la variación infinitesimal de la altura del pistón, $g$ es la aceleración de la gravedad, y $dK_{pist}$ es la variación infinitesimal de la energía cinética de la masa $m$. (*b*) Muestre que de la ecuación en (*a*) se obtiene que $w_{irrev} = -P_{ext}\,dV - dK_{pist}$ para el trabajo irreversible realizado sobre el sistema, donde $P_{ext}$ es la presión ejercida por la masa $m$ sobre la placa del pistón.

(a) $0 = dE_{sist} + dE_{surr} = dE_{sist} + dK_{ent} + dV_{ent} + dU_{ent} = dE_{syst} + dK_{pist} + mg\,dh + 0$, por lo tanto $dE_{syst} = -mg\,dh - dK_{pist}$.

(b) $dE_{sist} = dq + dw_{irrev} = 0 + dw_{irrev}$, así que $dw_{irrev} = dE_{syst} = -mg\,dh - dK_{pist}$. Pero $mg\,dh = (mg/A)A\,dh$, donde $A$ es el área del pistón. Ya que $mg/A = P_{ext}$ y $A\,dh = dV$, obtenemos $mg\,dh = P_{ext}\,dV$ y $dw_{irrev} = -P_{ext}\,dV - dK_{pist}$.

**2.22** Suponga que el sistema del Problema 2.21 está inicialmente en equilibrio con $P$ = 1,000 bar y $V$ = 2,00 dm³. La masa externa $m$ se reduce instantáneamente en un 50 % y se mantiene fija posteriormente, de tal modo que $P_{ext}$ se mantiene a 0,500 bar durante la expansión. Después de experimentar oscilaciones, el pistón alcanza finalmente el reposo. El volumen final del sistema es de 6,00 dm³. Calcule $w_{irrev}$.

De la Ecuación (2.33) se obtiene $w_{irrev} = -\int_1^2 P_{ext}\,dV - \Delta K_{pist} = -P_{ext}\int_1^2 dV - 0 =$

$-P_{ext}(V_2 - V_1) = -(0{,}500 \text{ bar})(4{,}00 \text{ dm}^3) = -2{,}00 \text{ dm}^3 \text{ bar}$.

1 dm³ = 1000 cm³ y 1 bar = 750 torr = (750/760) atm = 0,987 atm,

por lo tanto $w_{irrev} = -1974 \text{ cm}^3 \text{ atm} \times (8{,}314 \text{ J}/82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm}) = -200 \text{ J}$.

## Sección 2.5 Entalpía

**2.23** ¿Verdadero o falso? (*a*) Las cantidades $H$, $U$, $PV$, $\Delta H$ y $P\Delta V$ tienen todas las mismas dimensiones. (*b*) $\Delta H$ es definida solo para un proceso a presión constante. (*c*) Para un proceso a volumen constante en un sistema cerrado, $\Delta H = \Delta U$.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** F.

**2.24** ¿Cuál de las siguientes magnitudes tiene dimensiones de energía: fuerza, trabajo, masa, calor, presión, presión por volumen, entalpía, incremento de entalpía, energía interna, fuerza por longitud?

Todos excepto la fuerza, la masa y la presión.

**2.25** La función de estado $H$ se solía llamar "contenido calorífico". (*a*) Explique el origen de este nombre. (*b*) ¿Por qué este nombre puede llevar a confusión?

**(a)** De la Ecuación $\Delta H = q_P$.

**(b)** Puede llevar a confusión si se piensa que el calor es una función de estado.

**2.26** Hemos mostrado que $\Delta H = q$ para un proceso a presión constante. Considere un proceso en el que $P$ no es constante a lo largo de todo el proceso, pero para el cual las presiones inicial y final son iguales. ¿Es $\Delta H$ necesariamente igual a $q$ en este caso? (*Sugerencia*: Una forma de responder a esto es considerar un proceso cíclico).

No. Por ejemplo, en un proceso cíclico, $\Delta H$ es cero pero $q$ no puede ser cero, ya que $q$ no es una función de estado.

**2.27** Cierto sistema está rodeado por paredes adiabáticas. El sistema está formado por dos partes 1 y 2. Cada parte está cerrada, se mantiene a $P$ constante, y es capaz de realizar trabajo $P$-$V$ solamente. Aplique $\Delta H = q_P$ a todo el sistema y a cada parte para mostrar que el flujo de calor entre las partes cumple que $q_1 + q_2 = 0$.

$\Delta H = q_P = 0$ para todo el sistema. Ya que $H$ es extensiva, $H = H_1 + H_2$ y $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = q_1 + q_2$. Ya que $\Delta H = 0$, $q_1 + q_2 = 0$.

## Sección 2.6 Capacidades caloríficas

**2.28** ¿Verdadero o falso? (*a*) $C_P$ es una función de estado. (*b*) $C_P$ es una propiedad extensiva.

**(a)** V. **(b)** V.

**2.29** (*a*) Para $CH_4(g)$ a 2000 K y 1 bar, $C_{P,m} = 94{,}4$ J mol$^{-1}$ K$^{-1}$. Calcule $C_P$ de 586 g de $CH_4(g)$ a 2000 K y 1 bar. (*b*) Para C(diamante), $C_{P,m} = 6{,}115$ J mol$^{-1}$ K$^{-1}$ a 25 °C y 1 bar. Calcule $c_P$ y $C_P$ de un diamante de 10,0 carat. (1 carat = 200 mg).

**(a)** $C_{P,m} = C_P/n$ y $C_P = nC_{P,m} = (586 \text{ g}/16{,}04 \text{ g mol}^{-1})(94{,}4 \text{ J/mol-K}) = 3{,}45$ kJ/K.

**(b)** (10,0 carat)(0,2 g/carat) = 2,00 g y $C_P = nC_{P,m} =$ (2,00 g/12,01 g mol$^{-1}$)(6,115 J/mol-K) = 1,018 J/K.
$c_P = C_P/m = (1{,}018 \text{ J/K})/(2.00 \text{ g}) = 0{,}509$ J/g-K.

**2.30** Para $H_2O(l)$ a 100 °C y 1 atm, $\rho = 0{,}958$ g/cm$^3$. Calcule el volumen específico de $H_2O(l)$ a 100 °C y 1 atm.

$v = V/m = (m/V)^{-1} = \rho^{-1} = (0{,}958 \text{ g/cm}^3)^{-1} = 1{,}044$ cm$^3$/g.

## Sección 2.7 Los experimentos de Joule y Joule-Thomson

**2.31** (*a*) ¿Qué función de estado debe mantenerse constante en el experimento de Joule? (*b*) ¿Qué función de estado debe mantenerse constante en el experimento de Joule-Thomson?

**(a)** $U$; **(b)** $H$.

**2.32** Los valores de $\mu_{JT}$ para el aire a temperaturas cercanas a 25 °C y presiones en el intervalo de 0 a 50 bar son razonablemente próximos a 0,2 °C/bar. Estime la temperatura final del gas si 58 g de aire a 25 °C y 50 bar experimentan un estrangulamiento Joule-Thomson hasta una presión final de 1 bar.

$\mu_{JT} = (\partial T/\partial P)_H$, $\Delta T = \int_1^2 \mu_{JT}\, dP$, y $\Delta T \approx \mu_{JT}\Delta P$ para $H$ constante. Por lo tanto, $\Delta T \approx$ (0,2 °C/bar)(−49 bar) = −10 °C. La temperatura final es de aproximadamente 15°C.

**2.33** Rossini y Frandsen encontraron que, para el aire a 28 °C y presiones en el intervalo de 1 a 40 atm, $(\partial U_m/\partial P)_T = -6{,}08$ J mol$^{-1}$ atm$^{-1}$. Calcule $(\partial U_m/\partial V_m)_T$ para el aire a: (*a*) 28 °C y 1,00 atm; (*b*) 28 °C y 2,00 atm. [*Sugerencia*: Utilice (1.35)].

De la Ecuación (1.35) se obtiene $(\partial U_m/\partial V_m)_T = (\partial U_m/\partial P)_T(\partial P/\partial V_m)_T$. La derivada parcial de $P = RT/V_m$ es $(\partial P/\partial V_m)_T = -RT/V_m^2 = -P^2/RT$. Por lo tanto, $(\partial U_m/\partial V_m)_T = -(\partial U_m/\partial P)_T P^2/RT$.

**(a)** $(\partial U_m/\partial V_m)_T$ = (6,08 J/mol-atm)(1 atm)$^2$/(82,06 cm$^3$-atm/mol-K)(301 K) = $2{,}46 \times 10^{-4}$ J/cm$^3$.

**(b)** Duplicando $P$ se multiplica $(\partial U_m/\partial V_m)_T$ por 4 para dar $9{,}84 \times 10^{-4}$ J/cm$^3$.

**2.34** (*a*) Obtenga la Ecuación (2.65). (*b*) Muestre que: $\mu_{JT} = -(V/C_p)(\kappa C_V \mu_J - \kappa P + 1)$

donde $\kappa$ se define mediante (1.44). [*Sugerencia*: Comience calculando $(\partial/\partial P)_T$ de $H = U + PV$].

**(a)** El uso de (1.34), (1.32), (2.64), y (2.53) da

$$-1 = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \frac{\mu_{JT} C_P}{(\partial H/\partial P)_T}$$ y de ahí se obtiene la (2.65).

**(b)** La diferenciación parcial de $H = U + PV$ y el uso de (2.63), (1.35), (1.44), y (2.65) da

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - PV\kappa + V = -C_p \mu_{JT} = C_V \mu_J V\kappa - PV\kappa + V$$, y de ahí se obtiene el resultado deseado.

**2.35** ¿$\mu_J$ es una propiedad intensiva o extensiva?

**(a)** $\mu_J = (\partial T/\partial V)_U = -(\partial U/\partial V)_T/C_V$. $(\partial U/\partial V)_T$ es intensiva, ya que es la relación de los cambios de dos cantidades extensivas. $C_V$ es extensivo. Por lo tanto, duplicando el tamaño del sistema a $T$, $P$, y composición constantes se duplicará $C_V$, no afectará a $(\partial U/\partial V)_T$, y por consiguiente reducirá $\mu_J$ a la mitad. Por lo tanto, $\mu_J$ no es intensiva ni extensiva, ya que no es independiente del tamaño del sistema y no es igual a la suma de las $\mu_J$ de las partes del sistema.

## Sección 2.8 Gases perfectos y primera ley

**2.36** Para una cantidad fija de un gas perfecto ¿Cuál de estas afirmaciones es verdadera? (*a*) $U$ y $H$ dependen solo de $T$. (*b*) $C_p$ es una constante. (*c*) $PdV = nRdT$ para todo procesos infinitesimal. (*d*) $C_{p,m} - C_{V,m} = R$. (e) $dU = C_V dT$ para un proceso reversible.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** F. **(d)** V. **(e)** V.

**2.37** (*a*) Calcule $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta H$ para la expansión isotérmica reversible a 300 K de 5,00 moles de un gas perfecto desde 500 a 1500 cm³. (*b*) ¿Cuáles serían $\Delta U$ y $w$ si la expansión conectase los mismos estados inicial y final que en (*a*), pero realizando la expansión del gas perfecto en el vacío?

**(a)** Como $T$ es constante, $\Delta U = 0$ y $\Delta H = 0$. ($U$ y $H$ de un gas perfecto dependen sólo de $T$) $w = -\int_1^2 P\,dV = -nRT\int_1^2 V^{-1}\,dV = -nRT\ln(V_2/V_1) = -(5{,}00\text{ mol})(8{,}314\text{ J/mol-K})(300\text{ K})\ln(1500/500) = -13{,}7\text{ kJ}$. $\Delta U = q + w = 0$, entonces $q = -w = 13{,}7$ kJ.

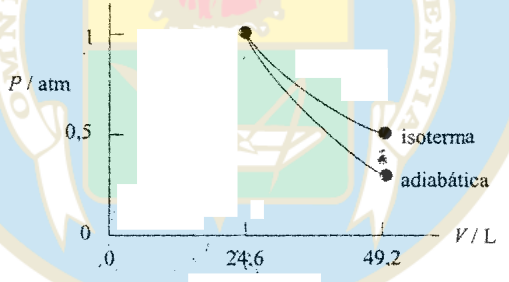
**(b)** Como $U$ y $H$ son funciones de estado, $\Delta U$ y $\Delta H$ siguen siendo cero. El trabajo $w$ es cero.

**2.38** Un mol de He gaseoso con $C_{V,m} = 3R/2$ esencialmente independiente de la temperatura se expande reversiblemente desde 24,6 litros y 300 K a 49,2 litros. Calcule la temperatura y presión finales si la expansión es: (*a*) isotérmica; (*b*) adiabática; (*c*) dibuje un esquema de estos dos procesos en un diagrama $P$-$V$.

**(a)** $T_2 = T_1 = 300$ K. $P_2 = nRT_2/V_2 =$ (1,00 mol)(82,06 cm³-atm/mol-K)(300 K)/(49200 cm³) = 0,500 atm. (Una solución alternativa utiliza $P_2V_2 = P_1V_1$).

**(b)** $\gamma = C_{P,m}/C_{V,m} = (C_{V,m} + R)/C_{V,m} = 2{,}5R/1{,}5R = 1{,}667$.
$P_1 = nRT_1/V_1 = 1{,}00$ atm. Para un proceso adiabático reversible con $C_V$ constante, la Ecuación (2.77) da $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$ y $P_2 = (V_1/V_2)^\gamma P_1 = (24{,}6\text{ L}/49{,}2\text{ L})^{1.667}(1{,}00\text{ atm}) = 0{,}315$ atm. $T_2 = P_2V_2/nR =$ 189 K.

**(c)**




**2.39** Para $N_2(g)$, $C_{P,m}$ vale aproximadamente $3{,}5R = 29{,}1$ J/(mol K), a temperaturas comprendidas entre 100 y 400 K y presiones bajas o moderadas. (*a*) Calcule $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta H$ para la compresión adiabática reversible de 1,12 g de $N_2(g)$ de 400 torr y 1000 cm³ al volumen final de 250 cm³. Suponga un comportamiento de gas ideal. (*b*) Supongamos que queremos enfriar una muestra de $N_2(g)$ a temperatura y presión ambiente ($T = 25$ °C y $P = 101$ kPa) hasta 100 K, mediante una expansión adiabática reversible. ¿Cuál debería ser la presión final?

**(a)** $q = 0$ ya que el proceso es adiabático.
$C_{V,m} = C_{P,m} - R = 2{,}5R$. $T_1 = P_1V_1/nR = 160$ K.
$T_2 = T_1(V_1/V_2)^{R/C_{V,m}} = (160\text{ K})(4{,}00)^{0.4} = 279$ K
$dU = C_V\,dT$ y $\Delta U = C_V\,\Delta T$, ya que $C_V$ es constante. Por lo tanto
$\Delta U = (0{,}0400\text{ mol})2{,}5(8{,}314\text{ J/mol-K})(119\text{ K}) = 98{,}9$ J.
$\Delta U = q + w = w = 98{,}9$ J; $\Delta H = C_P\,\Delta T = 138½$ J.

**(b)** A partir de $P_1V_1^{\gamma} = P_2V_2^{\gamma}$, obtenemos $P_1(nRT_1/P_1)^{\gamma} = P_2(nRT_2/P_2)^{\gamma}$, que se convierte en $P_1^{1-\gamma}T_1^{\gamma} = P_2^{1-\gamma}T_2^{\gamma}$. Por lo tanto $(T_1/T_2)^{\gamma} = (P_2/P_1)^{1-\gamma}$ y $P_2/P_1 = (T_1/T_2)^{\gamma/(1-\gamma)}$.
$\gamma = C_{P,m}/C_{V,m} = 3,5R/2,5R = 1,40$. $P_2/(1\text{ atm}) = (298\text{ K}/100\text{ K})^{1,40/(-0,40)} = (2,98)^{-3,5} = 0,0219$, por ello $P_2 = 0,0219$ atm $= 2,22$ kPa.

**2.40** Calcule $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta H$ si 2,00 g de He($g$) con $C_{V,m} = 3R/2$ esencialmente independiente de la temperatura, experimentan: ($a$) una expansión reversible a presión constante de 0,800 bar desde 20,0 dm$^3$ hasta 40,0 dm$^3$; ($b$) un calentamiento reversible en el que $P$ varía de 0,600 bar a 0,900 bar mientras $V$ permanece constante e igual a 15,0 dm$^3$.

**(a)** $n = 0,500$ mol. 0,800 bar = 0,789 atm. $T_1 = P_1V_1/nR = 384._6$ K, $T_2 = P_2V_2/nR = 769._2$ K. $dU = C_V\,dT$ y $\Delta U = C_V\,\Delta T = nC_{V,m}\,\Delta T =$ (0,500 mol)(1,5$R$)(384.$_6$ K) = 2,40 kJ. $\Delta H = C_P\,\Delta T =$ (0,500 mol)(2,5$R$)(384.$_6$ K) = 4,00 kJ. $w = -\int_1^2 P\,dV =$ $-P(V_2 - V_1) = -$(0,789 atm)(2000 cm$^3$)(8,314 J/82,06 cm$^3$-atm) = $-$1,60 kJ. $q = q_P = \Delta H = 4,00$ kJ.

**(b)** $w = 0$ a $V$ constante. $T_1 = P_1V_1/nR = 216._5$ K; $T_2 = 324._8$ K. $\Delta U = C_V\Delta T = 0,675$ kJ. $\Delta H = C_P\,\Delta T = 1,13$ kJ. $\Delta U = q + w = q$, así que $q = 0,675$ kJ.

## Sección 2.2 Cálculo de magnitudes incluidas en la primera ley

**2.41** ¿Verdadero o Falso? ($a$) Un proceso termodinámico está definido por el estado final e inicial. ($b$) $\Delta T = 0$ para todo proceso isotérmico. ($c$) Todos los procesos que tienen $\Delta T = 0$ implican un proceso isotérmico. ($d$) $\Delta U = 0$ para un cambio de fase reversible a $P$ y $T$ constante. ($e$) $q$ debe ser cero en un proceso isotérmico.

**(a)** F. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** F. **(e)** F.

**2.42** Indique si las siguientes magnitudes son una propiedad de un sistema termodinámico o se refieren a un proceso no infinitesimal: ($a$) $q$; ($b$) $U$; ($c$) $\Delta H$; ($d$) $w$; ($e$) $C_V$; ($f$) $\mu_{JT}$; ($g$) $H$.

**(a)** Proceso; **(b)** propiedad de un sistema; **(c)** proceso; **(d)** proceso. **(e)** propiedad de un sistema; **(f)** propiedad de un sistema; **(g)** propiedad de un sistema.

**2.43** ¿Cuál es el valor de $C_{pr}$ [Ecuación (2.50)] para: ($a$) la fusión del hielo a 0 °C y 1 atm; ($b$) la congelación del agua a 0 °C y 1 atm; ($c$) la expansión reversible isotérmica de un gas perfecto; ($d$) la expansión reversible adiabática de un gas perfecto?

$C_{pr} = dq_{pr}/dT_{pr}$. **(a)** $dq_{pr} > 0$ y $dT_{pr} = 0$, así que $C_{pr} = \infty$. **(b)** $-\infty$, ya que $dq_{pr} < 0$. **(c)** $dU = 0 = dq_{pr} + dw_{pr}$; $dq_{pr} = -dw_{pr}$; $dw_{pr} < 0$ y $dq_{pr} > 0$. $dT_{pr} = 0$. Por lo tanto $C_{pr} = \infty$. **(d)** 0, ya que $dq_{pr} = 0$.

**2.44** (*Este problema es especialmente instructivo.*) Para cada uno de los siguientes procesos, deducir si las cantidades $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta H$ son positivas, cero o negativas. ($a$) Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm en el punto de fusión normal. ($b$) Fusión reversible de hielo a 1 atm y 0 °C. ($c$) Expansión reversible adiabática de un gas perfecto. ($d$) Expansión reversible isotérmica de un gas perfecto. ($e$) Expansión adiabática de un gas perfecto

en el vacío (experimento de Joule). (*f*) Estrangulamiento adiabático Joule-Thomson de un gas perfecto. (*g*) Calentamiento reversible de un gas perfecto a presión constante *P*. (*h*) Enfriamiento reversible de un gas perfecto a volumen constante.

**(a)** Es necesario que el calor funda el benceno, así que $q > 0$. $\Delta H = q_p > 0$. El trabajo a $P$ constante es $w = -P\,\Delta V$; ya que el benceno se expande al fundirse, $w < 0$. El cambio de volumen es pequeño, por ello $|w| << |q|$ y $\Delta U = q + w \approx q$; por lo tanto $\Delta U > 0$.

**(b)** Igual que (*a*) excepto que $w > 0$, ya que el sistema se contrae al fundirse.

**(c)** $q = 0$ para este proceso adiabático. $w$ es negativo por una expansión. Tenemos $\Delta U = q + w = w$, por lo tanto $\Delta U < 0$. $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\,\Delta T$. Tenemos $dU = C_v\,dT$, donde $dU < 0$ y $C_v > 0$; por lo tanto $dT < 0$ y $\Delta T < 0$. Luego $\Delta H < 0$.

**(d)** Con $T$ constante, obtenemos $\Delta H = 0 = \Delta U$ para el gas perfecto. $w$ es negativo para la expansión. $\Delta U = 0 = q + w$, por lo tanto $q = -w$ y $q$ es positivo.

**(e)** $q = 0$, $w = 0$, $\Delta U = q + w = 0$, $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\,\Delta T = 0$. $\Delta T$ es cero porque $\mu_J = 0$ para el gas perfecto.

**(f)** Para el estrangulamiento Joule–Thomson, $\Delta H = 0$. Ya que $\mu_{JT} = (\partial T/\partial P)_H = 0$ para un gas perfecto, $T$ es constante. Entonces $\Delta U = 0$, ya que $dU = C_v dT = 0$. El proceso es adiabático, por ello $q = 0$. Entonces $w = \Delta U - q = 0$; esto también se cumple para la Ecuación $w = P_1V_1 - P_2V_2$ del texto, ya que $T_2 = T_1$.

**(g)** $q > 0$ para el calentamiento. A partir de $dq_p = C_p\,dT$, se deduce que $\Delta T > 0$, ya que $C_p > 0$. A partir de $dU = C_v dT$, se deduce que $\Delta U > 0$, ya que $C_v > 0$. A partir de $PV = nRT$, se deduce que $\Delta V > 0$. Entonces $w = -P\,\Delta V < 0$. $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\,\Delta T > 0$.

**(h)** $q < 0$ y $\Delta T < 0$. Entonces $\Delta U < 0$. $w = 0$ ya que $dw = -P\,dV = 0$. $\Delta H = \Delta U + nR\,\Delta T < 0$.

**2.45** Establezca si $q$, $w$ y $\Delta U$ son cantidades positivas, cero o negativas, para cada uno de los siguientes procesos. (*a*) Combustión de benceno en un recipiente sellado con paredes rígidas adiabáticas. (*b*) Combustión de benceno en un recipiente sellado y sumergido en un baño de agua a 25 °C con paredes rígidas y térmicamente conductoras. (*c*) Expansión adiabática de un gas no ideal en el vacío.

**(a)** $q = 0$ (ya que es adiabático), $w = 0$ (ya que $V$ es constante), $\Delta U = q + w = 0$.

**(b)** $w = 0$ (constante $V$). La combustión es un proceso exotérmico que cede calor al baño; por ello $q < 0$. $\Delta U = q + w < 0$.

**(c)** $q = 0$ (ya que es adiabático), $w = 0$ (expansión en el vacío), $\Delta U = q + w = 0$.

**2.46** Un mol de agua en estado líquido a 30 °C se comprime adiabáticamente, y $P$ aumenta de 1,00 a 10,00 atm. Puesto que los sólidos y los líquidos son bastante incompresibles, es una buena aproximación considerar el volumen constante durante este proceso. Con esta aproximación, calcule $q$, $\Delta U$ y $\Delta H$ para este proceso.

El proceso es adiabático, por ello $q = 0$. Se desprecia el cambio de volumen, y por eso $w \approx 0$. Por lo tanto, $\Delta U = q + w \approx 0$. $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \approx 0 + V\,\Delta P$, ya que $V$ es constante. Entonces

$$\Delta H \approx (18\text{ cm}^3)(9{,}0\text{ atm})\,\frac{1{,}987\text{ cal/mol-K}}{82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K}} = 3{,}9\text{ cal} = 16\text{ J}$$

**2.47** La capacidad calorífica molar del oxígeno a presión constante para temperaturas en el intervalo comprendido entre 300 y 400 K y para bajas o moderadas presiones, se puede aproximar como $C_{P,m} = a + bT$, donde $a$ = 6,15 cal mol$^{-1}$ K$^{-1}$ y $b$ = 0,00310 cal mol$^{-1}$ K$^{-2}$. (*a*) Calcule $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta H$ cuando 2,00 moles de $O_2$ se calientan reversiblemente de 27 a 127 °C a una presión constante de 1,00 atm. Suponga que el gas se comporta como un gas perfecto. (*b*) Calcule $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta H$ cuando 2,00 moles de $O_2$, inicialmente a 1,00 atm, se calientan reversiblemente de 27 a 127 °C a volumen constante.

**(a)** $dq_p = C_p\,dT$; $q_p = \int_1^2 C_p\,dT = \int_1^2 n(a+bT)\,dT = n[a(T_2 - T_1) + \tfrac{1}{2}b(T_2^2 - T_1^2)]$.
Por lo tanto $q$ = (2,00 mol)[6,15 cal/mol-K)(100 K) +½(0,00310 cal/mol-K$^2$)(400$^2$ – 300$^2$)K$^2$]. $q$ = 1447 cal $w = -\int_1^2 P\,dV = -P\,\Delta V = -nR\,\Delta T = -$(2,00 mol)(1,987 cal/mol-K)(100 K) = –397 cal$\Delta U$ = $q + w$ = 1447 cal – 397 cal = 1050 cal. $\Delta H = q_p$ = 1447 cal.

**(b)** $dw = -P\,dV = 0$ y $w = 0$. $\Delta U$ y $\Delta H$ son los mismos que en (*a*), ya que las temperaturas final e inicial son las mismas que en (*a*) y $U$ y $H$ son sólo funciones de $T$ para un gas perfecto. Por lo tanto $\Delta H$ = 1447 cal y $\Delta U$ = 1050 cal. $\Delta U = q + w = q$ = 1050 cal.

**2.48** Calcule $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta H$ para: (*a*) la fusión de 1 mol de hielo a 0°C y 1 atm; (*b*) el calentamiento reversible a presión constante de 1 mol de agua líquida de 0 a 100 °C a 1 atm; (*c*) la vaporización de 1 mol de agua a 100 °C y 1 atm. *Datos:* Utilice 79,7 y 539,4 cal/g como los calores latentes de fusión y vaporización del agua en los puntos normales de fusión y de ebullición, respectivamente, $c_p$ = 1,00 cal/(g K) para el agua líquida, $\rho$ = 0,917 g/cm$^3$ para el hielo a 0 °C y 1 atm, $\rho$ = 1,000 g/cm$^3$ y 0,958 g/cm$^3$ para el agua a 1 atm y 0 y 100 °C, respectivamente.

**(a)** $q$ = (79,7 cal/g)(18,015 g) = 1436 cal
$w = -\int_1^2 P\,dV = -P\,\Delta V = -Pm(1/\rho_2 - 1/\rho_1) =$
$-$(1 atm)(18,0 g)(1,000 cm$^3$/g – 1,0905 cm$^3$/g) $\dfrac{1{,}987\text{ cal}}{82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm}}$
$w$ = 0,039 cal; $\Delta U = q + w$ = 1436 cal; $\Delta H = q_p$ = 1436 cal.

**(b)** $q_p = \int_1^2 C_p\,dT = C_p\Delta T$ = (1,00 cal/g-°C)(18,01 g)(100 °C) = 1801 cal
$w = -P\,\Delta V$ = (1 atm)(18,0 g)(1,044 cm$^3$/g – 1,000 cm$^3$/g) $\dfrac{1{,}987\text{ cal}}{82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm}}$
$w$ = –0,019 cal
$\Delta U = q + w$ = 1801 cal. $\Delta H = q_p$ = 1801 cal

**(c)** $q$ = (18,015 g)(539,4 cal/g) = 9717 cal
$V_2 = \dfrac{(1\text{ mol})(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(373{,}15\text{ K})}{1\text{ atm}} = 30620\text{ cm}^3$
$V_1$ = (18,01 g)/(0,958 g/cm$^3$) = 19 cm$^3$, $\Delta V$ = 30600 cm$^3$
$w = -P\,\Delta V = -$(1 atm)(30600 cm$^3$) $\dfrac{1{,}987\text{ cal}}{82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm}} = -741$ cal
$\Delta U = q + w$ = 8976 cal, $\Delta H = q_p$ = 9717 cal.

**2.49** Calcule $\Delta U$ y $\Delta H$ para cada uno de los siguientes cambios de estado de 2,50 moles de un gas perfecto monoatómico con $C_{V,m} = 1{,}5R$ (independiente de $T$): (*a*) (1,50 atm, 400 K) → (3,00 atm, 600 K); (*b*) (2,50 atm, 20,0 L) → (2,00 atm, 30,0 L); (*c*) (28,5 L, 400 K) → (42,0 L, 400 K).

Para $C_{V,m}$ independiente de $T$, obtenemos $dU = C_V\,dT$ y $\Delta U = C_V\Delta T = 1{,}5nR\,\Delta T$; también $dH = C_p\,dT$ y $\Delta H = (C_V + nR)\Delta T = 2{,}5nR\,\Delta T$.

**(a)** $\Delta T = 200$ K y la sustitución de los valores numéricos da $\Delta U = 6240$ J y $\Delta H = 10400$ J.

**(b)** Utilizando $PV = nRT$ da $T_2 = 292.{}_5$ K y $T_1 = 243.{}_7$ K, por lo tanto $\Delta T = 48.{}_8$ K.
Obtenemos $\Delta U = 1520$ J y $\Delta H = 2450$ J.

**(c)** Ya que $\Delta T = 0$, obtenemos que $\Delta U = 0$ y $\Delta H = 0$.

**2.50** ¿Se pueden calcular $q$ y $w$ en los procesos del problema anterior? Si la respuesta es afirmativa, calcule $q$ y $w$ para cada uno de los procesos.

No, ya que $q$ y $w$ no son funciones de estado.

**2.51** Para cierto gas perfecto, $C_{V,m} = 2{,}5R$ a todas las temperaturas. Calcule $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta H$ cuando 2,00 moles de este gas experimentan cada uno de los siguientes procesos: (*a*) una expansión reversible isobárica desde (1,00 atm, 20,0 dm$^3$) hasta (1,00 atm, 40,0 dm$^3$); (*b*) un cambio de estado reversible e isócoro desde (1,00 atm, 40,0 dm$^3$) hasta (0,500 atm, 40,0 dm$^3$); (*c*) una compresión reversible isotérmica desde (0,500 atm, 40,0 dm$^3$) hasta (1,00 atm, 20,0 dm$^3$). Represente cada proceso en el mismo diagrama $P$-$V$ y calcule $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta H$ para un ciclo en que intervengan sucesivamente los procesos (*a*), (*b*) y (*c*).

1 dm$^3$ = $(10^{-1}$ m$)^3 = 10^{-3}$ m$^3 = 10^{-3}(10^2$ cm$)^3 = 1000$ cm$^3$

**(a)** $w = -P\,\Delta V = -(1\text{ atm})(20000\text{ cm}^3)\dfrac{8{,}314\text{ J/mol-K}}{82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K}} = -2{,}02_6$ kJ
$T_1 = P_1V_1/nR = 121.{}_6$ K, $T_2 = P_2V_2/nR = 243.{}_7$ K
$q_p = C_p\Delta T = (2{,}00\text{ mol})3{,}5(8{,}314\text{ J/mol-K})(121.{}_8\text{ K})$
$q = 7{,}09$ kJ; $\Delta U = q + w = 5{,}05_4$ kJ; $\Delta H = q_p = 7{,}09$ kJ.

**(b)** $w = 0$ ya que $V$ es constante. $q_V = C_V\Delta T$; $T$ va desde 243.$_7$ K a 121.$_6$ K, así que $\Delta T = -121.{}_8$ K y $q = (2{,}00\text{ mol})2{,}5(8{,}314\text{ J/mol-K})(-121.{}_8\text{ K}) = -5{,}06_5$ kJ; $\Delta U = q + w = -5{,}06_5$ kJ;
$\Delta H = C_p\Delta T = -7{,}09$ kJ

**(c)** Como $T$ es constante, $\Delta U = 0 = \Delta H$. $w = -\int_1^2 P\,dV = -\int_1^2 nRT\,dV/V = -nRT\ln(V_2/V_1) = 1{,}40_4$ kJ. $\Delta U = 0 = q + w$ y $q = -w = -1{,}40_4$ kJ.
Para el ciclo, $\Delta U = 0 = \Delta H$, $q = 7{,}90$ kJ $- 5{,}06_5$ kJ $- 1{,}40_4$ kJ $= 0{,}62$ kJ,
$w = -2{,}02_6$ kJ $+ 0 + 1{,}40_4$ kJ $= -0{,}62$ kJ.
En el diagrama $P$-$V$, el proceso (*a*) es una línea horizontal, el proceso (*b*) una línea vertical, y el proceso (*c*) una línea hiperbólica.

## Sección 2.11 La naturaleza molecular de la energía interna

**2.52** Clasifique cada uno de los siguientes tipos de energía como cinética, potencial o ambas: (*a*) energía translacional; (*b*) energía rotacional; (*c*) energía vibracional; (*d*) energía electrónica.

**(a)** Cinética; **(b)** cinética; **(c)** cinética y potencial; **(d)** cinética y potencial.

**2.53** Explique por qué $C_{P,m}$ de He gas a 10 K y 1 atm es mayor que 5/2R

A la baja temperatura de 10 K, una densidad del gas de 1 atm es un poco alta, la distancia media intermolecular es bastante pequeña, y las interacciones intermoleculares son de una magnitud significativa. Estas interacciones hacen que $C_{P,m}$ se desvíe del modelo de $C_{P,m}$ del gas ideal monoatómico.

**2.54** (*a*) Calcule el volumen de 1 mol de gas ideal a 25°C y 1 atm. Suponga que el gas se encuentra en un contenedor cúbico. Si las moléculas del gas se distribuyeran uniformemente en el espacio, con igual espaciamiento entre moléculas adyacentes (por supuesto, esto no ocurre en la realidad), el volumen del gas se podría dividir en un número de Avogadro de cubos imaginarios iguales, cada uno de los cuales contendría una molécula en su centro. Calcule la longitud que tendría el lado de tales cubos. (*b*) ¿Cuál es la distancia entre los centros de las moléculas del gas uniformemente distribuidas a 25 °C y 1 atm? (*c*) Responda (*b*) para un gas a 25 °C y 40 atm?

**(a)** $V_{gas} = nRT/P = 24500\ cm^3$. Cada cubo hipotético tiene un volumen de $V_{cubo} = (24500\ cm^3)/(6{,}02 \times 10^{23}) = 4{,}1 \times 10^{-20}\ cm^3$ y una longitud de $(4{,}1 \times 10^{-20}\ cm^3)^{1/3} = 3{,}4 \times 10^{-7}\ cm = 34\ Å$.

**(b)** La distancia entre las moléculas uniformemente distribuidas es igual a la distancia entre los centros de los cubos, que es $3{,}4 \times 10^{-7}$ cm.

**(c)** A 40 atm y 25°C, $V_{gas} = 610\ cm^3$, $V_{cubo} = 1{,}0 \times 10^{-21}\ cm^3$ y la distancia entre los centros es 10 Å.

**2.55** Estime $C_{V,m}$ y $C_{P,m}$ a 300 K y 1 atm para: (*a*) Ne(*g*); (*b*) CO(*g*).

A 300 K y 1 atm, la contribución de las interacciones moleculares para $C_P$ y $C_V$ es pequeña y puede omitirse. A temperatura ambiente, $C_{V,vib}$ es insignificante para moléculas diatómicas ligeras. Por lo tanto, solo consideramos $C_{V,tr}$ y $C_{V,rot}$.

**(a)** $C_{V,m} = C_{V,tr,m} = 3R/2$; $C_{P,m} = C_{V,m} + R = 5R/2$.

**(b)** $C_{V,m} = C_{V,tr,m} + C_{V,rot,m} = 3R/2 + R = 5R/2$; $C_{P,m} = 7R/2$.

**2.56** Utilice la Figura 2.15 para decidir si $U_{intermol}$ del agua líquida aumenta o disminuye con la temperatura.

La contribución de las interacciones intermoleculares para $C_P$ del líquido puede obtenerse calculando $C_{P,liq} - C_{P,gas}$, ya que las interacciones intermoleculares son bastante pequeñas en el gas. La Figura 2.15 muestra que $C_{P,liq} - C_{P,gas}$ es positivo. Por lo tanto $C_{P,intermol} = (\partial U_{intermol}/\partial T)_P$ es positivo y $U_{intermol}$ debe aumentar según aumenta $T$ a $P$ constante. (Recuerde de la Sección 2.11 que $U_{intermol}$ es negativa. Un aumento de $U_{intermol}$ implica una $U_{intermol}$ menos negativa, y corresponde a un descenso en las atracciones intermoleculares a medida que $T$ aumenta).

## Problemas generales

**2.57** (*a*) Utilice los datos de Rumford de la Sección 2.4 para estimar la relación entre la "vieja" caloría (tal como se ha definido en la Sección 2.3) y el julio. Haga uso de la relación: 1 caballo de fuerza = 746 W. (*b*) Obtenga lo mismo que en (*a*), pero utilizando los datos de Joule de la Sección 2.4.

**(a)** Utilizando $q = mc\,\Delta T$ y $w$ = potencia × tiempo, obtenemos
$q = (27\text{ lb})(454\text{ g/lb})(1\text{ cal/g-°C})(100\text{°C}) = 12{,}3 \times 10^5$ cal
$w = (746\text{ J/s})(3600\text{ s/hr})(2{,}5\text{ hr}) = 67{,}1 \times 10^5$ J
$12{,}3 \times 10^5$ cal = $67{,}1 \times 10^5$ J y 1 cal = 5,5 J.

**(b)** Utilizando $V = mgh$ para calcular el trabajo necesario para elevar un peso de una libra hasta una altura de un pie, obtenemos
1 pie-lb = (454 g)(980 cm/s$^2$)(12 × 2,54 cm)(1 J/$10^7$ ergios)
1 pie-lb = 1,356 J y 772 ft-lb = 1047 J
$q$ = (454 g)(1 cal/g-°C)(1°F)($\frac{5}{9}$ °C/°F) = 252 cal
252 cal = 1047 J y 1 cal = 4,15 J.

**2.58** Es frecuente que los estudiantes den un número erróneo de cifras significativas al calcular inversos, al tomar logaritmos y antilogaritmos y al determinar la diferencia entre números muy parecidos. (*a*) Para una temperatura de 1,8 °C, calcule $T^{-1}$ (donde $T$ es la temperatura absoluta) con el número adecuado de cifras significativas. (*b*) Halle el logaritmo común de los siguientes números: 4,83 y 4,84; 4,83 x $10^{20}$ y 4,84 x $10^{20}$. A partir de los resultados, formule una regla que indique cuál es el número correcto de cifras significativas para el logaritmo de un número conocido con $n$ cifras significativas. (*c*) Calcule $(210{,}6\text{ K})^{-1} - (211{,}5\text{ K})^{-1}$ con el número adecuado de cifras significativas.

**(a)** $T = 273{,}15° + 1{,}8° = 274{,}9_5$ K, que tiene cuatro cifras significativas.
El cálculo de $1/T$ para las 4 cifras significativas da $1/T = 0{,}003637\text{ K}^{-1}$.

**(b)** Tenemos log 4,83 = 0,68395, log 4,84 = 0,68485, log (4,83 × $10^{20}$) = log 4,83 + log $10^{20}$ = 20,68395, log (4,84 × $10^{20}$) = 20,68485. Los números 4,83 y 4,84 difieren en 1 en su tercera cifra significativa y sus logaritmos difieren en 1 en la tercera cifra significativa después del punto decimal. Los logaritmos de 4,83 × $10^{20}$ y 4,84 × $10^{20}$ difieren en 1 en la tercera cifra significativa después del punto decimal. La parte del logaritmo que precede al punto decimal no debería considerarse (ya que esta parte viene de la potencia de 10) y el logaritmo debería tener tantas cifras significativas después del punto decimal como cifras significativas en el número. Por lo tanto los logaritmos deberían expresarse como 0,684, 0,685, 20,684 y 20,685.

**(c)** $(210{,}6\text{ K})^{-1} - (211{,}5\text{ K})^{-1} = 0{,}004748\text{ K}^{-1} - 0{,}004728\text{ K}^{-1} = 0{,}000020\text{ K}^{-1}$.

**2.59** (*a*) Un gas que obedece la Ecuación de estado de Van der Waals (1.39) experimenta un cambio de volumen reversible e isotérmico de $V_1$ a $V_2$. Obtenga la expresión para el trabajo $w$. Compruebe que su resultado se reduce a (2.74) para $a = 0 = b$. (*b*) Utilice el resultado de (*a*) para calcular $w$ si 0,500 moles de $N_2$ se expanden reversiblemente desde 0,400 litros hasta 0,800 litros a 300 K. Los valores de $a$ y de $b$ del $N_2$ se pueden encontrar en la Sección 8.4. Compare el resultado con el que se obtendría si se supusiera que el $N_2$ es un gas perfecto.

**(a)** Resolviendo (1.39) para $P$, obtenemos $P = nRT/(V - nb) - an^2/V^2$. Para un proceso isotérmico

reversible, $w = -\int_1^2 P\,dV = -\int_1^2 [nRT/(V - nb) - an^2/V^2]\,dV = -nRT \ln (V - nb)\,\Big|_1^2 - an^2/V\Big|_1^2 = nRT \ln [(V_1 - nb)/(V_2 - nb)] + an^2(1/V_1 - 1/V_2)$. Para $a = 0 = b$, obtenemos $w = nRT \ln (V_1/V_2)$, que es (2.74).

**(b)** $w = (0{,}500 \text{ mol})(8{,}314 \text{ J/mol-K})(300 \text{ K}) \ln N +$
$(1{,}35 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm/mol}^2)(0{,}500 \text{ mol})^2(8{,}314 \text{ J}/82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm}) \times$
$[1/(400 \text{ cm}^3) - 1/(800 \text{ cm}^3)]$, donde $N =$
$[400 \text{ cm}^3 - (\tfrac{1}{2} \text{ mol})(38{,}6 \text{ cm}^3/\text{mol})]/[800 \text{ cm}^3 - (\tfrac{1}{2} \text{ mol})(38{,}6 \text{ cm}^3/\text{mol})]$.
$w = -895.7 \text{ J} + 42.7 \text{ J} = -853 \text{ J}$. $w_{\text{ideal}} = nRT \ln (V_1/V_2) = 864.5 \text{ J}$.

**2.60** (*a*) Si la temperatura de un sistema disminuye 8,0 °C, ¿cuál es el valor de $\Delta T$ en kelvins? (*b*) Cierto sistema tiene $C_p = 5{,}00$ J/°C. ¿Cuál es su $C_p$ en julios dividido por kelvin?

**(a)** −8,0 K. **(b)** 5,00 J/K.

**2.61** Explique por qué la ley de Boyle $PV$ = constante para un gas ideal no contradice la Ecuación $PV^\gamma$ = constante para un proceso reversible adiabático en un gas perfecto con $C_V$ constante.

$PV$ = constante se cumple sólo cuanto $T$ es constante, y $T$ no es constante en una expansión reversible adiabática de un gas perfecto.

**2.62** Señale el error en el razonamiento de la Sección 2.12 que daba lugar a $q = 0$ para un proceso reversible isotérmico en un gas perfecto.

$dq = C_p\,dT$ se cumple sólo en un proceso a $P$ constante, y $P$ no es constante en una expansión reversible isotérmica de un gas perfecto.

**2.63** Un gas perfecto con $C_{V,\text{m}} = 3R$ independiente de $T$ se expande adiabáticamente en el vacío, duplicando su volumen. Dos estudiantes presentan los siguientes análisis en conflicto. Genoveva utiliza la Ecuación (2.76) para escribir $T_2/T_1 = (V_1/2V_1)^{R/3R}$ y $T_2 = T_1/2^{1/3}$. Purita escribe $\Delta U = q + w = 0 + 0 = 0$ y $\Delta U = C_V \Delta T$, de modo que $\Delta T = 0$ y $T_2 = T_1$. ¿Quién tiene razón? ¿Qué error cometió la otra estudiante?

Genoveva erróneamente aplicó una ecuación para un proceso reversible adiabático a un proceso irreversible adiabático.

**2.64** Un gas perfecto experimenta un proceso de expansión a presión constante. ¿Aumenta o disminuye su energía interna? Justifique la respuesta.

$dU = C_V\,dT$. $T = PV/nR$ y $dT = (P/nR)\,dV$. Como $dV > 0$, $dT$ es positivo. Por lo tanto $dU$ es positivo y $U$ aumenta.

**2.65** Clasifique las siguientes propiedades como intensivas o extensivas e indique las unidades SI para cada una de ellas: (*a*) densidad; (*b*) $U$, (*c*) $H_\text{m}$; (*d*) $C_p$; (*e*) $c_p$; (*f*) $C_{p,\text{m}}$; (*g*) $P$; (*h*) masa molar; (*i*) $T$.

**(a)** Intensiva; kg/m³. **(b)** Extensiva; J. **(c)** Intensiva; J/mol.

**(d)** Extensiva; J/K. **(e)** Intensiva; J/kg-K. **(f)** Intensiva; J/mol-K.
**(g)** Intensiva; Pa = N/m$^2$. **(h)** Intensiva; kg/mol. **(i)** Intensiva; K.

**2.66** Un estudiante, tratando de recordar cierta fórmula, escribe $C_P - C_V = TV\alpha^m/\kappa^n$, donde $m$ y $n$ son enteros cuyos valores el estudiante no recuerda y los restantes símbolos mantienen su significado usual. Use consideraciones dimensionales para determinar $m$ y $n$.

La consideración de las dimensiones de cada cantidad física en la ecuación da

$$\frac{\text{energía}}{\text{temperatura}} = \frac{\text{energía}}{\text{temperatura}} = (\text{temp.})\,(\text{vol.})\,\frac{(\text{pres.})^n}{(\text{temp.})^m}$$

Igualando los exponentes de la temperatura de cada lado de la ecuación, obtenemos $-1 = 1 - m$ y $m = 2$. También, $n = 1$, ya que el producto presión × volumen tiene las dimensiones (fuerza/longitud$^2$)longitud$^3$ = fuerza × longitud = energía.

**2.67** La medición precisa de $C_P$ y $C_V$ para los gases no es sencilla, debido a que las capacidades caloríficas por unidad de volumen de los gases son pequeñas. Por el contrario, es fácil realizar medidas precisas de la razón $\gamma$ de capacidades caloríficas de un gas (por ejemplo, mediante la medida de la velocidad del sonido en el gas). Para el $CCl_4$ en estado gaseoso a 0,1 bar y 20 °C, se obtiene que $\gamma = 1{,}13$. Calcule $C_{P,m}$ y $C_{V,m}$ para el $CCl_4(g)$ a 20 °C y 0,1 bar.

$\gamma = C_{P,m}/C_{V,m} = 1{,}13$. Además, el gas es casi ideal bajo estas condiciones, por lo tanto $C_{P,m} = C_{V,m} + R$. Entonces $\gamma = (C_{V,m} + R)/C_{V,m} = 1 + R/C_{V,m} = 1{,}13$; $R/C_{V,m} = 0{,}13$ y $C_{V,m} = R/0{,}13 = 15$ cal/mol-K; $C_{P,m} = C_{V,m} + R = 17$ cal/mol-K.

**2.68** Indique las unidades SI de las siguientes propiedades y establezca si son extensivas o intensivas: (*a*) $(\partial V/\partial T)_P$; (*b*) $V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$; (*c*) $(\partial V_m/\partial P)_T$; (*d*) $(\partial U/\partial V)_T$.

**(a)** m$^3$/K; extensiva. **(b)** K$^{-1}$; intensiva. **(c)** m$^3$/mol-Pa; intensiva **(d)** J/m$^3$; intensiva.

**2.69** ¿Verdadero o falso? (*a*) $\Delta H$ es una función de estado. (*b*) $C_V$ es independiente de $T$ en un gas perfecto. (*c*) $\Delta U = q + w$ para todo sistema termodinámico en reposo y en ausencia de campos externos. (*d*) Un proceso en el cual la temperatura final es igual a la temperatura inicial debe ser un proceso isotérmico. (*e*) Para un sistema cerrado en reposo y en ausencia de campos externos, $U = q + w$. (*f*) $U$ permanece constante en todo proceso isotérmico en un sistema cerrado. (*g*) $q = 0$ en todo proceso cíclico. (*h*) $\Delta U = 0$ en todo proceso cíclico. (*i*) $\Delta T = 0$ para todo proceso adiabático en un sistema cerrado. (*j*) Un proceso termodinámico se especifica al establecer el estado inicial y el estado final del sistema. (*k*) Si un sistema cerrado en reposo y en ausencia de campos externos experimenta un proceso adiabático con $w = 0$, entonces la temperatura del sistema debe permanecer constante. (*l*) En general, el trabajo $P$-$V$ es despreciable en sólidos y líquidos. (*m*) Se dice que un sistema está aislado cuando ni el calor ni la materia pueden entrar o salir de dicho sistema. (*n*) En un sistema cerrado que sólo realiza trabajo $P$-$V$, un proceso a presión constante con $q > 0$ debe implicar que $\Delta T > 0$. (*o*) $\int_1^2 (1/V)dV = \ln(V_2 - V_1)$. (*p*) El valor de $\Delta U$ es independiente del camino (proceso) usado para ir del estado 1 al 2.

**(a)** Falso; $\Delta H$ es el *cambio* de una función de estado.

**(b)** Falso; para un gas perfecto, $C_V$ es sólo una función de $T$, pero no necesariamente independiente de $T$.

**(d)** Extensiva; J/K. **(e)** Intensiva; J/kg-K. **(f)** Intensiva; J/mol-K.
**(g)** Intensiva; Pa = N/m$^2$. **(h)** Intensiva; kg/mol. **(i)** Intensiva; K.

**2.66** Un estudiante, tratando de recordar cierta fórmula, escribe $C_p - C_v = TV\alpha^m/\kappa^n$, donde $m$ y $n$ son enteros cuyos valores el estudiante no recuerda y los restantes símbolos mantienen su significado usual. Use consideraciones dimensionales para determinar $m$ y $n$.

La consideración de las dimensiones de cada cantidad física en la ecuación da

$$\frac{\text{energía}}{\text{temperatura}} - \frac{\text{energía}}{\text{temperatura}} = (\text{temp.})\,(\text{vol.})\,\frac{(\text{pres.})^n}{(\text{temp.})^m}$$

Igualando los exponentes de la temperatura de cada lado de la ecuación, obtenemos $-1 = 1 - m$ y $m = 2$. También, $n = 1$, ya que el producto presión × volumen tiene las dimensiones (fuerza/longitud$^2$)longitud$^3$ = fuerza × longitud = energía.

**2.67** La medición precisa de $C_p$ y $C_v$ para los gases no es sencilla, debido a que las capacidades caloríficas por unidad de volumen de los gases son pequeñas. Por el contrario, es fácil realizar medidas precisas de la razón $\gamma$ de capacidades caloríficas de un gas (por ejemplo, mediante la medida de la velocidad del sonido en el gas). Para el $CCl_4$ en estado gaseoso a 0,1 bar y 20 °C, se obtiene que $\gamma = 1{,}13$. Calcule $C_{P,m}$ y $C_{V,m}$ para el $CCl_4$(g) a 20 °C y 0,1 bar.

$\gamma = C_{P,m}/C_{V,m} = 1{,}13$. Además, el gas es casi ideal bajo estas condiciones, por lo tanto $C_{P,m} = C_{V,m} + R$. Entonces $\gamma = (C_{V,m} + R)/C_{V,m} = 1 + R/C_{V,m} = 1{,}13$; $R/C_{V,m} = 0{,}13$ y $C_{V,m} = R/0{,}13 = 15$ cal/mol-K; $C_{P,m} = C_{V,m} + R = 17$ cal/mol-K.

**2.68** Indique las unidades SI de las siguientes propiedades y establezca si son extensivas o intensivas: (*a*) $(\partial V/\partial T)_p$; (*b*) $V^{-1}(\partial V/\partial T)_p$; (*c*) $(\partial V_m/\partial P)_T$; (*d*) $(\partial U/\partial V)_T$.

**(a)** m$^3$/K; extensiva. **(b)** K$^{-1}$; intensiva. **(c)** m$^3$/mol-Pa; intensiva **(d)** J/m$^3$; intensiva.

**2.69** ¿Verdadero o falso? (*a*) $\Delta H$ es una función de estado. (*b*) $C_v$ es independiente de $T$ en un gas perfecto. (*c*) $\Delta U = q + w$ para todo sistema termodinámico en reposo y en ausencia de campos externos. (*d*) Un proceso en el cual la temperatura final es igual a la temperatura inicial debe ser un proceso isotérmico. (*e*) Para un sistema cerrado en reposo y en ausencia de campos externos, $U = q + w$. (*f*) $U$ permanece constante en todo proceso isotérmico en un sistema cerrado. (*g*) $q = 0$ en todo proceso cíclico. (*h*) $\Delta U = 0$ en todo proceso cíclico. (*i*) $\Delta T = 0$ para todo proceso adiabático en un sistema cerrado. (*j*) Un proceso termodinámico se especifica al establecer el estado inicial y el estado final del sistema. (*k*) Si un sistema cerrado en reposo y en ausencia de campos externos experimenta un proceso adiabático con $w = 0$, entonces la temperatura del sistema debe permanecer constante. (*l*) En general, el trabajo $P$-$V$ es despreciable en sólidos y líquidos. (*m*) Se dice que un sistema está aislado cuando ni el calor ni la materia pueden entrar o salir de dicho sistema. (*n*) En un sistema cerrado que sólo realiza trabajo $P$-$V$, un proceso a presión constante con $q > 0$ debe implicar que $\Delta T > 0$. (*o*) $\int_1^2 (1/V)dV = \ln(V_2 - V_1)$, (*p*) El valor de $\Delta U$ es independiente del camino (proceso) usado para ir del estado 1 al 2.

**(a)** Falso; $\Delta H$ es el *cambio* de una función de estado.

**(b)** Falso; para un gas perfecto, $C_v$ es sólo una función de $T$, pero no necesariamente independiente de $T$.

**(c)** Falso; el sistema ha de ser cerrado.

**(d)** Falso; para un proceso isotérmico, $T$ ha de permanecer constante *a lo largo de todo* el proceso.

**(e)** Falso; $U$ ha de reemplazarse por $\Delta U$.

**(f)** Falso; para un gas perfecto, $U$ depende sólo de $T$, pero esto no es cierto para otras clases de sistemas. Un cambio isotérmico de la presión varía la distancia intermolecular media y, por lo tanto, varía la contribución de las interacciones intermoleculares hacia la energía interna.

**(g)** Falso; ver el primer ejemplo de la Sección 2.8.

**(h)** Verdadero.

**(i)** Falso; por ejemplo, $T$ se reduce en un proceso reversible adiabático de un gas perfecto.

**(j)** Falso; ha de especificarse toda la trayectoria del proceso.

**(k)** Falso; por ejemplo, un gas real que se expande adiabáticamente en el vacío puede provocar un cambio en $T$.

**(l)** Verdadero.

**(m)** Falso; puede realizarse el trabajo.

**(n)** Falso; cuando el calor fluye en un sistema de agua sólida y líquida en equilibrio, $T$ se mantiene constante si hay hielo.

**(o)** Falso.

**(p)** Verdadero.

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

# SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

# 3

## Sección 3.2 Máquinas térmicas

**3.1** Indique si es verdadero o falso. *(a)* Al aumentar la temperatura del foco caliente en una máquina que funciona según un ciclo de Carnot debe aumentar el rendimiento de la máquina. *(b)* Al disminuir la temperatura del foco frío en una máquina que funciona según un ciclo de Carnot debe aumentar el rendimiento de la máquina. *(c)* Un ciclo de Carnot es un ciclo reversible por definición. *(d)* Como un ciclo de Carnot es un proceso cíclico, el trabajo realizado en un ciclo de Carnot es cero.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** V. **(d)** F.

**3.2** Considere una máquina de vapor que usa focos a 800 y 0°C. *(a)* Calcule el máximo rendimiento posible. (b) Si $q_C$ es 1000 J, halle el máximo valor de $-w$ y el mínimo valor de $-q_F$.

**(a)** $e_{rev} = 1 - T_F/T_C = 1 - (273\ \text{K})/(1073\ \text{K}) = 0{,}746$

**(b)** $e_{rev} = -w_{max}/q_C$, $-w_{max} = 0{,}746(1000\ \text{J}) = 746\ \text{J}$, $-q_{F,\,min} = 1000\ \text{J} - 746\ \text{J} = 254\ \text{J}$.

**3.3** Suponga que el foco más frío del que disponemos esta a 10°C. Si queremos una máquina térmica con un rendimiento de al menos el 90%, ¿cuál debe ser la temperatura mínima del foco caliente?.

$e_{rev} = 1 - T_F/T_C = 0{,}90 = 1 - (283\ \text{K})/T_C$ y $T_C = 2830\ \text{K}$.

**3.4** Una máquina térmica basada en el ciclo de Carnot efectúa un trabajo de 2,50 kJ por ciclo y tiene un rendimiento del 45,0%. Calcule $w$, $q_C$ y $q_F$ para un ciclo.

$w = -2{,}50$ kJ. $e = -w/q_C = 0{,}45 = 2{,}50\ \text{kJ}/q_C$ y $q_C = 5{,}56$ kJ. $\Delta U = 0 = q + w = q_F + q_C + w =$ $q_F + 5{,}56\ \text{kJ} - 2{,}50\ \text{kJ}$ y $q_F = -3{,}06$ kJ.

**3.5** Las bombas térmicas y los refrigeradores son máquinas térmicas funcionando en sentido inverso; un trabajo $w$ sobre el sistema hace que éste absorba un calor $q_F$ del foco frío a $T_F$ y emita un calor $-q_C$ hacia el foco caliente a $T_C$. El coeficiente del refrigerador es $K = q_F/w$, y el coeficiente de una bomba de calor es $\varepsilon = -q_C/w$. *(a)* Exprese $\varepsilon$ y $K$ para refrigeradores y bombas térmicas que funcionen mediante el ciclo de Carnot reversible en función de $T_F$ y $T_C$. *(b)* Muestre que $\varepsilon_{rev}$ es siempre mayor que 1. (c) Suponga que una bomba térmica reversible transfiere calor del exterior a 0°C a una habitación a 20°C. Por cada julio de trabajo ejercido sobre la bomba, ¿Cuánto calor se transfiere a la habitación? (d) ¿Qué ocurre con $K_{rev}$ si $T_F$ es 0 K?

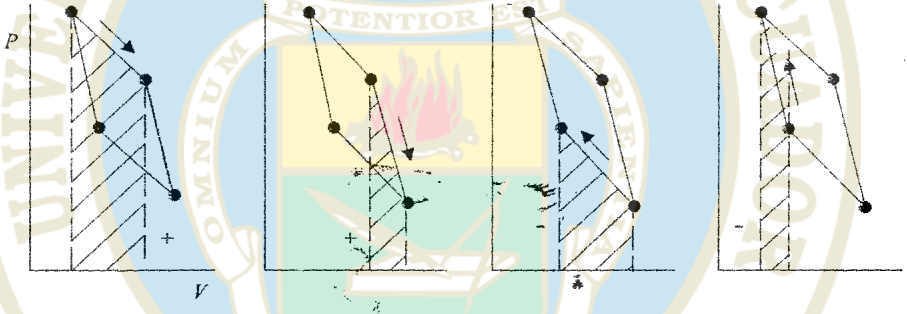
**(a)** Puesto que el ciclo de Carnot es un proceso cíclico, la primera ley dice que $\Delta U = q + w = 0$, por lo que $0 = q_F + q_C + w$ [Ecuación (1)]. Ya que el ciclo de Carnot es reversible, tenemos $\Delta S = \oint dq_{rev}/T = 0 = q_F/T_C + q_H/T_H$, que puede convertirse en $q_F/q_F = -T_F/T_C$ [Ecuación (2)]. Usando las ecuaciones (1) y (2) se obtiene $K_{rev} = q_F/w = -q_F/(q_F + q_C)$. Dividiendo el numerador y el denominador por $q_F$, da $K_{rev} = -1/(1 + q_C/q_F) = -1/(1 - T_C/T_F) = T_F/(T_C - T_F)$. Del mismo modo, $\varepsilon_{rev} = -q_C/w = q_C/(q_F + q_C) = 1/(q_F/q_C + 1) = 1/(-T_F/T_C + 1) = T_C/(T_C - T_F)$.

**(b)** De (*a*), $\varepsilon_{rev} = 1/(1 - T_F/T_C)$; el denominador es menor que 1 y mayor que 0, luego $\varepsilon_{rev} > 1$.

**(c)** $\varepsilon_{rev} = T_C/(T_C - T_F) = (293\text{ K})/(20\text{ K}) = 15 = |q_C|/w$, por lo que $|q_C| = 15w = 15$ J. (Esto demuestra por qué las bombas térmicas son aparatos idóneos para calentar las casas en invierno).

**(d)** $K_{rev} = T_F/(T_C - T_F)$, que tiende a 0 a medida que $T_F$ tiende a 0 K.

**3.6** Use una representación del trabajo $w_{por}$ hecho *por* el sistema en cada etapa de un ciclo de Carnot para mostrar que $w_{por}$ del ciclo es igual al área encerrada por la curva del ciclo en un diagrama $P$-$V$.




Combinando las áreas sombreadas con los signos marcados, obtenemos el área encerrada por el ciclo.

**3.7** Pruebe que el enunciado de Clausius de la segunda ley es equivalente al enunciado de Kelvin-Planck. Para probar que los enunciados A y B son lógicamente equivalentes, tendremos que probar que: (*a*) si suponemos que A es cierto, B debe ser cierto; (*b*) si suponemos que B es cierto, A debe ser cierto. Así, debemos ser capaces de deducir el enunciado de Clausius a partir del de Kelvin-Planck y viceversa. A continuación daremos algunas indicaciones sobre cómo proceder. Primero, suponga que el enunciado de Kelvin-Planck es verdadero. Temporalmente, suponga que el enunciado de Clausius es falso. Acoplemos una máquina anti-Clausius (un aparato cíclico que absorbe calor de un foco frío y entrega una cantidad igual de calor a un foco caliente sin ningún otro efecto) a una máquina térmica que emplea el mismo par de focos. Demuestre que, si la máquina térmica transfiere calor al foco frío a la misma velocidad que la máquina anti-Clausius absorbe calor de este foco, tenemos una máquina que viola el enunciado de Kelvin-Planck. La existencia de una máquina anti-Clausius es, por tanto, incompatible con la validez del enunciado de Kelvin-Planck, y se ha deducido el enunciado de Clausius a partir del de Kelvin-Planck. Para deducir el enunciado de Kelvin-Planck a partir del enunciado de Clausius, suponga que el enunciado de Clausius es verdadero y acople una máquina térmica anti-Kelvin-Planck con una bomba de calor.

Cuando la máquina anti–Clausius absorbe calor del foco frío a la misma velocidad que la máquina térmica cede calor a dicho foco, tenemos un aparato cíclico que tiene un rendimiento de trabajo neto positivo. El flujo de energía neta del foco frío es cero, por lo que el aporte de energía para el trabajo realizado debe provenir completamente del calor extraído del foco caliente. El sistema combinado es, pues, un aparato cíclico que transforma completamente el calor en trabajo, sin ningún otro efecto y, por lo tanto, viola el enunciado de Kelvin-Planck.

Una máquina anti-Kelvin-Planck transforma completamente el aporte de calor del foco caliente en trabajo. Utilizamos este trabajo para hacer funcionar una bomba térmica a una velocidad que utilice todo el trabajo de la máquina anti-Kelvin-Planck. El sistema combinado es, pues, un sistema cíclico que transfiere el calor del foco frío al caliente sin ningún aporte de trabajo neto, violando así el enunciado de Clausius. De esta manera se completa la demostración.

## Sección 3.4 Cálculo de variaciones de entropía

**3.8** Indique si es verdadero o falso. *(a)* Un cambio de estado del estado 1 al estado 2 produce un aumento mayor en la entropía si se realiza de forma irreversible que si se hace reversiblemente. *(b)* El calor q para un cambio de estado irreversible del estado 1 al estado 2 puede ser diferente del calor para el mismo cambio de estado realizado reversiblemente. *(c)* Cuanto mayor sea la temperatura absoluta de un sistema, menor es el aumento en su entropía producido por una cantidad positiva dada $dq_{rev}$ de flujo de calor reversible. *(d)* La entropía de 20 g de $H_2O$ (*l*) a 300 K y 1 bar es el doble de la entropía de 10 g de $H_2O$ (*l*) a 300 K y 1 bar. *(e)* La entropía molar de 20 g de $H_2O$ (*l*) a 300 K y 1 bar es el doble de la entropía de 10 g de $H_2O$ (*l*) a 300 K y 1 bar. *(f)* Para un proceso isotérmico reversible en un sistema cerrado, $\Delta S$ debe ser cero. *(g)* La integral $\int_1^2 T^{-1} C_v dT$ en la Ecuación (3.29) es siempre igual a $C_v \ln (T_2/T_1)$. *(h)* El cambio en la variación de la entropía del sistema para un proceso adiabático en un sistema cerrado debe ser cero. *(i)* La termodinámica no puede calcular $\Delta S$ para un proceso irreversible. *(j)* Para un proceso reversible en un sistema cerrado, $dq$ es igual a $TdS$. *(k)* Las fórmulas de la Sección 3.4 nos permiten calcular $\Delta S$ para varios procesos, pero no nos permiten encontrar el valor de $S$ de un estado termodinámico.

**(a)** F. **(b)** V. **(c)** V. **(d)** V. **(e)** V. **(f)** F. **(g)** F. **(h)** F. **(i)** F. **(j)** V. **(k)** V.

**3.9** El calor molar de vaporización del Ar en el punto normal de ebullición (87,3 K) es 1,56 kcal/mol. *(a)* Calcule $\Delta S$ cuando se vaporiza 1,00 mol de Ar a 87,3 K y 1 atm. (b) Calcule $\Delta S$ cuando se condensan 5,00 g de Ar gaseoso a líquido a 87,3 K y 1 atm.

**(a)** $\Delta S_{vap} = q/T = (1560 \text{ cal})/(87{,}3 \text{ K}) = 17{,}9 \text{ cal/K}$.

**(b)** $(5{,}00 \text{ g})(1 \text{ mol}/39{,}95 \text{ g}) = 0{,}125 \text{ mol}$.
$q = -(0{,}125 \text{ mol})(1560 \text{ cal/mol}) = -195 \text{ cal}$.
$\Delta S = q/T = (-195 \text{ cal})/(87{,}3 \text{ K}) = -2{,}24 \text{ cal/K}$.

**3.10** Halle $\Delta S$ cuando 2,00 moles de $O_2$ se calientan de 27°C a 127 °C a una $P$ constante de 1,00 atm. Use $C_{P,m}$ del Problema 2.47.

$\Delta S = \int_1^2 dq_{rev}/T = \int_1^2 (C_P/T)\, dT = \int_1^2 n(a/T + b)\, dT = n[a \ln (T_2/T_1) - b(T_2 - T_1)]$. Entonces

$$\Delta S = 2{,}00 \text{ mol}\left(6{,}15 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \ln \frac{400 \text{ K}}{300 \text{ K}} + 0{,}00310 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}^2} 100 \text{ K}\right) = 4.16 \text{ cal/K}$$

**3.11** Calcule $\Delta S$ para convertir 1,00 mol de hielo a 0 °C y 1,00 atm a 1,00 mol de vapor de agua a 100°C y 0,50 atm. Use datos del Problema 2.48.

Para convertir hielo en agua a 0°C, $\Delta S_a = q_{rev}/T$ =(18,015 g)(79,7 cal/g)/(273,15 K) = 5,26 cal/K. Al calentar el agua de 0 a 100°C a 1 atm, $\Delta S_b = \int_1^2 C_P\, dT/T = C_P \ln (T_2/T_1)$= (18,01 g)(1,00 cal/g-K) ln (373,15/273,15) = 5,62 cal/K. En la vaporización del líquido a 100°C y a 1 atm, $\Delta S_c = q_{rev}/T$ = 26,04 cal/K. En la expansión isotérmica del vapor (suponiéndolo gas ideal), la Ecuación (3.29) da $\Delta S_d = nR \ln (V_2/V_1)$ = (1,00 mol)(1,987 cal/mol-K) ln 2 = 1,38 cal/K. Para el proceso completo: $\Delta S$ = 5,26 cal/K + 5,62 cal/K + 26,04 cal/K + 1,38 cal/K = 38,30 cal/K.

**3.12** Calcule $\Delta S$ cuando 1,00 mol de vapor de agua inicialmente a 200°C y 1,00 bar, efectúa un proceso cíclico con $q$ = –145 J.

Cero, ya que el proceso es cíclico.

**3.13** Calcule $\Delta S$ para cada uno de los siguientes cambios en el estado de 2,50 moles de un gas ideal monoatómico con $C_{V,m} = 1{,}5R$ para cualquier temperatura. *(a)* (1,50 atm, 400 K) → (3,00 atm, 600 K). *(b)* (2,50 atm, 20,0 L) → (2,00 atm, 30 L). *(c)* (28,5 L, 400 K) → (42,0 L, 400 K).

Si es un gas ideal con $C_{V,m} = 1{,}5R$ a todas las $T$, la Ecuación (3.29) da $\Delta S = C_V \ln (T_2/T_1) + nR \ln (V_2/V_1) = nR[1{,}5 \ln (T_2/T_1) + \ln (V_2/V_1)]$.

**(a)** (2,50 mol)(8,314 J/mol-K)(1,5 ln 1,5 + ln 0,75 ) = 6,66 J/K.

**(b)** (2,50 mol)(8,314 J/mol-K)(1,5 ln 1,2 + ln 1,5) = 14,1 J/K.

**(c)** (2,50 mol)(8,314 J/mol-K)(0 + ln 1,474) = 8,06 J/K.

**3.14** Para el $N_2(g)$, $C_{P,m}$ es prácticamente constante para temperaturas entre 100 y 400 K a $P$ baja y moderada, siendo su valor $C_{P,m}$ = 29,1 J/(mol K). Calcule $\Delta S$ para la comprensión adiabática reversible de 1,12 g de $N_2$ (g) de 400 tor y 1000 cm³, hasta un volumen final de 250 cm³. Suponga un comportamiento de gas ideal.

0, ya que $dq_{rev} = 0$.

**3.15** Calcule la $\Delta S$ correspondiente a la conversión de 10,0 g de agua superenfriada a –10°C y 1,00 atm a hielo a –10°C y 1,00 atm. Los valores medios de $C_p$, del hielo y el agua superenfriada en el intervalo de 0°C a –10°C son, respectivamente, 0,50 y 1,01 cal/(g °C). Véase también el Problema 2.48.

Considere el camino reversible de la Figura 3.7. En el primer proceso, $\Delta S_1 = C_p \ln (T_2/T_1)$ =(10 g) (1,01 cal/g-K) ln (273,1/263,1) = 0,38 cal/K.
En el segundo proceso $\Delta S_2 = q_{rev}/T$ = –(79,7 cal/g)(10 g)/(273,1 K) = –2,92 cal/K.
En el tercer proceso, $\Delta S_3 = C_p \ln (T_2/T_1)$ = (10 g)(0,50 cal/g-K) ln (263,1/273,1) = –0,19 cal/K.
En el proceso completo, $\Delta S$ = 0,38 cal/K – 2,92 cal/K – 0,19 cal/K = –2,73 cal/K.

**3.16** Señale si $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta S$ son cero, negativos o positivos en cada etapa de un ciclo de Carnot de un gas perfecto.

En el proceso 1 → 2 de la Figura 3.4b: $q > 0$, $w < 0$, $\Delta U = 0$ (ya que $U$ depende solamente de $T$ para un gas perfecto), $\Delta S = q_H/T_H > 0$. En el proceso 2 → 3: $q = 0$, $w < 0$,

$\Delta U < 0$, $\Delta S = 0$ (porque es reversible y adiabático). En el proceso $3 \rightarrow 4$: $q < 0$, $w > 0$, $\Delta U = 0$, $\Delta S = q_C/T_C < 0$. En el proceso $4 \rightarrow 1$: $q = 0$, $w > 0$, $\Delta U > 0$, $\Delta S = 0$.

**3.17** 200 g de oro [$c_p$ = 0,0313 cal/(g °C)] a 120,0°C se despositan sobre 25,0 g de agua a 10,0°C, y el sistema alcanza el equilibrio en un recipiente adiabático. Calcule: *(a)* la temperatura final; *(b)* $\Delta S_{Au}$; (c) $\Delta S_{H_2O}$; (d) $\Delta S_{Au} + \Delta S_{H_2O}$.

**(a)** $m_1c_1|\Delta T_1| = m_2c_2|\Delta T|$ (200 g)(0,0313 cal/g-K)(120°C – $x$) = (25,0 g)(1,00 cal/g-K)($x$ – 10°C). $x$ = 32,0°C.

**(b)** $\Delta S = C_p \ln (T_2/T_1)$. Para Au, $\Delta S$ es (0,0313 cal/g-K)(200 g) ln (305,1/393,1) = –1,59 cal/K.

**(c)** En el caso del agua, $\Delta S$ es (1,00 cal/g-K)(25,0 g) ln (305,1/283,1) = 1,87 cal/K.

**(d)** –1,59 cal/K + 1,87 cal/K = 0,28 cal/K.

**3.18** Calcule $\Delta S$ en la mezcla de 10,0 g de He a 120°C y 1,50 bar con 10,0 g de $O_2$ a 120°C y 1,50 bar.

$\Delta S = n_aR \ln [(n_a + n_b)/n_a] + n_bR \ln [(n_a + n_b)/n_b]$
$n_a$ = 2,50 mol, $n_b$ = 0,312$_5$ mol
$\Delta S$ = (8,314 J/mol-K)[2,50 ln (2,81/2,50) + 0,312$_5$ ln (2,81/0,312$_5$)] = 8,14 J/K.

**3.19** Un sistema consiste en 1,00 mg de ClF en estado gaseoso. Mediante un espectrómetro de masas se separa el gas en las especies $^{35}$ClF y $^{37}$ClF. Calcule $\Delta S$. Las abundancias isotópicas son $^{19}$F = 100%; $^{35}$Cl = 75,8%; $^{37}$Cl = 24,2%.

$\Delta S$ para la separación de la mezcla es el $\Delta S$ de la Ecuación (3.33) cambiando de signo, así $\Delta S = n_aR \ln x_a + n_bR \ln x_b = (n_a + n_b)R(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$. Obtendremos $n_a + n_b =$

$$\frac{0{,}00100 \text{ g}}{(18{,}998 + 35{,}453) \text{ g/mol}} = 1{,}83_7 \times 10^{-5} \text{ mol}.$$

$\Delta S$ = (1,83$_7$ × 10$^{-5}$ mol)(1,987 cal/mol-K)(0,758 ln 0,758 + 0,242 ln 0,242) =
–2,02 × 10$^{-5}$ cal/K = –8,45 × 10$^{-5}$ J/K.

*Recuerde*: No consulte la solución a un problema hasta que haya intentado resolverlo.

**3.20** Supongamos que un sistema aislado se compone de una parte a $T_1$ y otra a $T_2$, con $T_2 > T_1$, separadas por una pared que deja pasar el calor a una velocidad infinitesimal. Muestre que, cuando el calor $dq$ fluye irreversiblemente desde $T_2$ a $T_1$, se tiene $dS = dq/T_1 - dq/T_2$ (que es positivo). (*Sugerencia:* Use dos baños térmicos para llevar a cabo el cambio de estado reversiblemente).

Para realizar el cambio de estado de forma reversible, ponemos la parte a $T_2$ en contacto con un baño térmico cuya temperatura sea infinitesimalmente menor que $T_2$ y esperamos hasta que el calor $dq$ fluya hacia el baño. Después separamos esta parte del sistema y colocamos la parte a $T_1$ en contacto con un baño térmico cuya temperatura sea infinitesimalmente mayor que $T_1$ y esperamos hasta que el calor $dq$ fluya hacia la parte del sistema a $T_1$. Puesto que estas dos corrientes térmicas son reversibles, podemos utilizar la fórmula $dS = dq_{rev}/T$ para escribir el cambio de entropía del sistema como $dS = dq/T_1 - dq/T_2$. (Los cambios de entropía de los baños térmicos son irrelevantes para $dS$ del sistema).

## Sección 3.5 Entropía, reversibilidad e irreversibilidad

**3.21** Indique si es verdadero o falso. (*a*) En un sistema cerrado, *DS* nunca puede ser negativa. (*b*) En un proceso reversible en un sistema cerrado, $\Delta S$ debe ser cero. (*c*) En un proceso reversible en un sistema cerrado, $\Delta S_{univ}$ debe ser cero. (*d*) En un proceso adiabático en un sistema cerrado, $\Delta S$ no puede ser negativo. (*e*) En un proceso en un sistema aislado, $\Delta S$ no puede ser negativo. (*f*) En un proceso adiabático en un sistema cerrado, $\Delta S$ debe ser cero. (*g*) Un proceso adiabático no puede hacer disminuir la entropía de un sistema cerrado. (*h*) En un sistema cerrado se alcanza el equilibrio cuando *S* es máxima.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** V. **(e)** V. **(f)** F. **(g)** V. **(h)** F.

**3.22** Para cada uno de los siguientes procesos, deduzca si cada una de las siguientes cantidades $\Delta S$ y $\Delta S_{univ}$ es positiva, cero o negativa. *(a)* Fusión reversible de benceno sólido a 1 atm y el punto de fusión normal. *(b)* Fusión reversible de hielo a 1 atm y 0°C. *(c)* Expansión adiabática reversible de un gas ideal. *(d)* Expansión isotérmica reversible de un gas ideal. *(e)* Expansión adiabática de un gas ideal en el vacío (experimento de Joule). *(f)* Comprensión adiabática de Joule–Thomson de un gas ideal. *(g)* Calentamiento reversible de un gas ideal a P constante. *(h)* Enfriamiento reversible de un gas ideal a V constante. *(i)* Combustión de benceno en un recipiente con paredes adiabáticas rígidas. *(j)* Expansión adiabática de un gas no ideal en el vacío.

Tomando $dS = dq_{rev}/T$, obtenemos para los signos de $\Delta S$:

**(a)** $dq_{rev} > 0$ entonces $\Delta S > 0$. **(b)** $dq_{rev} > 0$ entonces $\Delta S > 0$.

(c) $dq_{rev} = 0$, entonces $\Delta S = 0$. **(d)** $dq_{rev} > 0$, entonces $\Delta S > 0$.

**(e)** Éste es un proceso irreversible en un sistema aislado, entonces $\Delta S > 0$.

**(f)** Éste es un proceso adiabático irreversible, entonces $\Delta S > 0$. Esto también se deduce de la Ecuación (3.29) siendo $dT = 0$ y $V_2 > V_1$.

**(g)** $dq_{rev} > 0$, por lo tanto $\Delta S > 0$. **(h)** $dq_{rev} < 0$, por lo tanto $\Delta S < 0$.

**(i)** Éste es un proceso irreversible en un sistema aislado, luego $\Delta S > 0$.

**(j)** Éste es un proceso irreversible en un sistema aislado, luego $\Delta S > 0$.

$\Delta S_{univ}$ es 0 en un proceso reversible y positivo en un proceso irreversible. Por lo tanto los valores de $\Delta S_{univ}$ son: **(a)** 0; **(b)** 0; **(c)** 0; **(d)** 0; **(e)** positivo; **(f)** positivo; **(g)** 0; **(h)** 0; **(i)** positivo; **(j)** positivo.

**3.23** *(a)* ¿Cuál es la $\Delta S$ en cada etapa del ciclo de Carnot? *(b)* ¿Cuál es la $\Delta S_{univ}$ en cada etapa del ciclo de Carnot?

**(a)** $q_c/T_c$, 0, $q_f/T_f$, 0. **(b)** 0, 0, 0, 0, ya que cada proceso es reversible.

**3.24** Pruebe la equivalencia del enunciado de Kelvin-Planck y el enunciado entrópico de la segunda ley [en negrita después de la Ecuación (3.40)]. [*Sugerencia*: Puesto que el enunciado entrópico se obtuvo a partir del enunciado de Kelvin-Planck, todo lo que debemos demostrar es que, asumiendo la validez del enunciado entrópico, se

puede obtener el enunciado de Kelvin-Planck [(o el de Clausius que es equivalente al de Kelvin-Planck, como hemos probado en el Problema 3.6)].

Considere que $dS = dq_{rev}/T$ es la diferencial de una función de estado tal que $\Delta S_{univ} \geq 0$ para cualquier proceso. Supongamos que existe una máquina anti–Clausius. Dicha máquina extrae calor $q > 0$ de un foco frío y transmite una cantidad similar de calor al foco caliente, sin ningún otro efecto. Para un ciclo de dicha máquina, $\Delta S_{\text{foco C}} = q/T_H$, $\Delta S_{\text{foco F}} = -q/T_F$, y $\Delta S_{\text{máquina}} = 0$ (ya que el proceso es cíclico). Obtendremos $\Delta S_{univ} = q/T_C - q/T_F = q(T_F - T_C)/T_F T_C < 0$, que viola el supuesto de que $\Delta S_{univ} \geq 0$. De ahí que no pueda existir una máquina anti–Clausius. Esto completa la demostración.

## Sección 3.6 La escala termodinámica de temperaturas

**3.25** Willard Rumpson (que llegó a ser el barón Melvin, K. C. B.) definió una escala de temperaturas tomando la función $\varphi$ de (3.43) como la "raiz cuadrada" y con el punto triple del agua igual a 200,00°M. *(a)* ¿Cuál es la temperatura de ebullición del agua en esta escala? *(b)* ¿Cuál es la temperatura de fusión del hielo en la misma escala?

$-q_F/q_C = \tau_F^2/\tau_C^2$ and $\tau_F/\tau_C = q_F^2/q_C^2$. Por tanto $\tau/200{,}00°\text{M} = q^2/q_{tr}^2$.
Sin embargo, $|q|/|q_{tr}| = T/(273{,}16\ \text{K})$. Por eso la temperatura $\tau$ de Melvin viene dada por $\tau/200{,}00°\text{M} = T^2/(273{,}16\ \text{K})^2$.

**(a)** Para el punto de ebullición, $T = 373{,}13$ K y obtendremos $\tau = 373{,}2$°M.

**(b)** Para el punto de fusión del hielo, $T = 273{,}15$ K y $\tau = 199{,}99$°M.

**3.26** Suponga que una máquina térmica $A$, que funciona mediante un ciclo reversible de Carnot, absorbe una cantidad de calor $q_3$ por ciclo de una fuente a $\tau_3$ y transfiere una cantidad de calor $-q_{2A}$ por ciclo a una fuente a $\tau_2$. Suponga otra máquina de Carnot $B$ absorbe $q_{2B}$ por ciclo de la fuente a $\tau_2$ y transfiere $-q_1$ por ciclo a la fuente a $\tau_1$. Además, $-q_{2A} = q_{2B}$ de forma que el calor que absorbe la máquina $B$ es igual al que desecha la máquina $A$. Demuestre que

$$g(\tau_2,\tau_3)g(\tau_1,\tau_2) = -q_1/q_3$$

donde la función $g$ se define como $1 - e_{rev}$. La fuente a $\tau_2$ puede omitirse, y la combinación de las máquinas $A$ y $B$ puede considerarse como una única máquina de Carnot que opera entre $\tau_3$ y $\tau_1$; así $g(\tau_1, \tau_3) = -q_1/q_3$. Por tanto,

$$g(\tau_1,\tau_2) = \frac{g(\tau_1,\tau_3)}{g(\tau_2,\tau_3)} \tag{3.59}$$

Observe que $\tau_3$ no aparece en el miembro izquierdo de (3.59), por lo que debe cancelarse del numerador y denominador en el miembro de la derecha. Para ello, el numerador debe ser del tipo $\phi(\tau_1)$ y el denominador del tipo $\phi(\tau_2)$, siendo $\phi$ una cierta función. Tenemos entonces,

$$g(\tau_1,\tau_2) = \frac{\phi(\tau_1)}{\phi(\tau_2)} \tag{3.60}$$

que es el resultado buscado. Ecuación (3.42). [Puede encontrarse una derivación más rigurosa de (3.60) a partir de (3.59) en *Denbigh*, pág. 30].

$e_{rev} = 1 + q_C q_H$ y $g = 1 - e_{rev} = -q_F q_C$. Tenemos $g(\tau_2, \tau_3) = -q_{2A}/q_3$ y $g(\tau_1, \tau_2) = -q_1/q_{2B} = q_1/q_{2A}$, entonces $g(\tau_2, \tau_3)g(\tau_1, \tau_2) = -q_1/q_3$.

**3.27** La probabilidad de observar un valor que se desvíe de la media de una distribución gausiana por al menos $x$ desviaciones estándar viene dada por la siguiente serie infinita (M. L. Abramowitz e I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions*, Natl. Bur. Stand. Appl. Math. Ser., 55, 1964, págs. 931-932)

$$\frac{2}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}\left[\frac{1}{x} - \frac{1}{x^3} + \frac{3}{x^5} - \ldots\right]$$

proporciona la probabilidad. La serie es útil para valores razonablemente grandes de $x$. (*a*) Muestre que el 99.7% de las observaciones se encuentran dentro del intervalo de ±3 desviaciones estándar desde el valor medio. (*b*) Calcule la probabilidad de una desviación $\geq 10^6$ desviaciones estándar.

**(a)** La sustitución de $x = 3$ da 0,002736 para la probabilidad de que $x \geq 3$. Por lo tanto, $1 - 0{,}002736 = 0{,}9973$ es la probabilidad de que una observación se encuentre dentro del intervalo de 3 desviaciones normales de la media.

**(b)** La sustitución de $x = 10^6$ da la probabilidad deseada, ya que $p = 8 \times 10^{-7} \times e^{-0.5 \times 10^{12}}$. Si $e^z = 10^y$, entonces empleando logaritmos obtenemos $z \log e = y$; luego $y = -0{,}5 \times 10^{12} \times 0{,}434 = -2{,}2 \times 10^{11}$ y obtendremos $p = 8 \times 10^{-7} \times 10^{-2.2 \times 10^{11}} \approx 10^{-2.2 \times 10^{11}}$.

**3.28** Si la probabilidad de observar un cierto suceso en un único intento es p, la probabilidad de no observarlo será $1 - p$. La probabilidad de no observarlo en $n$ intentos independientes es, por tanto $(1 - p)^n$; la probabilidad de observarlo al menos una vez en los $n$ intentos $1 - (1 - p)^n$. *(a)* Use estas ideas para verificar la Ecuación (3.58). *(b)* ¿Cúantas veces debe lanzarse una moneda para alcanzar el 99% de probabilidad de observar al menos una cara?

**(a)** La probabilidad $p$ de observar una desviación $\geq 10^6$ de desviaciones estándar en una sola observación es de $10^{-2 \times 10^{11}}$. La probabilidad de no observar esta desviación en $n$ intentos es $(1 - 10^{-2 \times 10^{11}})^n$. Si $(1 - 10^{-2 \times 10^{11}})^n = 0{,}5$, la probabilidad de no observar esta desviación es de 0,5 y la probabilidad de observar esta desviación es de 0,5. Obtenemos $\ln 0{,}5 = n \ln (1 - 10^{-2 \times 10^{11}}) \approx -n \times 10^{-2 \times 10^{11}}$, utilizando la Ecuación (8.36). Obtenemos $n = 0{,}7 \times 10^{2 \times 10^{11}}$. Hay $3 \times 10^7$ segundos en un año, así que nos llevaría $(0{,}7 \times 10^{200{,}000{,}000{,}000})/(3 \times 10^7)$ años de cálculos a un ritmo de uno por segundo para alcanzar el 50% de probabilidad.

**(b)** Queremos $1 - (1 - p)^n \geq 0{,}99$. Puesto que $p = \frac{1}{2}$, queremos $0{,}01 \geq 1/2^n$ or $2^n \geq 100$. El valor mínimo de $n$ es 7.

## Problemas generales

**3.29** En cada una de las siguientes series todas las cantidades excepto una tienen algo en común. Indique qué es lo que tienen en común y cual es la cantidad que no pertenece a la serie. (En algunos casos, pueden existir más de una respuesta correcta para el caso de la propiedad en común). *(a) H, U, q, S, T; (b) T, ΔS, q, w, ΔH; (c) q, w, U, ΔU, V, H; (d) ρ, $S_m$, M, V; (e) ΔH, ΔS, dV, ΔP; (f) U, V, ΔH, S, T.*

**(a)** *q*; **(b)** *T*.

**3.30** Calcule el volumen de agua de refrigeración utilizada por minuto en una planta energética de 1000 MW cuyo rendimiento es del 40%. Suponga que el agua de refrigeración experimenta un aumento de temperatura de 10°C (un valor típico) cuando enfría el vapor.

En un minuto de operación, $|w| = (1000 \times 10^6 \text{ J/s})(60 \text{ s}) = 6 \times 10^{10}$ J. Entonces $e = 0{,}40 = |w|/q_C$ y $q_C = (6 \times 10^{10} \text{ J})/0{,}40 = 15 \times 10^{10}$ J en un minuto. De ahí que $q_F = 15 \times 10^{10} \text{ J} - 6 \times 10^{10} \text{ J} = 9 \times 10^{10}$ J por minuto. Considerando $q = mc_p \Delta T$ da $m = (9 \times 10^{10} \text{ J})/(4{,}184 \text{ J/g-K})(10 \text{ K}) = 2 \times 10^9$ g. La densidad del agua es 1 g/cm$^3$, entonces $2 \times 10^9$ cm$^3$ = 2 millones de litros que se utilizan por minuto.

**3.31** Cierto gas perfecto cumple la relación $C_{v,m} = a + bT$, donde $a = 25{,}0$ J/mol·K y b = 0,0300 J/mol K$^2$. 4,00 moles de este gas van desde 300 K y 2,00 atm a 500 K y 3,00 atm. Calcule cada una de las siguientes cantidades para el cambio de estado o indique si es imposible obtener alguna de ellas con la información disponible. (*a*) *q*; (*b*) *w*; (*c*) $\Delta U$; (*d*) $\Delta H$; (*e*) $\Delta S$.

**(a)** *q* no se puede calcular, ya que depende del camino y éste no está especificado.

**(b)** La cantidad que depende del camino, *w*, no se puede calcular.

**(c)** $dU = C_v\, dT = nC_{v,m}\, dT$; $\Delta U = \int_1^2 nC_{v,m}\, dT = \int_1^2 n(a + bT)\, dT =$
$na(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}nb(T_2^2 - T_1^2) = (4{,}00 \text{ mol})(25{,}0 \text{ J/mol-K})(500 - 300)\text{K} + \frac{1}{2}(4{,}00 \text{ mol})$
$(0{,}0300 \text{ J/mol-K}^2)(500^2 - 300^2)\text{K}^2 = 29{,}6$ kJ.

**(d)** $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR\,\Delta T =$
29600 J + (4,00 mol)(8,314 J/mol-K)(200 K) = 36,3 kJ.

**(e)** De (3,29), $\Delta S = \int_1^2 (C_v/T)\, dT + nR \ln (V_2/V_1)$. Pero $C_v/T = nC_{v,m}/T = n(a/T + b)$, entonces $\Delta S =$
$n \int_1^2 (a/T + b)\, dT + nR \ln (V_2/V_1) = na \ln (T_2/T_1) + nb(T_2 - T_1) + nR \ln [(nRT_2/P_2)/(nRT_1/P_1)] =$
(4,00 mol)(25,0 J/mol-K) ln (500/300) + (4,00 mol)(0,0300 J/mol-K$^2$)(500 – 300)K +
(4,00 mol)(8,314 J/mol-K) ln [(500 K)(2,00 atm)/(300 K)(3,00 atm)] = 78,6 J/K.

**3.32** Clasifique los siguientes procesos como reversibles o irreversibles: (*a*) congelación de agua a 0° C y 1 atm; (*b*) congelación de agua superenfriada a –10° C y 1 atm; (*c*) combustión de carbón en $O_2$, para dar $CO_2$ a 800 K y 1 atm; (*d*) rodar de una pelota sobre el suelo con fricción; (*e*) el experimento de Joule–Thomson; (*f*) expansión adiabática de un gas en el vacío (el experimento de Joule); (*g*) aumento infinitamente lento de la presión, mediante un pistón sin rozamiento, de una mezcla en equilibrio de $N_2$, $H_2$ y $NH_3$, con el consiguiente desplazamiento del equilibrio.

**(a)** Rev; **(b)** irrev; **(c)** irrev; **(d)** irrev; **(e)** irrev; **(f)** irrev; **(g)** rev.

**3.33** Para cada par de sistemas indique cuál tiene mayor *U* y cuál tiene mayor *S* (si la desigualdad existe). (*a*) 5 g de Fe a 20°C y 1 atm frente a 10 g de Fe a 20°C y 1 atm; (*b*) 2 g de agua líquida a 25°C y 1 atm frente a 2 g de vapor de agua a 25°C y 20 torr; (*c*) 2 g de benceno a 25°C y 1 bar frente a 2 g de benceno a 40°C y 1 bar; (*d*) Un sistema consistente en 2 g de metal M a 300 K y 1 bar y 2 g de M a 310 K y un bar frente a un sistema de 4 g de M a 305 K y 1 bar. Suponga que el calor específico de M es constante en el intervalo de 300 a 310 K y que el cambio de volumen de M es despreciable en este intervalo. (*e*) 1 mol de un gas ideal a 0°C y 1 atm frente a 1 mol del mismo gas a 0°C y 5 atm.

**(a)** Puesto que *U* y *S* son extensivas, los 10 g tienen mayor *U* y mayor *S*.

**(b)** El vapor; el vapor.

**(c)** El benceno a 40°C; el benceno a 40°C.

**(d)** Si el sistema a 300 y 310 K está adiabáticamente cerrado, irá de forma espontánea al estado de 305 K. Puesto que $S$ aumenta en un proceso adiabático espontáneo, el sistema a 305K tiene mayor $S$. Dado que $q = 0$ y $w$ es despreciable en este proceso, los dos sistemas tienen igual $U$.

**(e)** Ninguno; el gas a 1–atm.

**3.34** ¿Cuál de las integrales cíclicas de las siguientes expresiones debe anularse para un sistema cerrado en el que se efectúe trabajo P-V exclusivamente? *(a)* $\oint PdV$; *(b)* $\oint(PdV+VdP)$; *(c)* $\oint VdV$; *(d)* $\oint dq_{rev}/T$; *(e)* $\oint HdT$; *(f)* $\oint dU$; *(g)* $\oint dq_{rev}$; *(h)* $\oint dq_P$; *(i)* $\oint dw_{rev}$; *(j)* $\oint dw_{rev}/P$.

$P\,dV + V\,dP = d(PV)$, $V\,dV = d(\frac{1}{2}V^2)$, $dq_{rev}/T = dS$, $dq_P = dH$, y $dw_{rev}/P = -dV$, entonces $b$, $c$, $d$, $f$, $h$, y $j = 0$.

**3.35** Considere las siguientes cantidades $C_P$, $C_{P,m}$, $R$ (la constante de los gases), $k$ (la constante de Boltzmann), $q$, $U/T$. *(a)* ¿Cuáles tienen las mismas dimensiones que $S$?. *(b)* ¿Cuáles tienen las mismas dimensiones que $S_m$?

**(a)** $C_P$, $k$, $U/T$; **(b)** $C_{P,m}$, $R$

**3.36** ¿Cuál es la relevancia del siguiente texto de la opereta de Gilbert y Sullivan *H. M. S. Pinafore* para la termodinámica? "¿Qué?, ¿nunca? - ¡No, nunca!- ¡Qué! ¿nunca? - Bueno, ¡casi nunca!"

La segunda ley de la termodinámica no se viola "casi nunca".

**3.37** En los trópicos, el agua de la superficie del océano está más caliente que el agua profunda. Alguien propone tomar calor de la superficie caliente, transformar parte en trabajo y desechar el resto en la zona más fría. ¿Viola esta propuesta la segunda ley?

No. (Se ha construido una planta piloto utilizando este método).

**3.38** Use (3.15) para demostrar que es imposible alcanzar el cero absoluto de temperaturas.

Suponga que preparamos un baño a $T_F = 0$ y reducimos la temperatura del motor a cero absoluto. Entonces $e_{rev}$ sería igual a 1. El ciclo de Carnot convertiría completamente el calor $q_C$ en trabajo. Pero, esto violaría el enunciado de Kelvin-Planck de la segunda ley. De ahí que no podamos alcanzar el cero absoluto. (Ver también Sección 5.11 en el texto).

**3.39** Se añade un cristal infinitesimal de hielo a 10,0 g de agua líquida superenfriada a –10,0 °C en un contenedor adiabático, y el sistema alcanza el equilibrio a una presión constante de 1 atm. (*a*) Calcule $\Delta H$ del proceso. (*b*) El estado de equilibrio contendrá algo de hielo, bien como hielo más agua líquido a 0°C, o como hielo puro a una $T$ de 0 °C o menor. Emplee la respuesta (*a*) para deducir exactamente cómo es el estado de equilibrio. (*c*) Calcule $\Delta S$ del proceso. (Véase el Problema 2.48 para obtener los datos necesarios).

**(a)** $\Delta H = q_P = 0$.

**(b)** Suponga que el estado final consiste en hielo a 0°C, sin líquido presente. Un camino hipotético

para alcanzar este estado es calentar el líquido superenfriado de –10°C a 0°C y seguidamente congelar todo el líquido a 0°C. $\Delta H$ para calentar el líquido es (1,00 cal/g-K)(10,0 g)(10,0 K) = 100 cal y $\Delta H$ para congerlarlo es –(79,7 cal/g)(10,0 g) = –797 cal. El $\Delta H$ total es –697 cal, y no 0. Por lo tanto, el estado de equilibrio no es hielo a 0°C. Si el estado de equilibrio fuese todo el hielo a temperaturas por debajo de 0°C, $\Delta H$ sería incluso más negativo que –697 cal, y por ello, éste no es el estado de equilibrio. El estado de equilibrio debe consistir en hielo y agua a 0°C. Para cumplir con la condición de que $\Delta H = 0$, la masa $m_{\text{hielo}}$ de hielo producida debe ser $-(79{,}7 \text{ cal/g})m_{\text{hielo}} = -100$ cal y $m_{\text{hielo}} = 1{,}25$ g. La masa de líquido restante es 10,0 g – 1,25 g = $8{,}7_5$ g.

**(c)** Un camino reversible para el proceso es

$$\text{líq. a } -10°\text{C} \xrightarrow{a} \text{líq. a } 0°\text{C} \xrightarrow{b} m_{\text{hielo}} + m_{\text{líq}} \text{ a } 0°\text{C}$$

$\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = (10{,}0 \text{ g})(1{,}00 \text{ cal/g-K}) \ln (273/263) - (79{,}7 \text{ cal/g})(1{,}25 \text{ g})/(273 \text{ K}) = 0{,}373 \text{ cal/K} - 0{,}365 \text{ cal/K} = 0{,}008 \text{ cal/K}$, donde se utilizaron (3.30) y (3.25).

**3.40** Indique las unidades en el SI de (*a*) $S$; (*b*) $S_m$; (*c*) $q$; (*d*) $P$; (*e*) $M_r$ peso molecular; (*f*) $M$ (masa molecular).

**(a)** J/K; **(b)** J/mol-K; **(c)** J; **(d)** Pa = N/m$^2$; **(e)** sin unidades; **(f)** kg/mol.

**3.41** ¿Cuál de los siguientes enunciados puede probarse a partir de la segunda ley de la termodinámica? (*a*) En cualquier sistema cerrado, el equilibrio corresponde a la posición de máxima entropía del sistema. (*b*) La entropía de un sistema aislado debe permanecer constante. (*c*) En un sistema encerrado entre paredes impermeables y adiabáticas, la entropía es máxima en el equilibrio. (*d*) La entropía de un sistema cerrado nunca puede disminuir. (*e*) La entropía de un sistema aislado nunca puede disminuir.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** F. **(e)** V.

**3.42** ¿Verdadero o falso? (*a*) Para todo proceso en un sistema aislado, $\Delta T = 0$. (*b*) Para todo proceso en un sistema aislado que no tiene energía macroscópica cinética ni potencial, $\Delta U = 0$. (*c*) Para todo proceso en un sistema aislado $\Delta S = 0$. (*d*) Si un sistema cerrado sufre un proceso reversible en el cual $\Delta V = 0$, el trabajo $P$-$V$ hecho sobre el sistema en este proceso debe ser cero. (*e*) La $\Delta S$ cuando 1 mol de $N_2$ (*g*) pasa irreversiblemente de 25°C y 10 L a 25°C y 20 L debe ser la misma que cuando 1 mol de $N_2$ (*g*) pasa reversiblemente de 25°C y 10 L a 25°C y 20 L. (*f*) $\Delta S = 0$ para cualquier proceso en un sistema cerrado. (*g*) Para cualquier proceso reversible en un sistema cerrado, $\Delta S = \Delta H/T$. (*h*) Un proceso en un sistema cerrado que tiene $\Delta T = 0$ debe tener $\Delta U = 0$. (*i*) $q = 0$ para cualquier proceso isotérmico en un sistema cerrado. (*k*) En cualquier proceso cíclico, los estados inicial y final del sistema son los mismos y los estados inicial y final del entorno son los mismos.

**(a)** Falso. (Por ejemplo, un gas no ideal que se expande en el vacío puede sufrir un cambio en $T$ el experimento de Joule).

**(b)** Verdadero.

**(c)** Falso: $S$ aumenta en un proceso irreversible en un sistema aislado.

**(d)** Falso. Por ejemplo, un ciclo de Carnot es reversible, tiene $\Delta V = 0$ y $w \neq 0$.

**(e)** Verdadero, porque $S$ es una función de estado.

**(f)** Falso, por ejemplo, $\Delta S \neq 0$ en una expansión adiabática (irreversible) de un gas ideal en el vacío.

**(g)** Falso (a menos que $T$ y $P$ sean constantes).

**(h)** Falso. (Un contraejemplo es la fusión del hielo a 0°C).

**(i)** Falso. (Se necesita sólo reversibilidad y presión constante).

**(j)** Falso. (Un contraejemplo es la fusión del hielo a 0°C).

**(k)** Falso. (Solamente el sistema tiene que volver a su estado inicial).

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

# EQUILIBRIO MATERIAL

# 4

## Sección 4.4 Las funciones de Gibbs y de Helmholtz

**4.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) Las cantidades *U, H, A* y *G* tienen todas las mismas dimensiones. (*b*) La relación $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ es válida para cualquier proceso. (*c*) $G = A + PV$. (*d*) En cualquier sistema en equilibrio térmico y mecánico y capaz de realizar sólo trabajo *P–V*, la función de estado *G* es mínima cuando se alcanza el equilibrio material. (*e*) La energía de Gibbs de 12 g de hielo a 0°C y 1 atm es menor que la energía de Gibbs de 12 g de agua líquida a 0°C y 1 atm. (*f*) Las cantidades SdT, TdS, VdP y $\int_{P_1}^{P_2}$ VdP tienen todas dimensiones de energía.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** F. **(e)** F. **(f)** V.

**4.2** Calcule $\Delta G$, $\Delta A$ y $\Delta S_{univ}$ para cada uno de los siguientes procesos e indique cualquier aproximación que se realice: (*a*) fusión reversible de 36,0 g de hielo a 0 °C y 1 atm (use datos del Problema 2.48); (*b*) vaporización reversible de 39 g de $C_6H_6$ en su punto de ebullición normal: 80,1°C, y 1 atm; (*c*) expansión adiabática de 0,100 moles de un gas perfecto en el vacío (experimento de Joule) con una temperatura inicial de 300 K, si el volumen inicial es de 2,00 L y el volumen final de 6,00 L.

Los procesos *a* y *b* son reversibles, isotérmicos e isobáricos y tienen $\Delta S = q_P/T$.

**(a)** $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = q_P - T(q_P/T) = 0$. $\Delta A = \Delta U - T\Delta S = q_P + w - T(q_P/T) = w = -\int_{V_1}^{V_2} P\,dV =$ $-P\Delta V = -(1\text{ atm})[(36{,}0\text{ g})/(1{,}000\text{ g/cm}^3) - (36{,}0\text{ g})/(0{,}917\text{ g/cm}^3)] =$ $(3{,}26\text{ cm}^3\text{ atm})(8{,}314\text{ J}/82{,}06\text{ cm}^3\text{–atm}) = 0{,}330\text{ J}$.

**(b)** Como en (*a*), $\Delta G = 0$ y $\Delta A = w = -P\Delta V = -P(V_{gas} - V_{liq}) \approx -PV_{gas} =$ $-nRT = -(0{,}50\text{ mol})(8{,}314\text{ J/mol-K})(353{,}2\text{ K}) = -1{,}47\text{ kJ}$.

**(c)** Ya que el gas es perfecto, la *T* final es 300 K. $\Delta H = 0$ y $\Delta U = 0$, ya que *U* y *H* dependen solamente de *T* para un gas ideal. Partiendo de (3.29), $\Delta S = nR \ln(V_2/V_1) =$ $(0{,}100\text{ mol})(8{,}314\text{ J/mol-K}) \ln(6{,}00/2{,}00) = 0{,}91_3\text{ J/K}$. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S =$ $0 - (300\text{ K})(0{,}91_3\text{ J/K}) = -274\text{ J}$. $\Delta A = \Delta U - T\Delta S = -274\text{ J}$. Los procesos *a* y *b* son reversibles y, por tanto $\Delta S_{univ} = 0$. Para el proceso *c*, no hay cambios en el entorno, así que $\Delta S_{univ} =$ $\Delta S = 0{,}91_3\text{ J/K}$.

## Sección 4.5 Relaciones termodinámicas para un sistema en equilibrio

**4.3** Exprese cada una de las siguientes velocidades de variación en términos de las funciones de estado. (*a*) La velocidad de variación de *U* con respecto a la temperatura en un sistema que se mantiene a volumen constante.

($b$) La velocidad de variación de $H$ con respecto a la temperatura en un sistema que se mantiene a presión constante. ($c$) La velocidad de variación de $S$ con respecto a la temperatura en un sistema que se mantiene a presión constante.

**(a)** $C_V$; **(b)** $C_P$; **(c)** $C_P/T$.

**4.4** La relación $(\partial U/\partial S)_V = T$ [Ecuación (4.37)] es importante porque relaciona las tres funciones de estado termodinámicas fundamentales $U$, $S$ y $T$. La recíproca de esta relación $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$, muestra que la entropía siempre aumenta cuando la energía interna aumenta a volumen constante. Use la Ecuación de Gibbs para $dU$ para demostrar que $(\partial S/\partial V)_U = P/T$.

Tomando $dU = 0$ en $dU = T\,dS - P\,dV$, obtenemos $0 = T\,dS_U - P\,dV_U$ y por tanto $(\partial S/\partial V)_U \equiv (\partial S/\partial V)_U = P/T$.

**4.5** Verifique las relaciones de Maxwell (4.44) y (4.45).

Para $dH = T\,dS + V\,dP = M\,dx + N\,dy$, tenemos $M = T$, $N = V$, $x = S$, $y = P$, y $(\partial M/\partial y)_x = (\partial N/\partial x)_y$ da $(\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P$. Las ecuaciones (4.45) se obtienen de la misma forma de las Ecuaciones (4.35) y (4.36).

**4.6** Use los datos que preceden a la Ecuación (4.54) para calcular para el agua a 30°C y 1 atm: ($a$) $(\partial U/\partial V)_T$; ($b$) $\mu_{JT}$.

**(a)** El uso de $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P$ da

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{(3{,}04 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1})(303{,}15\ \text{K})}{4{,}52 \times 10^{-5}\ \text{atm}^{-1}} - 1\ \text{atm} = 2040\ \text{atm}$$

**(b)** El uso de $\mu_{JT} = V(\alpha T - 1)/C_P$ da $\mu_{JT}$, obteniéndose

$$\frac{18{,}1\ \text{cm}^3/\text{mol}}{17{,}99\ \text{cal/mol-K}}\,[(3{,}04 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1})(303{,}1\ \text{K}) - 1] \times$$

$(1{,}987\ \text{cal})/(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm}) = -0{,}0221\ \text{K/atm}$.

**4.7** Dado que para el $CHCl_3$ a 25°C y 1 atm: $\rho = 1{,}49\ \text{g/cm}^3$, $C_{P,m} = 116\ \text{J/(mol K)}$, $\alpha = 1{,}33 \times 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$ y $\kappa = 9{,}8 \times 10^{-5}$ $\text{atm}^{-1}$, calcule $C_{V,m}$ para el $CHCl_3$ a 25°C y 1 atm.

A partir de (4.53), $C_{P,m} - C_{V,m} = TV_m\alpha^2/\kappa$.
$V_m = M/\rho = (119{,}4\ \text{g/mol})/(1{,}49\ \text{g/cm}^3) = 80{,}1\ \text{cm}^3\text{/mol}$.
$TV_m\alpha^2/\kappa = (298\ \text{K})(80{,}1\ \text{cm}^3\text{/mol})(0{,}00133\ \text{K}^{-1})^2/(9{,}8 \times 10^{-5}\ \text{atm}^{-1}) =$
$(431\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(8{,}314\ \text{J}/82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm}) = 44\ \text{J/mol-K}$.
Entonces $C_{V,m} = (116 - 44)\ \text{J/mol-K} = 72\ \text{J/mol-K}$.

**4.8** Para un líquido con valores típicos $\alpha = 10^{-3}\ \text{K}^{-1}$, $\kappa = 10^{-4}\ \text{atm}^{-1}$, $V_m = 50\ \text{cm}^3\text{/mol}$, $C_{P,m} = 40\ \text{cal/mol K}$ calcule a 25°C y 1 atm: ($a$) $(\partial H_m/\partial T)_P$; ($b$) $(\partial H_m/\partial P)_T$; ($c$) $(\partial U/\partial V)_T$; ($d$) $(\partial S_m/\partial T)_P$ ($e$) $(\partial S_m/\partial P)_T$; ($f$) $C_{V,m}$; ($g$) $(\partial A/\partial V)_T$.

Dividiendo (4.30) por $n$ da $(\partial H_m/\partial T)_P = C_{P,m}$. Para ($b$), usamos (4.48) dividido por $n$; para ($c$), (4.47); para ($d$), (4.49)/$n$; para ($e$), (4.50)/$n$; para ($f$), (4.53)/$n$; para ($g$), utilizamos $(\partial A/\partial V)_T = -P$, que se obtiene de (4.35). La sustitución de los datos numéricos da:

**(a)** $(\partial H_m/\partial T)_P = C_{P,m} = 40$ cal/mol-K.

**(b)** $(\partial H_m/\partial P)_T = V_m - TV_m\alpha = 50$ cm$^3$/mol $-(298$ K$)(50$ cm$^3$/mol$)(10^{-3}$ K$^{-1}) = 35$ cm$^3$/mol $=$ $(35$ cm$^3$/mol$)(1{,}99$ cal/82 cm$^3$-atm$) = 0{,}85$ cal/atm-mol.

**(c)** $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P = (10^{-3}$ K$^{-1})(298$ K$)/(10^{-4}$ atm$^{-1}) - 1$ atm $=$ $3000$ atm $= (3000$ atm$)(1{,}99$ cal$)/(82$ cm$^3$-atm$) = 70$ cal/cm$^3$.

**(d)** $(\partial S_m/\partial T)_P = C_{P,m}/T = (40$ cal/mol-K$)/(298$ K$) = 0{,}13$ cal/mol-K$^2$.

**(e)** $(\partial S_m/\partial P)_T = -\alpha V_m = -(10^{-3}$ K$^{-1})(50$ cm$^3$/mol$)(1{,}99$ cal$)/(82$ cm$^3$-atm$) =$ $-0{,}001_2$ cal/mol-K-atm.

**(f)** $C_{V,m} = C_{P,m} - TV_m\alpha^2/\kappa =$
$(40$ cal/mol-K$) - (298$ K$)(50$ cm$^3$/mol$)(10^{-6}$ K$^{-2})/(10^{-4}$ atm$^{-1}) =$
$40$ cal/mol-K $-(150$ cm$^3$-atm/mol-K$)(1{,}99$ cal/82 cm$^3$-atm$) =$
$40$ cal/mol-K $-3_6$ cal/mol-K $= 36$ cal/mol-K.

**(g)** $(\partial A/\partial V)_T = -P = -(1$ atm$)(1{,}99$ cal/82 cm$^3$-atm$) = -0{,}024$ cal/cm$^3$, donde se utilizaron (1.19) y (1.21).

**4.9** Demuestre que $(\partial U/\partial P)_T = -TV\alpha + PV\kappa$: (*a*) comenzando por la Ecuación de Gibbs para $dU$; (*b*) partiendo de (4.47) para $(\partial U/\partial V)_T$.

**(a)** La Ecuación de Gibbs $dU = T\,dS - P\,dV$ se convierte en $dU_T = T\,dS_T - P\,dV_T$ a $T$ constante. Dividiendo por $dP_T$ se obtiene $dU_T/dP_T = T\,dS_T/dP_T - P\,dV_T/dP_T$ o $(\partial U/\partial P)_T = T(\partial S/\partial P)_T - P(\partial V/\partial P)_T$. Pero la Ecuación de Maxwell (4.45) da $(\partial S/\partial P)_T = -(\partial V/\partial T)_P$, así que $(\partial U/\partial P)_T = -T(\partial V/\partial T)_P - P(\partial V/\partial P)_T = -TV\alpha + PV\kappa$.

**(b)** A partir de (1.35) tenemos $(\partial U/\partial P)_T = (\partial U/\partial V)_T(\partial V/\partial P)_T = -(\partial U/\partial V)_T\kappa V$. Combinando este resultado con (4.47) obtenemos el resultado deseado.

**4.10** Demuestre que $(\partial U/\partial T)_P = C_P - PV\alpha$: (*a*) comenzando por $dU = TdS - PdV$; (*b*) sustituyendo (4.26) en (4.30).

**(a)** A $P$ constante. $dU_P = T\,dS_P - P\,dV_P$. Dividiendo por $dT_P$ tenemos $(\partial U/\partial T)_P = T(\partial S/\partial T)_P - P(\partial V/\partial T)_P = C_P - PV\alpha$, donde se utilizaron (4.31) y (4.39).

**(b)** $C_P = (\partial H/\partial T)_P = [\partial(U + PV)/\partial T]_P = (\partial U/\partial T)_P + P(\partial V/\partial T)_P$, así que $(\partial U/\partial T)_P = C_P - P(\partial V/\partial T)_P = C_P - PV\alpha$.

**4.11** Partiendo de $dH = TdS + VdP$ demuestre que $(\partial H/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - 1/\kappa$.

A $T$ constante, tenemos $dH_T = T\,dS_T + V\,dP_T$. Dividiendo por $dV_T$ se obtiene $(\partial H/\partial V)_T = T(\partial S/\partial V)_T + V(\partial P/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V + V(\partial P/\partial V)_T =$ $\alpha T/\kappa - 1/\kappa$, donde se usaron (4.45), (1.42), (1.44), y (1.32).

**4.12** Considere sólidos, gases y líquidos a presiones bajas o moderadas. ¿Para cuál de ellos $C_{P,m} - C_{V,m}$ es generalmente: (*a*) mayor?; (*b*) menor?

**(a)** Líquidos. **(b)** Sólidos.

**4.13** Verifique la *Ecuación de Gibbs-Helmholtz*: $[\partial(G/T)/\partial T]_P = -H/T^2$.

Diferenciando y usando (4.51) se obtiene

$$\left(\frac{\partial(GT^{-1})}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T^2}G + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\frac{H-TS}{T^2} - \frac{S}{T} = -\frac{H}{T^2}$$

**4.14** Obtenga las ecuaciones en (4.31) para $(\partial S/\partial T)_P$ y $(\partial S/\partial T)_V$ a partir de las ecuaciones de Gibbs (4.33) y (4.34) para $dU$ y $dH$.

A $V$ constante, $dU = T\,dS - P\,dV$ se convierte en $dU_V = T\,dS_V$. Dividiendo por $dT_V$ y utilizando (4.29) se obtiene $C_V = (\partial U/\partial T)_V = T(\partial S/\partial T)_V$. A $P$ constante, (4.34) es $dH_P = T\,dS_P$ y dividiendo por $dT_P$ se obtiene $C_P = (\partial H/\partial T)_P = T(\partial S/\partial T)_P$.

**4.15** Demuestre que $\mu_J = (P - \alpha T\kappa^{-1})/C_P$, donde $\mu_J$ es el coeficiente de Joule.

A partir de (2.63), $\mu_J = -(\partial U/\partial V)_T/C_V$. Utilizando (4.47) obtenemos el resultado deseado.

*Recuerde*: No mire la solución del problema hasta que haya hecho un serio esfuerzo por resolverlo

**4.16** Cierto gas obedece la ecuación de estado $PV_m = RT(1 + bP)$, donde $b$ es una constante. Pruebe que para este gas: (*a*) $(\partial U/\partial V)_T = bP^2$; (*b*) $C_{P,m} - C_{V,m} = R(1 + bP)^2$; (*c*) $\mu_{JT} = 0$.

$V_m = RT/P + bRT$. $\alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_P = (1/V_m)(R + bPR)/P =$
$R(1 + bP)/PV_m$. $\kappa = -(1/V_m)(\partial V_m/\partial P)_T = RT/P^2V_m$.
$(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P = (1 + bP)P - P = bP^2$. $C_{P,m} - C_{V,m} = TV_m\alpha^2/\kappa =$
$(R + bPR)^2/R = R(1 + bP)^2$. $\mu_{JT} = V(\alpha T - 1)/C_P =$
$(V/C_P)[RT(1 + bP)/PV_m - 1] = (V/C_P)(PV_m/PV_m - 1) = 0$.

**4.17** Use las Ecuaciones (4.30), (4.42) y (4.48) para demostrar que $(\partial C_P/\partial P)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_P$. Los volúmenes de las sustancias aumentan aproximadamente de forma lineal con $T$, por lo que $\partial^2 V/\partial T^2$ es en general bastante pequeño. En consecuencia, la dependencia de $C_P$ con la presión puede despreciarse generalmente excepto si se trata de presiones muy elevadas.

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

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P$$

**4.18** El volumen del Hg en el intervalo de temperaturas de 0 a 100°C a 1 atm viene dado por $V = V_0(1 + at + bt^2)$, donde $a = 0{,}18182 \times 10^{-3}\,°C^{-1}$, $b = 0{,}78 \times 10^{-8}°C^{-2}$, y donde $V_0$ es el volumen a 0°C y $t$ es la temperatura Celsius.

La densidad del mercurio a 1 atm y 0°C es 13,595 g/cm³. (*a*) Use el resultado del Problema 4.17 para calcular $(\partial C_{P,m}/\partial P)_T$ para el mercurio a 25°C y 1 atm. (*b*) Dado que $C_{P,m}$ del mercurio a 1 atm y 25°C es 6,66 cal mol$^{-1}$ K$^{-1}$. Calcule $C_{P,m}$ para el mercurio a 25°C y $10^4$ atm.

**(a)** $V = V_0 + aV_0(T - 273\text{ K}) + bV_0(T - 273\text{ K})^2$,
$(\partial V/\partial T)_P = aV_0 + 2bV_0(T - 273\text{ K})$ y $(\partial^2 V/\partial T^2) =$
$2bV_0$. $(\partial C_{P,m}/\partial P)_T = -T(\partial^2 V_m/\partial T^2)_P = -2bV_{m,0}T$, así que $(\partial C_{P,m}/\partial P)_T =$
$-2(0{,}78 \times 10^{-8}\text{ K}^{-2})(298\text{ K})(200{,}6\text{ g/mol})/(13{,}595\text{ g/cm}^3) =$
$(-6{,}8_6 \times 10^{-5}\text{ cm}^3\text{ K}^{-1}\text{ mol}^{-1})(1{,}987\text{ cal})/(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm}) =$
$-1{,}66 \times 10^{-6}$ cal/mol-K-atm.

**(b)** $\Delta C_{P,m} \approx (\partial C_{P,m}/\partial P)_T \Delta P = (-1{,}66 \times 10^{-6}\text{ cal/mol-K-atm})(10^4\text{ atm}) = -0{,}02$ cal/mol-K.
$C_{P,m} = 6{,}66$ cal/mol-K $-0{,}02$ cal/mol, K $= 6{,}64$ cal/mol-K.

**4.19** Para un líquido que obedece la Ecuación de estado $V_m = c_1 + c_2T + c_3T^2 - c_4P - c_5PT$, [Ecuación (1.40)]. Halle las expresiones para cada una de las siguientes propiedades en función de las constantes $c$, de $C_P$, $P$, $T$ y $V$: (*a*) $C_P - C_V$; (*b*) $(\partial U/\partial V)_T$; (*c*) $(\partial S/\partial P)_T$; (*d*) $\mu_{JT}$; (*e*) $(\partial S/\partial T)_P$; (*f*) $(\partial G/\partial P)_T$.

**(a)** $C_P - C_V = TV\alpha^2/\kappa$. Como en el Problema 1.47, $\alpha = (1/V_m)(c_2 + 2c_3T - c_5P)$ y $\kappa = (c_4 + c_5T)/V_m$. Así que $C_P - C_V = nT(c_2 + 2c_3T - c_5P)^2/(c_4 + c_5T)$, ya que $V/V_m = n$.

**(b)** $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P = T(c_2 + 2c_3T - c_5P)/(c_4 + c_5T) - P$.

**(c)** $(\partial S/\partial P)_T = -\alpha V = -n(c_2 + 2c_3T - c_5P)$.

**(d)** $\mu_{JT} = (V_m/C_{P,m})(\alpha T - 1) = (T/C_{P,m})(c_2 + 2c_3T - c_5P) - V_m/C_{P,m}$.

**(e)** $(\partial S/\partial T)_P = C_P/T$.

**(f)** $(\partial G/\partial P)_T = V$.

**4.20** Un proceso reversible y adiabático es un proceso isoentrópico ($S$ constante). (*a*) Sea $\alpha_S = V^{-1}(\partial V/\partial T)_S$. Utilice la primera Ecuación de Maxwell en (4.44) y las ecuaciones (1.32), (1.35) y (4.31) para demostrar que $\alpha_S = -C_V\alpha/TV\kappa$. (*b*) Evalúe $\alpha_S$ para un gas perfecto. Integre el resultado, suponiendo que $C_V$ es constante, y verifique que obtiene la Ecuación (2.76) para un proceso adiabático reversible en un gas perfecto. (*c*) La compresibilidad adiabática es $\kappa_S \equiv -V^{-1}(\partial V/\partial P)_S$. Comenzando por $(\partial V/\partial P)_S = (\partial V/\partial T)_S(\partial T/\partial P)_S$, demuestre que $\kappa_S = C_V\kappa/C_P$.

**(a)** $(\partial V/\partial T)_S = 1/(\partial T/\partial V)_S = -1/(\partial P/\partial S)_V = -(\partial S/\partial P)_V = -(\partial S/\partial T)_P(\partial T/\partial P)_V = -(C_V/T)/(\partial P/\partial T)_V =$
$-C_V\kappa/\alpha T$, donde se usó la Ecuación (1.45). Por lo tanto $\alpha_S = -C_V\kappa/TV\alpha$.

**(b)** Para un gas ideal, $\alpha = 1/T$ y $\kappa = 1/P$ [ecuaciones (1.46) y (1.47)], así que $\alpha_S = -C_V/PV =$
$-C_V/nRT = -C_{V,m}/RT = V^{-1}(\partial V/\partial T)_S$, entonces $dV/V = -(C_{V,m}/RT)\,dT$ a $S$ constante, y $\ln(V_2/V_1) =$
$(C_{V,m}/R)\ln(T_1/T_2) = \ln(T_1/T_2)^{C_{V,m}/R}$; por lo tanto $V_2/V_1 = (T_1/T_2)^{C_{V,m}/R}$ o $T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{R/C_{V,m}}$.

**(c)** $(\partial V/\partial P)_S = (\partial V/\partial T)_S(\partial T/\partial P)_S$. A partir de (*a*), $(\partial V/\partial T)_S = -C_V\kappa/\alpha T$. A partir de (4.44), $(\partial T/\partial P)_S =$
$(\partial V/\partial S)_P = [(\partial S/\partial V)_P]^{-1} = [(\partial S/\partial T)_P(\partial T/\partial V)_P]^{-1} = (C_P/T)^{-1}(\partial V/\partial T)_P = (T/C_P)\alpha V = \alpha TV/C_P$.
Entonces $(\partial V/\partial P)_S = (-C_V\kappa/\alpha T)(\alpha TV/C_P) = -C_V\kappa V/C_P$; $\kappa_S = -V^{-1}(\partial V/\partial P)_S = C_V\kappa/C_P$.

**4.21** Como todos los gases ideales son perfectos (Sección 4.5) y como para un gas perfecto $(\partial H/\partial P)_T = 0$ Ecuación (2.70), tenemos que $(\partial H/\partial P)_T = 0$ en un gas ideal. Verifique este resultado directamente a partir de (4.48).

$(\partial H/\partial P)_T = V - T(\partial V/\partial T)_P$. Para un gas ideal $V = nRT/P$ y $(\partial V/\partial T)_P = nR/P$, entonces $(\partial H/\partial P)_T = nRT/P - T(nR/P) = 0$.

**4.22** La Ecuación (4.58) mostraba que $U_{intermol,m} = -a/V_m$ en un gas que cumpla la Ecuación de estado de Van der Waals. Para moléculas comunes de pequeño y mediano tamaño, $a$ se encuentra típicamente entre $10^6$ y $10^7$ cm$^6$ atm mol$^{-2}$ (Sección 8.4). Calcule el intervalo de valores típicos de $U_{intermol,m}$ en un gas a 25°C y 1 atm. Repita el cálculo para 25°C y 40 atm.

A 25°C y 1 atm, $V_m = RT/P = 24500$ cm$^3$/mol y $U_{intermol,m} = -a/V_m =$
$-(10^6 \text{ to } 10^7)$(cm$^6$-atm/mol$^2$)/(24500 cm$^3$/mol) =
(−40 to −400)(cm$^3$-atm/mol)(1,99 cal/82 cm$^3$-atm) = −1 a −10 cal/mol,
donde se usaron (1.19) y (1.21). A 25°C y 40 atm,
$V_m \approx RT/P = 610$ cm$^3$/mol y $U_{intermol,m} \approx -40$ a −400 cal/mol.

**4.23** (*a*) Para el $(C_2H_5)_2O$ use la Figura (4.4) para calcular $\Delta U_m$ de la vaporización de líquido a gas a 1 atm y 35°C, dado que $V_m = 107$ cm$^3$/mol para el líquido a 35°C y 1 atm. (*b*) El valor experimental de $\Delta H_m$ de vaporización del $(C_2H_5)_2O$ es 6,4 kcal/mol a 35°C. Calcule $\Delta U_m$ experimental de vaporización.

**(a)** $\Delta U_{vap,m} \approx -U_{intermol,m}$. A partir de la Figura 4.4, $U_{intermol,m} = -30$ kJ/mol para $V_m = 107$ cm$^3$/mol.

**(b)** $\Delta U_{vap,m} = \Delta H_{vap,m} - \Delta(PV_m)_{vap}$. $V_{m,gas} - V_{m,liq} = RT/P - 107$ cm$^3$/mol =
25200 cm$^3$/mol. $\Delta U_{vap,m} =$ (6400 cal/mol)(4,184 J/cal) −
(1 atm)(25200 cm$^3$/mol)(8,314 J)/(82,06 cm$^3$-atm) = 24,2 kJ/mol.

**4.24** (*a*) Para los líquidos a 1 atm, las fuerzas intermoleculares atractivas aportan la principal contribución a $U_{intermol}$. Use la Ecuación de Van der Waals (4.58) y el valor de la constante $a$ de Van der Waals 1,34 x 10$^6$ cm$^6$ atm mol$^{-2}$ del Ar para mostrar que, en el Ar líquido o gaseoso,

$$U_m \approx -(1{,}36 \times 10^5 \text{ J cm}^3 \text{ mol}^{-2})/V_m + [12{,}5 \text{ J/(mol K)}]T + \text{constante}$$

(*b*) Calcule las energías traslacional e intermolecular del argón líquido y gaseoso a 1 atm y 87,3 K (el punto normal de ebullición). La densidad del líquido es 1,38 g/cm$^3$ a 87 K. (c) Calcule $\Delta U_m$ de vaporización del argón en su punto normal de ebullición y compare el resultado con el valor experimental de 5,8 kJ/mol.

**(a)** $a = (1{,}34 \times 10^6$ cm$^6$ atm/mol$^2$)(8,314 J/82,06 cm$^3$-atm) =
$1{,}36 \times 10^5$ J cm$^3$/mol$^2$. $U = U_{tr,m} + U_{intermol,m} \approx (3/2)RT -$
$a/V_m$ + const = (12,5 J/mol-K)$T$ − (1,36 × 10$^5$ J cm$^3$/mol$^2$)/$V_m$ + constante, donde $U_{tr,m}$ es la energía molecular molar traslacional.

**(b)** Tanto para el líquido como para el gas, $U_{tr,m} = (3/2)RT = 1090$ J/mol.
$V_{m,liq} = M/\rho = (39{,}95 \text{ g/mol})/(1{,}38 \text{ g/cm}^3) = 28{,}9$ cm$^3$/mol.
$V_{m,gas} = RT/P = 7160$ cm$^3$/mol. $U_{intermol,m,liq} \approx -a/V_{m,liq} =$
$-(1{,}36 \times 10^5$ J cm$^3$/mol$^2$)/(28,9 cm$^3$/mol) = −4710 J/mol.
$U_{intermol,m,gas} \approx -a/V_{m,gas} = -19$ J/mol.

**(c)** $\Delta U_{m,vap} = U_{intermol,m,gas} - U_{intermol,m,liq} \approx -19$ J/mol + 4710 J/mol = 4,7 kJ/mol.

## Sección 4.6 Cálculo de cambios en las funciones de estado

**4.25** ¿Verdadero o falso? (*a*) $\Delta G$ no está definida para un proceso en el que $T$ varía. (*b*) $\Delta G = 0$ para un cambio de fase reversible a $T$ y $P$ constantes.

**(a)** V. **(b)** V.

**4.26** Calcule $\Delta G$ y $\Delta A$ cuando 2,50 moles de un gas perfecto con $C_{V,m} = 1{,}5R$ varía de 28,5 L y 400 K a 42,0 L y 400 K.

Como $T$ es constante, tenemos $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ y $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.
Teniendo en cuenta el Problema 2.49*c*, $\Delta H = 0$ y $\Delta U = 0$. Del Problema 3.13*c*, $\Delta S = 8{,}06$ J/K.
Así que $\Delta A = 0 - (400\text{ K})(8{,}06\text{ J/K}) = -3220$ J y $\Delta G = -3220$ J.

**4.27** Indique si $\Delta A$ y $\Delta G$ para los procesos del Problema 2.44 (*a*, *b*, *d*, *e* y *f*) son positivos, cero o negativos.

Cada proceso es isotérmico, así que $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$ y $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. (Para $q$, $w$, $\Delta U$ y $\Delta H$, ver las respuestas del Problema 2.44).

**(a)** $\Delta U = q + w$ y $\Delta S = q/T$, así que $\Delta A = w$. Ya que $w < 0$, tenemos $\Delta A < 0$.
Ya que $\Delta H = q$, $\Delta G = q - q = 0$.

**(b)** Igual que (*a*), excepto que $w > 0$ y $\Delta A > 0$.

**(d)** $\Delta U = 0 = \Delta H$. $\Delta A = -T\Delta S = -T(q/T) = -q = w < 0$.
También, $\Delta G = -T\Delta S < 0$.

**(e)** $\Delta U = 0 = \Delta H$. Para este proceso adiabático irreversible, $\Delta S$ es positivo y $\Delta A = -T\Delta S$ es negativo.
También, $\Delta G = -T\Delta S$ es negativo.

**(f)** Igual que (*e*).

**4.28** Calcule $\Delta A$ y $\Delta G$ cuando un mol de vapor de agua inicialmente a 200°C y 1 bar experimenta un proceso cíclico para el que $w = 145$ J.

Los dos son cero, ya que el proceso es cíclico.

**4.29** (*a*) Halle $\Delta G$ en la fusión de 50,0 g de hielo a 0°C y 1 atm. (*b*) Halle $\Delta G$ para la congelación del agua superenfriada del Problema 3.15.

**(a)** $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta H - T(\Delta H/T) = 0$, como debe ser para un proceso (de equilibrio) reversible a $T$ y $P$ constantes.

**(b)** Utilizando el Problema 3.15, $\Delta S = -2{,}73$ cal/K. Para el camino reversible de la Figura 3.7, $\Delta H$ para cada proceso es:
$\Delta H_1 = (1{,}01\text{ cal/g-K})(10{,}0\text{ g})(10\text{ K}) = 101$ cal,
$\Delta H_2 = -(79{,}7\text{ cal/g})(10{,}0\text{ g}) = -797$ cal.

$\Delta H_3 = -(0{,}50 \text{ cal/g-K})(10{,}0 \text{ g})(10 \text{ K}) = -50$ cal.

Por lo tanto, el proceso completo tiene $\Delta H = -746$ cal. Para el proceso isotérmico a –10°C, tenemos $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S = -746 \text{ cal} - (263{,}15 \text{ K})(-2{,}73 \text{ cal/K}) = -28$ cal.

**4.30** Calcule $\Delta A$ y $\Delta G$ cuando 0,200 moles de He($g$) se mezclan a $T$ y $P$ constantes con 0,300 moles de $O_2(g)$ a 27°C. Suponga que son gases ideales.

Como $T$ es constante y $U$ y $H$ para gases ideales dependen sólo de $T$, $\Delta U = 0$ y $\Delta H = 0$. De (3.33), $\Delta S = -0{,}200 \text{ mol } R \ln 0{,}400 - 0{,}300 \text{ mol } R \ln 0{,}600 = 2{,}80$ J/K. $\Delta A = \Delta U - T\,\Delta S = -T\,\Delta S = -(300 \text{ K})(2{,}80 \text{ J/K}) = -840$ J. $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S = -T\,\Delta S = -840$ J.

**4.31** Suponga que 1,00 mol de agua inicialmente a 27°C y 1 atm experimenta un proceso cuyo estado final es 100°C y 50 atm. Utilice los datos que preceden a la Ecuación (4.54) y la aproximación de que las variaciones con la presión y temperatura de $\alpha$, $\kappa$ y $C_p$ pueden despreciarse para calcular: ($a$) $\Delta H$; (k) $\Delta U$; ($c$) $\Delta S$.

Considerando el camino

(27°C, 1 atm) $\xrightarrow{a}$ (100°C, 1 atm) $\xrightarrow{b}$ (100°C, 50 atm) donde el proceso ($a$) es isobárico y el proceso ($b$) es isotermo. Para un líquido, $V$ varía lentamente con $T$ y $P$.

**(a)** El uso de (4.63), suponiendo $C_p$, $\alpha$, y $V$ constantes conduce a $\Delta H_a = C_p(T_2 - T_1) = (18{,}0 \text{ cal/K})(73 \text{ K}) = 1310 \text{ cal} = 5{,}50$ kJ $\Delta H_b = (V - TV\alpha)(P_2 - P_1) = [18{,}1 \text{ cm}^3 - (373 \text{ K})(18{,}1 \text{ cm}^3)(3{,}04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})](49 \text{ atm}) \times (1{,}987 \text{ cal})/(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm}) = 19 \text{ cal} = 0{,}080$ kJ $\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b = 1{,}33$ kcal $= 5{,}58$ kJ.

**(b)** $\Delta U = \Delta H - \Delta(PV)$. Ya que $V$ cambia sólo ligeramente, $\Delta(PV) \simeq V\,\Delta P = (18{,}1 \text{ cm}^3)(49 \text{ atm}) = 887 \text{ cm}^3 \text{ atm} = (887 \text{ cm}^3 \text{ atm})(1{,}987 \text{ cal}/82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm}) = 21 \text{ cal} = 90$ J. $\Delta U = 1330 \text{ cal} - 21 \text{ cal} = 1{,}31$ kcal $= 5{,}49$ kJ.

**(c)** El uso de (4.60) [o (4.61) y (4.62)], suponiendo $C_p$, $\alpha$, y $V$ constantes, conduce a $\Delta S_a = C_p \ln (T_2/T_1) = (18{,}0 \text{ cal/K}) \ln (373/300) = 3{,}92 \text{ cal/K} = 16{,}4$ J/K; $\Delta S_b = -\alpha V(P_2 - P_1) =$

$$-(3{,}04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})(18{,}1 \text{ cm}^3)(49 \text{ atm}) \frac{1{,}987 \text{ cal}}{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}} = -0{,}0065 \text{ cal/K} =$$

$-0{,}027$ J/K $\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b = 3{,}91 \text{ cal/K} = 16{,}4$ J/K.

**4.32** Calcule $\Delta G$ para la compresión isotérmica de 30,0 g de agua desde 1,0 hasta 100,0 atm a 25°C; desprecie la variación de $V$ con $P$.

$dG = -S\,dT + V\,dP = V\,dP$, a $T$ constante.

$\Delta G = V\,\Delta P$, a $T$ y $V$ constantes.

$$\Delta G = \frac{30{,}0 \text{ g}}{0{,}997 \text{ g/cm}^3} \; 99.0 \text{ atm} \frac{1{,}987 \text{ cal}}{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}} = 72{,}1 \text{ cal} = 302 \text{ J}$$

**4.33** Cierto gas obedece la Ecuación de estado $PV_m = RT(\text{k} + \text{k} + cP^2)$, donde $b$ y $c$ son constantes. Encuentre expresiones de $\Delta H_m$ y $\Delta S_m$ para un cambio de estado de este gas de ($P_1$, $T_1$) a ($P_2$, $T_2$); desprecie la dependencia de $C_{P,m}$ respecto a $P$ y $T$.

$V_m = RT/P + bRT + cRTP$. $\alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_P = (1/V_m)(R/P + bR + cRP)$. Considere el camino $(P_1, T_1) \xrightarrow{a} (P_1, T_2) \xrightarrow{b} (P_2, T_2)$ donde el proceso $(a)$ es isobárico y el proceso $(b)$ es isotermo. $V_m - TV_m\alpha = RT/P + bRT + cRTP - (RT/P + bRT + cRPT) = 0$. La Ecuación (4.63) da $\Delta H_{m,a} = \int_{T_1}^{T_2} C_{P,m}\, dT = C_{P,m}(T_2 - T_1)$; $\Delta H_{m,b} = 0$. Entonces $\Delta H_m = \Delta H_{m,a} + \Delta H_{m,b} = C_{P,m}(T_2 - T_1)$, donde se supone $C_{P,m}$ constante. A partir de (4.60) con $C_{P,m}$ constante: $\Delta S_{m,a} = C_{P,m} \ln (T_2/T_1)$; $\Delta S_{m,b} = -\int_1^2 (R/P + bR + cRP)\, dP = R \ln (P_1/P_2) + bR(P_1 - P_2) + \frac{1}{2}cR(P_1^2 - P_2^2)$; $\Delta S_m = \Delta S_{m,a} + \Delta S_{m,b}$ = etc.

**4.34** Si 1,00 mol de agua a 30,00°C se comprime reversible y adiabáticamente de 1,00 a 10,00 atm, calcule el volumen final usando expresiones del Problema 4.20 y despreciando las variaciones de $\kappa_S$ con la temperatura ~~y la~~ presión. Calcule también la temperatura final. Después use la primera ley y la expresión de $(\partial V/\partial P)_S$ en el Problema 4.20 para calcular $\Delta U$; compare el resultado con la respuesta aproximada del Problema 2.46. Véase la Ecuación (4.54) y los datos anteriores a esta ecuación.

A partir del Problema 4.20*c*, $(\partial V/\partial P)_S = -V\kappa_S$ y $\Delta V_S \approx -V\kappa_S \Delta P_S = -V\kappa(C_p/C_p)\Delta P_S$. De (4.54) y de los datos precedentes:

$\Delta V_S \approx -(18{,}1\ \text{cm}^3)(4{,}52 \times 10^{-5}/\text{atm})(17{,}72/17{,}99)(9{,}00\ \text{atm}) = -7{,}25 \times 10^{-3}\ \text{cm}^3$

Obtenemos $V_{\text{final}} = 18{,}1\ \text{cm}^3 - 0{,}007\ \text{cm}^3 = 18{,}1\ \text{cm}^3$.

Del Problema 4.20*a*, $(\partial V/\partial T)_S = \alpha_S V$ y $\Delta V_S \approx \alpha_S V \Delta T_S$, así que

$\Delta T_S \approx \Delta V_S/\alpha_S V = -\Delta V_S(\alpha T/C_p\kappa)$.

$$\Delta T_S \approx 0{,}00725\ \text{cm}^3 \frac{(3{,}04 \times 10^{-4}\ \text{K}^{-1})(303{,}15\ \text{K})}{(17{,}72\ \text{cal/K})(4{,}52 \times 10^{-5}/\text{atm})} \times \frac{1{,}987\ \text{cal}}{82{,}06\ \text{cm}^3\ \text{atm}} =$$

0,0202 K, y $T_{\text{final}} = 30{,}02$°C.

Tenemos $dU = dq + dw = dw = -P_S\, dV_S = -P_S(\partial V/\partial P)_S\, dP_S = P_S V\kappa_S\, dP_S$, ya que $(\partial V/\partial P)_S = -V\kappa_S$. Considerando $V$ y $\kappa_S$ como constantes, obtenemos $\Delta U \approx V\kappa_S \int_1^2 P_S\, dP_S = V\kappa_S \frac{1}{2}(P_2^2 - P_1^2)$. Usando $\Delta V_S \approx -V\kappa_S \Delta P_S$ (dado anteriormente en este problema), tenemos $\Delta U \approx -(\Delta V_S/\Delta P_S)\frac{1}{2}(P_2^2 - P_1^2) = [(0{,}00725\ \text{cm}^3)/(9{,}00\ \text{atm})]0{,}5(100 - 1)\ \text{atm}^2 = 0.040\ \text{cm}^3\ \text{atm} = 0{,}00097\ \text{cal} = 0{,}0040\ \text{J}$.

**4.35** Use un resultado del ejemplo que sigue a la Ecuación (4.55) para obtener una expresión de $\Delta U$ para un gas que obedece la Ecuación de Van der Waals y experimenta un cambio de estado.

Tenemos $dU = (\partial U/\partial T)_V\, dT + (\partial U/\partial V)_T\, dV = C_V\, dT + (\partial U/\partial V)_T\, dV$. Integrando y usando un camino similar al de la Figura 4.5, pero con $V$ como eje vertical, obtenemos $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT + \int_{V_1}^{V_2} (\partial U/\partial V)_T\, dV$. Usando $(\partial U/\partial V)_T = a/V_m^2 = an^2/V^2$ para un gas de Van der Waals, tenemos $\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT - an^2/V_2 + an^2/V_1$. Si $C_V$ es aproximadamente constante en el intervalo de temperatura, entonces $\Delta U \approx C_V(T_2 - T_1) + an^2(1/V_1 - 1/V_2)$ para un gas de Van der Waals.

## Sección 4.7 Potencial químico y equilibrio material

**4.36** ¿Verdadero o falso? (*a*) El potencial químico $\mu_i$ es una función de estado. (*b*) $\mu_i$ es una propiedad intensiva. (*c*) $\mu_i$ en una fase debe permanecer constante si $T$, P y $x_i$ permanecen constantes en la fase. (*d*) Las unidades de $\mu_i$ en el SI son J/mol. (*e*) La definición de $\mu_i$ para sistema de una sola fase es $\mu_i = (\partial G_t/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. (*f*) El potencial químico de la acetona pura líquida a 300 K y 1 bar es igual a la $G_m$ de la acetona líquida a 300 K y 1 bar. (*g*) El potencial químico del benceno en una disolución de benceno y tolueno a 300 K y 1 bar debe ser igual a la $G_m$ del benceno puro a 300 K y 1 bar.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** V. **(e)** F. **(f)** V. **(g)** F.

**4.37** Demuestre que $\mu_i = (\partial U/\partial n_i)_{S,V,n_{j\neq i}} = (\partial H/\partial n_i)_{S,P,n_{j\neq i}} = (\partial A/\partial n_i)_{T,V,n_{j\neq i}}$

Sea que $dS = 0$, $dP = 0$, y $dn_{j\neq i} = 0$ en la Ecuación (4.76). Entonces $dT = 0$, $dV = 0$, y $dn_{j\neq i} = 0$ en (4.77).

**4.38** Use la Ecuación (4.75) para obtener $dq = TdS + \sum_i \mu_i\, dn_i$, en un sistema cerrado de una fase con trabajo $P$-$V$ solamente, en equilibrio térmico y mecánico. Esta expresión proporciona $dq$ durante una reacción química. Como la reacción es irreversible, $dq \neq TdS$.

Para un sistema cerrado, $dU = dq + dw$. Para un proceso mecánicamente reversible en un sistema cerrado considerando solamente trabajo $P$–$V$, $dw = -P\,dV$ y $dU = dq - P\,dV$. Igualando esta expresión para $dU$ con la (4.74), se obtiene $dq = T\,ds + \sum_i \mu_i\, dn_i$ bajo las condiciones establecidas en (4.73).

## Sección 4.8 Equilibrio de fases

**4.39** ¿Verdadero o falso? (*a*) El potencial químico del benceno en una disolución de benceno y tolueno debe ser igual al potencial químico del tolueno en dicha solución. (*b*) El potencial químico de la sacarosa en una disolución de sacarosa y agua a 300 K y 1 bar debe ser igual a la energía de Gibbs molar de la sacarosa sólida a 300 K y 1 bar. (*c*) El potencial químico de la sacarosa en una disolución saturada de sacarosa en agua a a 300 K y 1 bar debe ser igual a la energía de Gibbs molar de la sacarosa sólida a 300 K y 1 bar. (*d*) Si las fases $\alpha$ y $\beta$ están en equilibrio, el potencial químico de la fase $\alpha$ debe ser igual al potencial químico de la fase $\beta$.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** F.

**4.40** Escriba la(s) condición(es) del equilibrio material entre fases para cada uno de los siguientes sistemas cerrados: (*a*) hielo en equilibrio con agua líquida; (*b*) sacarosa sólida en equilibrio con una disolución acuosa saturada de sacarosa; (*c*) un sistema de dos fases que consta de una disolución saturada de éter en agua y una disolución saturada de agua en éter; (*d*) hielo en equilibrio con una disolución acuosa de sacarosa.

El uso de (4.88) da los siguientes resultados:

**(a)** $\mu_{H_2O(sólido)} = \mu_{H_2O(líquido)}$

**(b)** $\mu_{sacarosa\,sólida} = \mu_{sacarosa\,(en\,disolución)}$

**(c)** $\mu_{éter(en\,agua)} = \mu_{éter(en\,éter)}$ y $\mu_{agua(en\,éter)} = \mu_{agua(en\,agua)}$

**(d)** $\mu_{H_2O\,sólido} = \mu_{H_2O\,en\,disolución}$

**4.41** Para cada una de las siguientes parejas de sustancias, diga cuál de ellas tiene mayor potencial químico, o si éste es el mismo: (*a*) $H_2O(l)$ a 25°C y 1 atm, $H_2O(g)$ a 25°C y 1 atm; (*b*) $H_2O(s)$ a 0°C y 1 atm, $H_2O(l)$ a 0°C y 1 atm; (*c*) $H_2O(s)$ a –5°C y 1 atm, $H_2O(l)$ sobreenfriada a –5°C y 1 atm; (*d*) $C_6H_{12}O_6(s)$ a 25°C y 1 atm, $C_6H_{12}O_6(ac)$ en una disolución acuosa insaturada a 25°C y 1 atm; (*e*) $C_6H_{12}O_6(s)$ a 25°C y 1 atm, $C_6H_{12}O_6(ac)$ en una disolución acuosa saturada a 25°C y 1 atm; (*f*) $C_6H_{12}O_6(s)$ a 25°C y 1 atm, $C_6H_{12}O_6(ac)$ en una disolución supersaturada a 25°C y 1 atm. (*g*) ¿Qué sustancia en (*a*) tiene mayor $G_m$?

La fase más estable a $T$ y $P$ dadas es la que tiene el menor $\mu$.

**(a)** $H_2O(g)$; **(b)** ninguna; las dos fases están en equilibrio y tienen el mismo $\mu$; **(c)** $H_2O(l)$; **(d)** $C_6H_{12}O_6(s)$; la sustancia $i$ sale de la fase con el $\mu_i$ más alto; **(e)** ninguna; **(f)** $C_6H_{12}O_6(aq)$; **(g)** $H_2O(g)$, ya que $\mu = G_m$ para una sustancia pura.

**4.42** Explique por qué la condición de igualdad de potenciales químicos para el hielo en equilibrio con agua líquida a 0°C y 1 atm es equivalente a $\Delta G = 0$ para $H_2O(s) \rightarrow H_2O(l)$.

$\mu_{H_2O(s)} = \mu_{H_2O(l)} = G_{m,H_2O(s)} = G_{m,H_2O(l)}$, ya que $\mu = G_m$ para una sustancia pura. Multiplicando por $n$ da $G_{H_2O(s)} = G_{H_2O(l)}$ o $\Delta G = 0$.

## Sección 4.9 Equilibrio químico

**4.43** Indique el valor de los coeficientes estequiométricos, $\nu$, para cada una de las especies de la reacción:

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l).$$

$\nu_{C_3H_8} = -1$, $\nu_{O_2} = -5$, $\nu_{CO_2} = 3$, $\nu_{H_2O} = 4$.

**4.44** Escriba la condición de equilibrio químico para $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ en un sistema cerrado.

$\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} = 2\mu_{NH_3}$, donde se usó (4.98).

**4.45** Suponga la reacción $2O_3 \rightarrow 3O_2$: un sistema cerrado contiene inicialmente 5,80 moles de $O_2$ y 6,20 moles de $O_3$. Posteriormente, se encuentra que hay 7,10 moles de $O_3$. ¿Cuál es el valor de $\xi$?

$\xi = \Delta n_{O_3}/\nu_{O_3} = (7{,}10 \text{ mol} - 6{,}20 \text{ mol})/(-2) = -0{,}45$ mol.

**4.46** Indique cuales de las siguientes cantidades deben ser iguales en las dos fases para el $H_2O(s)$ a 0°C y 1 atm y el $H_2O(l)$ a 0°C y 1 atm: (*a*) $S_m$; (*b*) $U_m$; (*c*) $H_m$; (*d*) $G_m$; (*e*) $\mu$; (*f*) $V_m$.

**(a)** No; **(b)** no; **(c)** no; **(d)** sí; **(e)** sí; **(f)** no.

**4.47** Considere un sistema de dos fases que consta de agua líquida en equilibrio con vapor de agua; el sistema se mantiene en un baño a temperatura constante. (*a*) Suponga que aumentamos reversiblemente el volumen del sistema, manteniendo $T$ y $P$ constantes, lo que produce la vaporización de parte del líquido. Indique si $\Delta H$, $\Delta S$, $\Delta S_{univ}$ y $\Delta G$ son cantidades positivas, negativas o cero. (*b*) Suponga que eliminamos súbitamente parte del vapor de agua manteniendo $T$ y $V$ constantes. Esto reduce la presión por debajo de la presión de vapor de equilibrio del agua, y el agua líquida se evapora a $T$ y $V$ constantes hasta recuperar la presión de vapor de equilibrio. En este proceso de evaporación establezca si $\Delta U$, $\Delta S$, $\Delta S_{univ}$ y $\Delta A$ son mayor, menor o igual a cero.

**(a)** Hace falta calor para vaporizar el líquido, por lo tanto $q$ es positivo. Entonces $\Delta H = q_P > 0$. Para este proceso isotérmico reversible, $\Delta S = q/T > 0$. Como el proceso es reversible, $\Delta S_{univ} = 0$. También, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = q - q = 0$, como debe ser para un proceso reversible a $T$ y $P$ constantes.

**(b)** $q$ es positivo. $\Delta U = q + w = q > 0$. Para este proceso isotérmico irreversible, la Ecuación (4.8) da $dS > dq/T$ y $\Delta S > q/T$. Como $q$ es positivo, $\Delta S$ es positivo. Como el proceso es irreversible, $\Delta S_{univ}$ es positivo. Finalmente, $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$. Como $\Delta U = q$ y $T\Delta S > q$, tenemos $\Delta A < 0$. [Esto también se deduce de (4.22) con $w_{pot} = 0$].

**4.48** Para cada uno de los siguientes procesos, señale si alguna de las magnitudes $\Delta U$, $\Delta H$, $\Delta S$, $\Delta S_{univ}$, $\Delta A$ y $\Delta G$ debe ser cero. (*a*) Un gas no ideal que recorre un ciclo de Carnot. (*b*) Quemado de hidrógeno en un calorímetro adiabático de volumen constante. (*c*) Expansión Joule–Thomson de un gas no ideal. (*d*) Fusión del hielo a 0°C y 1 atm.

Sólo los procesos (*a*) y (*d*) son reversibles [asumiendo que el entorno en (*d*) es sólo infinitesimalmente más templado que el sistema] y por lo tanto (*a*) y (*d*) tienen $\Delta S_{univ} = 0$. Para $\Delta U$, $\Delta H$, $\Delta S$, $\Delta A$, y $\Delta G$, las siguientes afirmaciones son ciertas:

**(a)** Todos son cero, ya que el proceso es cíclico.

**(b)** El proceso es adiabático, entonces $q = 0$. Como $V$ es constante, $w = 0$. El sistema es cerrado. Entonces $\Delta U = q + w = 0$. No hay razón para que ninguno de los otros sea cero.

**(c)** $q = 0$, pero $w \neq 0$. Entonces $\Delta U \neq 0$. La Sección 2.7 da $\Delta H = 0$. No hay motivo para que ninguno de los otros sea cero.

**(d)** $\Delta G = 0$ para el proceso reversible a $T$ y $P$ constantes. Ninguno de los otros es cero.

**4.49** Dé un ejemplo de un líquido con $(\partial U/\partial V)_T$ negativo.

A partir de (4.47), $(\partial U/\partial V)_T = \alpha T/\kappa - P$. Tanto $\kappa$ como $T$ son siempre positivos. Para el agua líquida entre 0°C y 4°C a 1 atm, $\alpha$ es negativo y por lo tanto $(\partial U/\partial V)_T$ es negativo.

**4.50** Indique el nombre de las siguientes letras griegas y su significado en termodinámica: (*a*) $\nu$; (*b*) $\mu$; (*c*) $\xi$; (*d*) $\alpha$; (*e*) $\kappa$; (*f*) $\rho$.

**(a)** $\nu$ (nu), coeficiente estequiométrico; **(b)** $\mu$ (mu), potencial químico;

**(c)** $\xi$ (xi), extensión de reacción; **(d)** $\alpha$ (alfa), expansión térmica;

**(e)** $\kappa$ (kappa), compresibilidad isotérmica; **(f)** $\rho$ (ro), densidad.

**4.51** Exprese las condiciones de aplicabilidad de cada una de estas ecuaciones: (*a*) $dU = dq + dw$; (*b*) $dU = TdS - PdV$; (*c*) $dU = TdS - PdV + \Sigma_i \Sigma_\alpha \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$.

**(a)** Sistema cerrado en reposo en ausencia de campos externos.

**(b)** Sistema cerrado (en reposo en ausencia de campos externos, proceso reversible, trabajo $P$–$V$ solamente).

**(c)** Sistema (en reposo en ausencia de campos) en equilibrio mecánico y térmico, trabajo $P$–$V$ solamente.

**4.52** ¿Cuáles son las unidades SI de: (*a*) $\Delta G$; (*b*) $\Delta S_m$; (*c*) $C_P$; (*d*) $\mu_i$.

**(a)** J; **(b)** J mol$^{-1}$ K$^{-1}$; **(c)** J/K; **(d)** J/mol.

**4.53** En un sistema cerrado con trabajo $P$-$V$ solamente: (*a*) indique la condición de equilibrio de fases; (*b*) indique la ecuación que da la condición del equilibrio químico; (*c*) explique por qué $dG = 0$ no es la respuesta a (*a*) y (*b*).

**(a)** El potencial químico de la sustancia $i$ es el mismo en cada fase en la que $i$ está presente, y esta condición se cumple para todas las sustancias.

**(b)** $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$.

**(c)** $dG = 0$ es una condición válida de equilibrio sólo para sistemas a $T$ y $P$ constantes.

**4.54** En un sistema cerrado en el que sólo se efectúa trabajo $P$-$V$ y que se mantiene en condiciones de $T$ y $P$ constantes, demuestre que $dS = dq/T - dG/T$ para un cambio material irreversible. (*Sugerencia*: Comience con $G \equiv H - TS$).

$G = H - TS$. A $T$ y $P$ constante, $dG = dH - T\,dS = dq_p - T\,dS$. Despejando $dS$, tenemos $dS = dq_p/T - dG/T$.

**4.55** Se denomina ***Ecuación fundamental de estado*** a aquélla que nos dé la variación de $G_m$ con respecto a $T$ y $P$ para una sustancia pura, (o la variación de $A_m$ en función de $T$ y $V$). A partir de la ecuación fundamental de estado se pueden calcular todas las propiedades termodinámicas de una sustancia dada. Exprese cada una de las siguientes propiedades en función de $G_m$, $T$, $P$, $(\partial G_m/\partial T)_P$, $(\partial G_m/\partial P)_T$, $(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P$, $(\partial^2 G_m/\partial P^2)_T$ y $(\partial^2 G_m/\partial P \partial T)$. (*a*) $S_m$; (*b*) $V_m$; (*c*) $H_m$; (*d*) $U_m$; (*e*) $C_{P,m}$; (*f*) $C_{V,m}$; (*g*) $\alpha$; (*h*) $\kappa$. [Usando ecuaciones como (4.60) y (4.63) para $\Delta H$ y $\Delta S$ y datos experimentales para $C_p$, $\alpha$ y $\kappa$, se puede obtener una ecuación fundamental de estado de la forma $G_m = f(T, P)$, asignándose arbitrariamente a $U$ y $S$ un valor nulo para algún estado de referencia, que generalmente se considera el punto triple del agua. Se han obtenido ecuaciones fundamentales de estado exactas para varios fluidos. Las ecuaciones fundamental de estado del $H_2O$ contienen aproximadamente 50 parámetros cuyos valores respectivos se han tomado de forma que se ajusten bien a los datos experimentales; véase A. Saul and W. Wagner, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **18**, 1537 (1989); P. G. Hill, *ibid.*, **19**, 1233 (1990).]

**(a)** y **(b)** A partir de $dG = -S\,dT + V\,dP$, tenemos $S_m = -(\partial G_m/\partial T)_P$ y $V_m = (\partial G_m/\partial P)_T$.

**(c)** $H_m = G_m + TS_m = G_m - T(\partial G_m/\partial T)_P$.

**(d)** $U_m = H_m - PV_m = G_m - T(\partial G_m/\partial T)_P - P(\partial G_m/\partial P)_T$.

**(e)** $C_{P,m} = (\partial H_m/\partial T)_P$ y la derivada parcial de (c) da $C_{P,m} = (\partial G_m/\partial T)_P - (\partial G_m/\partial T)_P - T(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P = -T(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P$.

**(f)** $C_{V,m} = C_{P,m} - TV_m\alpha^2/\kappa$ y los resultados de (*b*), (*e*), (*g*), y (*h*) dan
$C_{V,m} = -T(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P + T(\partial G_m/\partial P)_T[(\partial G_m/\partial P)_T]^{-2}(\partial^2 G_m/\partial T\,\partial P)^2 \times (\partial G_m/\partial P)_T/(\partial^2 G_m/\partial P^2)_T =$
$-T(\partial^2 G_m/\partial T^2)_P + T(\partial^2 G_m/\partial T\,\partial P)^2/(\partial^2 G_m/\partial P^2)_T$.

**(g)** $\alpha = (1/V_m)(\partial V_m/\partial T)_P$ y el resultado de (*b*) da $\alpha = (\partial^2 G_m/\partial T \partial P)/(\partial G_m/\partial P)_T$.

**(h)** $\kappa = -(\partial V_m/\partial P)_T/V_m = -(\partial^2 G_m/\partial P^2)_T/(\partial G_m/\partial P)_T$.

**4.56** Cuando 3,00 moles de un determinado gas se calientan reversiblemente de 275 K y 1 bar a 375 K y 1 bar, $\Delta S$ es 20,0 J K. Indique si cuando 3,00 moles de dicho gas se calientan irreversiblemente de 275 K y 1 bar a 375 K y 1 bar, $\Delta S$ será mayor, menor o igual a 20,0 J K.

Igual, ya que $S$ es una función de estado.

**4.57** En cada una de los siguientes grupos de magnitudes, todas excepto una tienen algo en común. Indique en cada caso que tienen en común y cual de las magnitudes no pertenece al grupo. (En algunos casos, puede ser posible más de una respuesta para la propiedad en común). (*a*) $C_p$, $C_v$, U, T, S, G, A, V; (*b*) H, U, G, S, A.

(a) $T$; (b) $S$.

**4.58** Indique para cada una de las siguientes afirmaciones qué función de estado es la descrita. (*a*) Permite encontrar las velocidades de la variación de la entalpía y de la entropía con respecto a la temperatura a presión constante. (*b*) Determina si una sustancia *i* en la fase α está en equilibrio de fase con *i* en la fase β. (*c*) Permite encontrar las velocidades de la variación de *U* y de *S* con respecto a *T* a *V* constante. (*d*) Es máxima cuando un sistema aislado alcanza el equilibrio. (*e*) Es máxima cuando un sistema alcanza el equilibrio. (*f*) Es mínima cuando un sistema cerrado capaz sólo de realizar trabajo *P-V* y que se mantiene a *T* y *P* constantes alcanza el equilibrio.

**(a)** $C_P$; **(b)** $\mu_i^{\alpha}$ y $\mu_i^{\beta}$; **(c)** $C_V$; **(d)** $S$; **(e)** $S_{univ}$; **(f)** $G$.

**4.59** ¿Verdadero o falso? (*a*) $C_{P,m} - C_{V,m} = R$ para todos los gases. (b) $C_{P,m} - C_{V,m} = TV\alpha^2/k$ para cualquier sustancia. (*c*) $\Delta G$ es siempre cero en los procesos reversibles en sistemas cerrados capaces de realizar trabajo *P-V* solamente. (*d*) La energía de Gibbs de un sistema cerrado con trabajo *P-V* únicamente es siempre mínima en equilibrio. (e) El trabajo efectuado por un sistema cerrado puede exceder la disminución de energía interna del sistema. (*f*) $\Delta G$ debe ser negativa en un proceso irreversible, isotérmico e isobárico en un sistema cerrado capaz de efectuar trabajo *P-V* solamente. (*g*) $G_{sist} + G_{amb}$ es constante para cualquier proceso. (*h*) $\Delta S$ es positivo en todo proceso irreversible. (*i*) $\Delta S_{sist} + \Delta S_{amb}$ es positivo en todo proceso irreversible. (*j*) $\Delta(TS) = S\Delta T + T\Delta S$. (*k*) $\Delta(U-TS) = \Delta U - \Delta(TS)$. (*l*) $(\partial V/\partial T)_P = \Delta V/\Delta T$ en un proceso a presión constante. (*m*) Si un sistema permanece en equilibrio térmico y mecánico durante un proceso, *T* y *P* son constantes a lo largo del proceso. (*n*) La entropía *S* de un sistema cerrado únicamente con trabajo *P-V* es siempre máxima en el equilibrio. (*o*) Si $a > b$, entonces se debe cumplir $ka > kb$, donde *k* es una constante distinta de cero.

**(a)** Falso; la ecuación es válida sólo para gases ideales.

**(b)** Verdadero.

**(c)** Falso; el sistema debe permanecer a *T* y *P* constantes.

**(d)** Falso; el sistema debe permanecer a *T* y *P* constantes.

**(e)** Verdadero; $w_{por} = -w = q - \Delta U$ y si *q* es positivo entonces $w_{por} > -\Delta U$.

**(f)** Verdadero.

**(g)** Falso; no existe una ley de conservación de la energía libre.

**(h)** Falso; $\Delta S_{univ}$ es positivo para un proceso irreversible, pero $\Delta S$ del sistema puede ser positivo, negativo, o cero.

**(i)** Verdadero. **(j)** Falso. **(k)** Verdadero. (l) Falso. (m) Falso.

**(n)** Falso; el sistema debe estar aislado o adiabáticamente cerrado.

**(o)** Falso.

# FUNCIONES TERMODINÁMICAS NORMALES DE REACCIÓN

# 5

## Sección 5.1 Estados normales de las sustancias puras

**5.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) El término *estado normal* implica que la temperatura es 0°C. (*b*) El término *estado normal* implica que la temperatura es 25°C. (*c*) El estado normal de un gas puro es el gas puro a una presión de 1 bar y a la temperatura $T$.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** F.

## Sección 5.2 Entalpías normales de reacción

**5.2** ¿Verdadero o falso? (*a*) Las unidades del SI de $\Delta H^\circ$ para una reacción son *J*. (*b*) Multiplicando los coeficientes de una reacción por dos, se multiplica por dos su $\Delta H^\circ$. (*c*) $\Delta H^\circ$ depende de la temperatura. (*d*) La reacción $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ tiene $\sum_i \nu_i = -2$.

**(a)** F. **(b)** V. **(c)** V. **(d)** V.

**5.3** Para la reacción $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(l) + 2SO_2(g)$, exprese $\Delta H^\circ_T$ en función de las entropías molares de estado normal $\Delta H^\circ_{m,i}$ de las especies implicadas.

$$\Delta H_T = 2H_{m,T,H_2O(l)} + 2H_{m,T,SO_2(g)} - 2H_{m,T,H_2S(g)} - 3H_{m,T,O_2(g)}$$

**5.4** $\Delta H^\circ_{298}$ de la reacción $Na(s) + HCl(g) \rightarrow NaCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g)$ es $-319$ kJ mol$^{-1}$. Halle $\Delta H^\circ_{298}$ para las reacciones:

(a) $2Na(s) + 2HCl(g) \rightarrow 2NaCl(s) + H_2(g)$

(b) $4Na(s) + 4HCl(g) \rightarrow 4NaCl(s) + 2H_2(g)$

(c) $NaCl(s) + \frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow Na(s) + HCl(g)$

**(a)** Los coeficientes estequiométricos se duplican, así la Ecuación (5.3) da $2(-319$ kJ/mol$) = -638$ kJ/mol.

**(b)** $4(-319$ kJ/mol$) = -1276$ kJ/mol.

**(c)** $-1(-319$ kJ/mol$) = 319$ kJ/mol.

## Sección 5.3 Entalpía normal de formación

**5.5** ¿Verdadero o falso? (*a*) $\Delta_f H^\circ_{298}$ es cero para O (*g*). (*b*) $\Delta_f H^\circ_{298}$ es cero para $O_2(g)$. (*c*) $\Delta_f H^\circ_{400}$ es cero para $O_2(g)$.

**(a)** F. **(b)** V. **(c)** V.

**5.6** Escriba la reacción de formación de cada uno de los siguientes compuestos a partir de los elementos en sus formas de referencia a temperatura ambiente: (*a*) $CCl_4(\ell)$; (*b*) $NH_2CH_2COOH(s)$; (*c*) H(*g*); (*d*) $N_2(g)$.

**(a)** $C(\text{grafito}) + 2Cl_2(g) \rightarrow CCl_4(\ell)$;

**(b)** $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{5}{2}H_2(g) + 2C(\text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow NH_2CH_2COOH(s)$.

**(c)** $\frac{1}{2}H_2(g) \rightarrow H(g)$.

**(d)** $N_2(g) \rightarrow N_2(g)$.

**5.7** ¿Para qué elementos es la forma de referencia a 25°C: (*a*) un líquido; (*b*) un gas?

La forma de referencia a 25°C es la forma más estable a 25°C y 1 bar. Los elementos que son líquidos a 25°C y 1 bar son Hg y $Br_2$. Los que son gaseosos a 25°C y 1 bar son He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, $H_2$, $F_2$, $Cl_2$, $N_2$, $O_2$.

## Sección 5.4 Determinación de las entalpías normales de formación y de reacción

**5.8** Escriba las reacciones en equilibrio para la combustión de un mol de cada una de las siguientes sustancias a $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$; (*a*) $C_4H_{10}(g)$; (*b*) $C_2H_5OH(l)$.

**(a)** $C_4H_{10}(g) + \frac{13}{2}O_2(g) \rightarrow 4CO_2(g) + 5H_2O(\ell)$.

**(b** $C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(\ell)$.

**5.9** ¿Verdadero o falso? (*a*) Cuando la sacarosa se quema en un calorímetro adiabático de volumen constante, $\Delta U = 0$ para el proceso de combustión, en donde el sistema es el contenido del calorímetro. (*b*) La reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$ tiene $\Delta H^\circ_r < \Delta U^\circ_r$. (*c*) La reacción $N_2(g) \rightarrow 2N(g)$ es endotérmica. (*d*) Cuando una reacción endotérmica se realiza en un contenedor adiabático, los productos están a una temperatura superior que los reactivos. (*e*) Para el $CH_3OH(l)$, $\Delta_f H^\circ_{298} - \Delta_f U^\circ_{298}$ es igual a $\Delta_c H^\circ_{298} - \Delta_c U^\circ_{298}$ [donde $H_2O(l)$ es el agua formada en la reacción de formación].

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** V. **(d)** V. **(e)** F.

**5.10** Con los datos del Apéndice obtenga $\Delta H^\circ_{298}$ de las reacciones

(a) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(\ell) + 2SO_2(g)$
(b) $2H_2S(g) + 3O_2(g) \rightarrow 2H_2O(g) + 2SO_2(g)$
(c) $HN_3(g) + 2NO(g) \rightarrow H_2O_2(l) + 4N_2(g)$

**(a)** [2(–285,830) + 2(–296,830) –2(–20,63) –3(0)] kJ/mol = –1124,06 kJ/mol.

**(b)** [2(–241,818) + 2(–296,830) –2(–20,63) –3(0)] kJ/mol = –1036,04 kJ/mol.

**(c)** [–187,78 + 4(0) –2(294,1) –2(90,25)] kJ/mol = –956,5 kJ/mol.

**5.11** (*a*) Use los datos del Apéndice para hallar $\Delta_C H^\circ_{298}$ y $\Delta_C U^\circ_{298}$ de la combustión de la α-D-glucosa (*b*), $C_6H_{12}O_6$, para dar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$. (*c*) 0,7805 g de α–D–glucosa se queman en la bomba calorimétrica adiabática de la Figura 5.4. La bomba está rodeada por 2,500 L de $H_2O$ a 24,030 °C, está hecha de acero y pesa 14,05 kg. Los calores específicos a presión constante del agua y del acero a 24 °C son 4,180 y 0,450 J/(g °C), respectivamente. La densidad del agua a 24 °C es 0,9973 g/cm³. Suponiendo que la capacidad calorífica de las sustancias químicas en la bomba es despreciable en comparación con la capacidad calorífica de la bomba y del agua circundante, halle la temperatura final del sistema. Desprecie la influencia de la temperatura en $c_p$, y las variaciones de las funciones termodinámicas que ocurren cuando los reactivos y los productos se llevan de sus estados normales a aquellos presentes en el calorímetro.

**(a)** $C_6H_{12}O_6(c) + 6O_2(g) \rightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(\ell)$. $\Delta H^\circ_{c,298}$/(kJ/mol) = 6(–393,509) + 6(–285,830) – (–1274,4) –6(0) = –2801,6 $\Delta H^\circ = \Delta U^\circ + (\Delta n_g/\text{mol})RT = \Delta U^\circ + (6-6)RT = \Delta U^\circ$ = –2801,6 kJ/mol.

**(b)** (0,7805 g)(1 mol/180,158 g) = 0,004332 mol. El calor que fluye de la bomba es (2801,6 kJ/mol)(0,004332 mol) = 12,13, kJ. La masa de agua es (2500 cm³)(0,9973 g/cm³) = 2493 g. $C_P$ de la bomba de acero más el agua circundante es (14050 g)(0,450 J/g-°C) + (2493 g)(4,180 J/g-°C) = $1,67_4 \times 10^4$ J/°C. Entonces 12137 J = ($1,67_4 \times 10^4$ J/°C) $\Delta t$ y $\Delta t$ = 0,725°C. $t_{final}$ = 24,030°C + 0,725°C = 24,755°C.

**5.12** Repita el Problema 5.11*b* teniendo en cuenta la capacidad calorífica del contenido de la bomba. El volumen interior de la bomba es de 380 cm³ y se llena inicialmente con $O_2(g)$ a 30 atm de presión.

Inicialmente, $n_{O_2} = PV/RT$ = (30 atm)(380 cm³)/$R$(297,2 K) = 0,47 mol. Al final, $n_{O_2}$ = 0,47 mol –6(0,004332 mol) = 0,44 mol, $n_{H_2O(\ell)}$ = 0,026 mol, $n_{CO_2}$ = 0,026 mol. La capacidad calorífica $C_{syst}$ del sistema se obtiene añadiendo la capacidad calorífica $C_{con}$ del contenido de la bomba a la capacidad calorífica de la bomba de acero y al agua circundante. Los gases se calientan a $V$ constante, por lo que utilizamos $C_{V,m}$ de los gases. Los datos del Apéndice dan $C_{con}$ = (0,44 mol)(29,36 –8,31)(J/mol-K) + (0,026 mol)(37,11 –8,31)(J/mol-K) + (0,026 mol)(75,29 J/mol-K) = 12,0 J/K. $C_{syst}$ = 12,0 J/K + $1,67_4 \times 10^4$ J/K = $1,67_5 \times 10^4$ J/K. Obtendremos $\Delta t$ = 0,725°C y $t_{final}$ = 24,755°C.

**5.13** Al quemar 0,6018 g de naftaleno $C_{10}H_8(s)$ en una bomba calorimétrica adiabática, se observa un aumento de temperatura de 2,035 K y se queman 0,0142 g de alambre de fusible para la ignición de la muestra. En el mismo calorímetro, la combustión de 0,5742 g de ácido benzoico produce un aumento de temperatura de 1,270 K, y se queman 0,0121 g de alambre. $\Delta U$ para la combustión del ácido benzoico en las condiciones de la bomba es –26,434 kJ/g, y para la combustión del alambre –6,28 kJ/g. (*a*) Obtenga la capacidad calorífica media del calorímetro y su contenido. Desprecie la diferencia entre las capacidades caloríficas de las sustancias químicas en los dos experimentos. (*b*) Despreciando las variaciones de las funciones termodinámicas al llevar las especies de sus estados normales a aquellos presentes en el calorímetro, halle $\Delta_C U^\circ$ y $\Delta_C H^\circ$ del naftaleno.

**(a)** Para el ácido benzoico es $\Delta_r U$ = (–26,434 kJ/g)(0,5742 g) + (0,0121 g)(–6,28 kJ/g) = $-15,25_4$ kJ y (5.8) da $-15.25_4$ kJ = $-C_{K-P}$(1,270 K) y $C_{K-P}$ = 12,01 kJ/K.

**(b)** Para el naftaleno (5.8) da $\Delta_r U = -(12{,}01 \text{ kJ/K})(2{,}035 \text{ K}) = -24{,}44$ kJ. Las contribuciones de la combustión del alambre y el naftaleno a $\Delta U_r$ son (0,0142 g)(−6,28 kJ/g) + (0,6018 g) $\Delta_c U_{\text{na}}$, donde $\Delta_c U_{\text{naf}}$ es por gramo de naftaleno. Entonces −24,44 kJ = −0,089 kJ + (0,6018 g) $\Delta_c U_{\text{naf}}$ y $\Delta_c U_{\text{naf}} = -40{,}46$ kJ/g. $\Delta_c U^\circ \cong \Delta_c U_{\text{m,naf}} = (-40{,}46 \text{ kJ/g})(128{,}17 \text{ g/mol}) = -5186$ kJ/mol. La reacción de combustión $C_{10}H_8(s) + 12O_2(g) \rightarrow 10CO_2(g) + 4H_2O(\ell)$ tiene $\Delta n_g/\text{mol} = 10 - 12 = -2$ y $\Delta_c H^\circ = \Delta_c U^\circ - 2RT = -5186$ kJ/mol $-2(8{,}314 \times 10^{-3}$ kJ/mol-K)(298 K) = −5191 kJ/mol.

**5.14** La reacción $2A(g) + 3B(l) \rightarrow 5C(g) + D(g)$ se lleva a cabo en un calorímetro adiabático. Se añade un exceso de A a 1,450 g de B. El peso molecular de *B* es 168,1. La reacción se completa hasta el final. La temperatura inicial es 25,000 °C. Después de la reacción, la temperatura es 27,913 °C. Una corriente directa de 12,62 mA (miliamperios) fluyendo a través del calentador del calorímetro durante 812 s lleva la mezcla resultante de 25,000 a 27,913 °C, siendo la caída de potencial a lo largo del calentador de 8,412 V. Despreciando las variaciones de las funciones termodinámicas al pasar los reactivos y productos de sus estados normales a aquellos presentes en el calorímetro, estime $\Delta U^\circ_{298}$ y $\Delta H^\circ_{298}$ para esta reacción. (Un watio = un voltio x un amperio = un julio por segundo).

$U_{el} = VIt = (8{,}412 \text{ V})(0{,}01262 \text{ A})(812 \text{ s}) = 86{,}2$ J. $\Delta_r U_{298} = -U_{el} = -86{,}2$ J. Si despreciamos la diferencia entre *U* de los estados normales y *U* de los estados en el calorímetro, entonces $\Delta U_{298}$ es $\Delta_r U_{298}$ por mol, donde "por mol" quiere decir que $\Delta\xi = 1$ mol. La reacción así escrita lleva un coeficiente de 3 por B, entonces $\Delta\xi = 1$ mol corresponde a $\Delta n(\text{B}) = 3$ mol. Tenemos $n(\text{B}) = (1{,}450 \text{ g})/(168{,}1 \text{ g/mol}) = 0{,}008626$ mol, y

$$\Delta U_{298} \approx 3\frac{-86{,}2 \text{ J}}{0{,}008626 \text{ mol}} = -29{,}98 \text{ kJ/mol}.$$

Por tanto $\Delta n_g/\text{mol} = 6 - 2 = 4$ y $\Delta H_{298} = \Delta U_{298} + \Delta n_g RT/\text{mol} \approx -29{,}98$ kJ/mol + 4(0,0083145 kJ/mol-K)(298,15 K) = −20,06 kJ/mol.

**5.15** Dada la reacción $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell)$, calcule $\Delta H^\circ_{298} - \Delta U^\circ_{298}$ (*a*) despreciando $V^\circ_{\text{m,H2O}}$; (*b*) teniendo en cuenta $V^\circ_{\text{m,H2O}}(l)$.

**(a)** Despreciando $V_{\text{liq}}$, $\Delta H_{298} - \Delta U_{298} = (\Delta n_g/\text{mol})RT = (-1{,}5)(8{,}3145 \text{ J/mol-K})(298{,}15 \text{ K}) = -3718{,}5$ J/mol.

**(b)** $\Delta H_{298} - \Delta U_{298} = P\,\Delta V^\circ \cong PV^\circ_{\text{m,H2O}(\ell)} + P\,\Delta V^{\text{gas}} = (1 \text{ atm})(18 \text{ cm}^3/\text{mol})(8{,}3 \text{ J}/82 \text{ cm}^3\text{-atm}) + (\Delta n_g/\text{mol})RT = 1{,}8$ J/mol $-3718{,}5$ J/mol $= -3716{,}7$ J/mol.

**5.16** La entalpía normal de combustión a 25° de la acetona líquida $(CH_3)_2CO$ para dar $CO_2(g)$ y $H_2O(l)$ es −1790 kJ/mol. Halle $\Delta_f H^\circ_{298}$ y $\Delta_f U^\circ_{298}$ de $(CH_3)_2CO(l)$.

Para $(CH_3)_2CO(\ell) + 4O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 3H_2O(\ell)$, la Ecuación (5.6) da:

$\Delta H_{298} = \Sigma_i\, \nu_i\, \Delta_f H_{298,i} = 3\,\Delta_f H_{298,\text{CO}_2(g)} + 3\,\Delta_f H_{298,\text{H}_2\text{O}(\ell)} - \Delta_f H_{298,(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\ell)} - 4\,\Delta_f H_{298,\text{O}_2(g)}$

Utilizando los datos del Apéndice para $CO_2$ y $H_2O$ da −1790 kJ/mol =

3(−393,509 kJ/mol) + 3(−285,830 kJ/mol) −4(0) —

$\Delta_f H_{298,(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\ell)}$ y $\Delta_f H_{298,(\text{CH}_3)_2\text{CO}(\ell)} = -248$ kJ/mol. La reacción de formación

es $3C(\text{grafito}) + 3H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow (CH_3)_2CO(\ell)$ y tiene

$\Delta n_g/\text{mol} = -3{,}5$. Al despreciar los volúmenes de las fases condensadas, obtendremos

$\Delta_f U_{298} = \Delta_f H_{298} - \Delta_f (PV)_{298} = \Delta_f H_{298} - RT\,\Delta n_g/\text{mol} =$

−248 kJ/mol −(0,008314 kJ/mol-K)(298,1 K)(−3,5) = −239 kJ/mol.

**5.17** La entalpía normal de combustión del aminoácido sólido alanina, $NH_2CH(CH_3)COOH$, a $CO_2(g)$, $H_2O(l)$ y $N_2(g)$ a 25°C es −1623 kJ/mol. Halle $\Delta_f H^\circ_{298}$ y $\Delta_f U^\circ_{298}$ de la alanina sólida. Use los datos del Apéndice.

$NH_2CH(CH_3)COOH(s) + \frac{15}{4}\,O_{2(g)} \longrightarrow 3CO_2(g) + \frac{7}{2}\,H_2O(\ell) + \frac{1}{2}\,N_2(g)$. En esta reacción, la Ecuación (5.6) da como resultado

$$\Delta H^\circ_{298} = 3\,\Delta_f H^\circ_{298,CO_2(g)} + 3{,}5\,\Delta_f H^\circ_{298,H_2O(l)} + \tfrac{1}{2}\Delta_f H^\circ_{298,N_2(g)} - 3{,}75\,\Delta_f H^\circ_{O_2(g)} - \Delta_f H^\circ_{298,alanina(s)}$$

Utilizando los datos del Apéndice para $CO_2$ y $H_2O$ tenemos $-1623$ kJ/mol $= 3(-393{,}51$ kJ/mol$) + 3{,}5(-285{,}83$ kJ/mol$) + 0 - 0 - \Delta_f H^\circ_{298,alanina(s)}$ y $\Delta_f H^\circ_{298,alanina(s)} = -558$ kJ/mol. La reacción de formación es $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{7}{2}H_2(g) + 3C(\text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow NH_2CH(CH_3)COOH(s)$ y tiene $\Delta n_g/\text{mol} = -5$.

Entonces $\Delta_f U^\circ_{298} = \Delta_f H^\circ_{298} - RT\,\Delta n_g/\text{mol} = -558000$ J/mol $-(8{,}314$ J/mol-K$)(298{,}1$ K$)(-5) = -546$ kJ/mol.

**5.18** Dados los siguientes valores de $\Delta H^\circ_{298}$ en kcal/mol, donde *gr* representa grafito,

| | |
|---|---|
| $Fe_2O_3(s) + 3C(gr) \rightarrow 2Fe(s) + 3CO(g)$ | 117 |
| $FeO(s) + C(gr) \rightarrow Fe(s) + CO(g)$ | 37 |
| $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$ | −135 |
| $C(gr) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ | −94 |

obtenga $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $FeO(s)$ y del $Fe_2O_3(s)$.

Numere las reacciones como (1), (2), (3) y (4). Tomando $-(2) + (4) - \frac{1}{2}(3)$, obtendremos la reacción de formación deseada, $Fe(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow FeO(s)$. Por lo tanto, $\Delta_f H^\circ_{298}(FeO) = [-37 - 94 + \frac{1}{2}(135)]$kcal/mol $= -63\frac{1}{2}$ kcal/mol. Tomando $-(1) + 3(4) - \frac{3}{2}(3)$, obtenemos $2Fe + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3$, y así $\Delta_f H^\circ_{298}(Fe_2O_3) = [-117 + 3(-94) - \frac{3}{2}(-135)]$ kcal/mol $= -196\frac{1}{2}$ kcal/mol.

**5.19** Dados los siguientes valores de $\Delta H^\circ_{298}$/(kJ/mol):

| | |
|---|---|
| $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(l)$ | −1170 |
| $2NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2NO_2(g)$ | −114 |
| $3NO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow 2HNO_3(l) + NO(g)$ | −72 |

calcule $\Delta H^\circ_{298}$ para la reacción $NH_3(g) + 2O_2(g) \rightarrow HNO_3(l) + H_2O(l)$ sin usar los datos del Apéndice.

Numere las reacciones como (1), (2), y (3). Si tomamos $\frac{1}{4}(1) + \frac{1}{2}(3) + \frac{3}{4}(2)$, obtendremos la reacción deseada. Por lo tanto, $\Delta H^\circ$/(kJ/mol) $= 0{,}25(-1170) + 0{,}50(-72) + 0{,}75(-114) = -414$.

**5.20** Aplique $\Delta H^\circ = \sum_i \nu_i\,\Delta_f H^\circ_i$ a la Ecuación (1) que precede a (5.11) y use datos de las Ecuaciones (1), (2) y (3) para hallar $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $C_2H_6(g)$.

En la reacción (1), $\Delta H^\circ_{298} = \sum_i \nu_i\,\Delta_f H^\circ_{298,i} = -1560$ kJ/mol $= 2(-393\frac{1}{2}$ kJ/mol$) + 3(-286$ kJ/mol$) - \Delta_f H^\circ_{298,C_2H_6(g)} - \frac{7}{2}(0)$, donde se utilizaron los datos de las reacciones (2) y (3) para despejar $\Delta_f H^\circ_{298}$ de $CO_2(g)$ y $H_2O(\ell)$, y donde $\Delta_f H^\circ$ de la forma estable del elemento $O_2(g)$ es cero. Despejando, obtenemos $\Delta_f H^\circ_{298,C_2H_6(g)} = -85$ kJ/mol.

**5.21** (*a*) Un gas obedece la Ecuación de estado $P(V_m - b) = RT$, donde $b$ es una constante. Demuestre que, para este gas, $H_{m,id}(T, P) - H_{m,re}(T, P) = -bP$. (*b*) Si $b = 45$ cm$^3$/mol, calcule $H_{m,id}(T, P) - H_{m,re}(T, P)$ para este gas a 25 °C y 1 bar.

**(a)** $V_m = RT/P + b$. La Ecuación (5.16) da $H_{m,id}(T, P) - H_{m,re}(T, P) = \int_0^P [T(\partial V_m/\partial T)_P - V_m]\, dP' = \int_0^P [RT/P' - (RT/P' + b)]\, dP' = -b \int_0^P dP' = -bP$.

**(b)** $-bP = -(45 \text{ cm}^3/\text{mol})(1 \text{ atm}) \dfrac{8,314 \text{ J}}{82,06 \text{ cm}^3 \text{ atm}} = -4,6 \text{ J/mol}$.

**5.22** Use los datos del Apéndice para hallar la entalpía convencional $H^\circ_m$ de: (*a*) $H_2(g)$ a 25 °C; (*b*) $H_2(g)$ a 35 °C; (*c*) $H_2O(l)$ a 25 °C; (*d*) $H_2O(l)$ a 35 °C. Desprecie la dependencia de $C_P$ respecto a la temperatura.

**(a)** De la Ecuación (5.17), $H^\circ_{m,298} = 0$.

**(b)** $(\partial H/\partial T)_P = C_P$ y despreciando la dependencia en $T$ de $C_P$, $\Delta H_m \cong C_{P,m}\, \Delta T$; por tanto $H^\circ_{m,308} = H^\circ_{m,298} + (28,824 \text{ J/mol-K})(10 \text{ K}) = 288,2 \text{ J/mol}$.

**(c)** De la Sección 5.4, $H^\circ_{m,H_2O(l)} = \Delta_f H^\circ_{H_2O(l)} + H^\circ_{m,H_2(g)} + \frac{1}{2} H^\circ_{m,O_2(g)} = -285,83 \text{ kJ/mol}$ a 25°C.

**(d)** Considerando $\Delta H_m \cong C_{P,m}\, \Delta T$, da como resultado para $H_2O(\ell)$: $H^\circ_{m,308} = H^\circ_{m,298} + C_{P,m}(10 \text{ K}) = -285830 \text{ J/mol} + (75,291 \text{ J/mol-K})(10 \text{ K}) = -285,08 \text{ kJ/mol}$.

## Sección 5.5 Dependencia de los calores de reacción con la temperatura

**5.23** ¿Verdadero o falso? (*a*) La velocidad de variación de $\Delta H^\circ$ con respecto a la temperatura es igual a $\Delta C^\circ_P$. (*b*) La velocidad de variación de $\Delta H^\circ$ con respecto a la presión es cero. (*c*) Para una reacción en la que solo intervienen gases ideales $\Delta C^\circ_P$ es independiente de la temperatura. (*d*) $\int_{T1}^{T2} T\,dT = \frac{1}{2}(T_2^2 - T_1^2)$.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** F.

**5.24** Utilice los datos del Apéndice y la aproximación de despreciar la dependencia de $C^\circ_{P,m}$ con la temperatura para calcular de forma aproximada $\Delta H^\circ_{370}$ para las reacciones del Problema 5.10.

La Ecuación (5.19), suponiendo constante $\Delta C_P$ da como resultado $\Delta H^\circ_{T_2} - \Delta H^\circ_{T_1} = \Delta C^\circ_P (T_2 - T_1)$ (Ver solución del Problema 5.10 para $\Delta H^\circ_{298}$).

**(a)** $\Delta C^\circ_P/(\text{J/mol-K}) = 2(75,291) + 2(39,87) - 2(34,23) - 3(29,355) = 73,80 \quad \Delta H^\circ_{370} = -1124,06 \text{ kJ/mol} + (0,07380 \text{ kJ/mol-K})(72 \text{ K}) = -1118,75 \text{ kJ/mol}$.

**(b)** $\Delta C^\circ_P/(\text{J/mol-K}) = 2(33,577) + 2(39,87) - 2(34,23) - 3(29,355) = -9,63 \quad \Delta H^\circ_{370} = -1036,04 \text{ kJ/mol} + (-0,00963 \text{ kJ/mol-K})(72 \text{ K}) \quad \Delta H^\circ_{370} = -1036,73 \text{ kJ/mol}$.

**(c)** $\Delta C^\circ_P = 58,55 \text{ J/mol-K}$, $\quad \Delta H^\circ_{370} = -952,3 \text{ kJ/mol}$.

**5.25** Calcule $\Delta_f H^\circ_{1000}$ del $HCl(g)$ a partir de datos del Apéndice y las siguientes expresiones de $C^\circ_{P,m}/[\text{cal/(mol K)}]$, válidas de 298 a 1500 K.

$$27{,}14 + 0{,}009274\ (T/\mathrm{K}) - 1{,}381(10^{-5}\ T^2/\mathrm{K}^2) + 7{,}645(10^{-9}\ T^3/\mathrm{K}^3)$$

$$26{,}93 + 0{,}03384\ (T/\mathrm{K}) - 3{,}896(10^{-5}\ T^2/\mathrm{K}^2) + 15{,}47(10^{-9}\ T^3/\mathrm{K}^3)$$

$$30{,}67 + 0{,}007201\ (T/\mathrm{K}) - 1{,}246(10^{-5}\ T^2/\mathrm{K}^2) - 3{,}898(10^{-9}\ T^3/\mathrm{K}^3)$$

para $H_2(g)$, $Cl_2(g)$ y HCl($g$), en este orden.

La reacción de formación es $\frac{1}{2}\,H_2(g) + \frac{1}{2}\,Cl_2(g) \rightarrow HCl(g)$. En el ejemplo 5.6, $\Delta H^\circ_{T_2} - \Delta H^\circ_{T_1} = \Delta a(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\Delta b(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\Delta c(T_2^3 - T_1^3) + \frac{1}{4}\Delta d(T_2^4 - T_1^4)$. Tenemos $\Delta a$/(J/mol-K) = 30.67 − $\frac{1}{2}$ (27,14) − $\frac{1}{2}$ (26,93) = 3,63$_5$; $\Delta b$/(J/mol-K$^2$) = −0,007201 − $\frac{1}{2}$ (0,009274) − $\frac{1}{2}$ (0,03384) = −0,028758; $\Delta c$/(J/mol-K$^3$) = 1,3925 × 10$^{-5}$; $\Delta d$/(J/mol-K$^4$) = −1,5455$_5$ × 10$^{-9}$. Del Apéndice obtenemos, $\Delta_f H^\circ_{298}$ = −92307 J/mol. Entonces $\Delta_f H^\circ_{1000}$/(J/mol) = −92307 + 3,63$_5$(1000 −298,15) + $\frac{1}{2}$ (−0,028758)(1000$^2$ −298,15$^2$) + $\frac{1}{3}$(1,3925 × 10$^{-5}$)(1000$^3$ −298,15$^3$) − $\frac{1}{4}$ (15,45$_5$ × 10$^{-9}$)(1000$^4$ −298,15$^4$) y $\Delta_f H^\circ_{1000}$ = −102,17 kJ/mol.

## Sección 5.6 Utilización de hojas de cálculo para obtener un ajuste polinómico

**5.26** Construya una hoja de cálculo y compruebe el ajuste de la $C_p$ del CO dado en la Sección 5.6.

**5.27** Los valores de $C^\circ_{p,m}$/(J/mol-K) para el $O_2(g)$ a los valores de $T$/K de 298,15; 400, 500, ..., 1.500 son 29,376;30,106; 31,091; 32,090; 32,981; 33,733; 34,355; 34,870; 35,300; 35.667; 35.988; 36,277 y 36.544. Utilice una hoja de cálculo para ajustar un polinomio de orden 3 [Ecuación (5.20)] a estos datos.

$$25{,}665 + 0{,}013045(T/\mathrm{K}) - 3{,}8115 \times 10^{-6}(T/\mathrm{K})^2 - 5{,}5756 \times 10^{-11}(T/\mathrm{K})^3.$$

**5.28** En lugar de insertar una línea de tendencia, otro procedimiento de Excel para ajustar una función cúbica a los datos de $C_p$ es el siguiente. Introduzca los datos de $C_p$ en las celdas de la A3 a la A15; los valores de T en B3 a B15; los valores de T$^2$ en C3 a C15 introduciendo la fórmula = *B3^2* en *C3* y copiando y pegando esta fórmula en *C4* a *C15*; los valores de $T^3$ *D3* a *D15*. En el menú Herramientas, elija Análisis de Datos. (Si el Análisis de Datos no está visible en el Menú Herramientas, busque en el Paquete de Herramientas de Análisis e introduzca OK). En la ventana de Análisis de Datos elija Regresión y pinche OK. En el Intervalo de Entrada de *Y* introduzca *A3:A15* (la columna indica un intervalo); en el Intervalo de Entrada de *X* introduzca *B3:B15*; pinche en la ventana Residuales, la ventana de Gráfica de Ajuste Lineal, y la Gráfica de Residuales; luego pinche OK. En una nueva hoja de cálculo, se obtendrán los datos de salida que incluyen los coeficientes deseados en una columna con la etiqueta Coeficientes. Los valores calculados de $C_p$ y sus errores (los "residuales") también se incluirán. (Puede desplazarse de una hoja en un libro de trabajo a otra pinchando en la tecla de tabulación hasta la hoja deseada en la parte de debajo de la pantalla). Realice este procedimiento para los datos de $C_p$ del CO y verifique que se obtiene el mismo resultado que en la Sección 5.5. El procedimiento de regresión permite encontrar los coeficientes *A, B, C, D*, ... en el ajuste $g(x) = A + Bf_1(x) + Cf_2(x) + Df_3(x) + \ldots$ donde $f_1, f_2, f_3, \ldots$ son funciones que no contienen constantes desconocidas. En este ejemplo, las $f$'s son $T$, $T^2$ y $T^3$.

**5.29** Otra forma además de la (5.20) utilizada para ajustar los datos de $C_p$ es $A + BT + CT^2 + D/T^2$. Utilice el método de regresiones del Problema 5.28 para encontrar los coeficientes *A, B, C* y *D* que ajustan los datos del CO. Necesitará una columna que contenga los valores de $1/T^2$. Utilice la hoja de cálculo para calcular la suma de los cuadrados de los residuos para este ajuste y compare con el ajuste dado por (5.20). Metiendo la fórmula = *SUM(K3:K15)* en una celda, pondrá la suma de los números de las celdas *K3* a *K15* en dicha celda.

$$23{,}272 + 0{,}013246(T/\mathrm{K}) - 3{,}5603 \times 10^{-6}(T/\mathrm{K})^2 + 2{,}0154 \times 10^5/(T^2/\mathrm{K}^2)$$ da una suma de los cuadrados de los residuos como 0,0140 a comparar con 0,0920 del polinomio cúbico.

## Sección 5.7 Entropías convencionales y la tercera ley

**5.30** ¿Verdadero o falso? Para la combustión de la glucosa $\Delta S^\circ_T$ es igual a $\Delta H^\circ_T/T$.

Falso.

**5.31** Para el sólido 1,2,3-trimetilbenceno, $C^\circ_{P,m} = 0{,}62\ \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 10,0 K. Encuentre $S^\circ_m$ a 10,0 K para dicha sustancia. Encuentre $C^\circ_{P,m}$ y $S^\circ_m$ a 6,0 K para dicha sustancia.

La Ecuación (5.33) es *adjunto* $T^3_{baja} = C^\circ_{P,m}(T_{baja})$, entonces $a = (0{,}62\ \text{J/mol-K})/(10.0\ \text{K})^3 = 0{,}00062\ \text{J/mol-K}^4$. A 10 K, la Ecuación (5.35) da como resultado $S^\circ_m(T_{baja}) - S^\circ_{m,0} = S^\circ_m(T_{baja}) = \int_0^{T_{baja}} (C^\circ_{P,m}/T)\,dT = C^\circ_{P,m}(T_{baja})/3 = (0{,}62\ \text{J/mol-K})/3 = 0{,}21\ \text{J/mol-K}$. A 6,0 K, $C^\circ_{P,m} = aT^3 = (0{,}00062\ \text{J/mol-K}^4)(6.0\ \text{K})^3 = 0{,}13_4\ \text{J/mol-K}$ y $S^\circ_m = C^\circ_{P,m}/3 = (0{,}13_4\ \text{J/mol-K})/3 = 0{,}045\ \text{J/mol-K}$.

**5.32** La sustancia *Y* funde a 200 K y 1 atm con $\Delta_{fus}H_m = 1450$ J/mol. En el estado sólido de *Y*, $C^\circ_{P,m} = cT^3 + dT^4$ entre 10 K y 20 K, y $C^\circ_{P,m} = e + fT + gT^2 + hT^3$ entre 20 y 200 K. Para el líquido *Y*, $C^\circ_{P,m} = i + jT + kT^2 + lT^3$ entre 200 y 300 K. (*a*) Exprese $S^\circ_{m,300}$ del Y líquido en términos de las constantes c, d, e,..., l. (*b*) Exprese $H^\circ_{m,300} - H^\circ_{m,0}$ del Y líquido en términos de estas constantes. Desprecie la diferencia entre las propiedades de sólidos y líquidos a 1 bar y 1 atm.

**(a)** Considerando (5.29) y $\int_{t'}^{t''} f(x)\,dx = \int_{t'}^{t''} f(x)\,dx + \int_{t}^{t''} f(x)\,dx$. Las Ecuaciones (5.31), (5.33), y (5.35) dan $S_{m,10\,K} = a(10\ \text{K})^3/3 = C^\circ_{P,m,10\,K}/3 = [c(10\ \text{K})^3 + d(10\ \text{K})^4]/3$. Entonces $S^\circ_{m,300\,K} = 333c\ \text{K}^3 + 3333d\ \text{K}^4 + \int_{10K}^{20K}(cT^2 + dT^3)\,dT + \int_{20K}^{200K}(e/T + f + gT + hT^2)\,dT + (1450\ \text{J/mol})/(200\ \text{K}) + \int_{200K}^{300K}(i/T + j + kT + lT^2)\,dT = (2666\ \text{K}^3)c + (40833\ \text{K}^4)d + 2{,}3026e + (180\ \text{K})f + (19800\ \text{K}^2)g + (2664000\ \text{K}^3)h + 7{,}25\ \text{J/mol-K} + 0{,}4055i + (100\ \text{K})j + (25000\ \text{K}^2)k + (6333333\ \text{K}^3)l$.

**(b)** De $(\partial H_m/\partial T)_P = C_{P,m}$, tenemos $H^\circ_{m,T'} - H^\circ_{m,0} = \int_0^{T'} C^\circ_{P,m}\,dT$ para el sólido a $T'$. Utilizando la ley de Debye (5.31) $T^3$ da $H_{m,10\,K} - H^\circ_{m,0} = \int_0^{10K} C^\circ_{P,m}\,dT = \int_0^{10K} aT^3\,dT = \frac{1}{4}(10\ \text{K})^4 a$. Tal y como se indica en la parte (a), $a = C^\circ_{P,m,10\,K}/(10\ \text{K})^3$, entonces $H_{m,10\,K} - H^\circ_{m,0} = \frac{1}{4}(10\ \text{K})C^\circ_{P,m,10\,K} = (2{,}5\ \text{K})[c(10\ \text{K})^3 + d(10\ \text{K})^4]$. De la misma manera, $H^\circ_{m,200\,K} - H_{m,10\,K} = \int_{10K}^{200K} C_{P,m}(s)\,dT + \int_{20K}^{200K} C_{P,m}(s)\,dT$, $\Delta H_{m,fus} = 1450$ J/mol, y $H_{m,300} - H^\circ_{m,200} = \int_{200K}^{300K} C_{P,m}(l)\,dT$. La sustitución de las expresiones para $C_{P,m}$ y la integración dan $H^\circ_{m,300} - H^\circ_{m,0} = (40000\ \text{K}^4)c + (645000\ \text{K}^5)d + (180\ \text{K})e + (19800\ \text{K}^2)f + (2664000\ \text{K}^3)g + (3.9996 \times 10^8\ \text{K}^4)h + 1450\ \text{J/mol} + (100\ \text{K})i + (25000\ \text{K}^2)j + (6333333\ \text{K}^3)k + (1{,}625 \times 10^9\ \text{K}^4)l$.

**5.33** La integral definida $\int_a^b f(x)dx$ puede estimarse como sigue: se divide el intervalo de *a* a *b* en n subintervalos de anchura *w*. Sea $f(a) = f_0$, $f(a + w) = f_1$, $f(a + 2w) = f_2$ ... $f(a + nw) = f(b) = f_n$. La regla del trapecio es

$$\int_a^b f(x)dx \approx w(\tfrac{1}{2}f_0 + f_1 + f_2 + \ldots + f_{n-1} + \tfrac{1}{2}f_n)$$

La *regla de Simpson* (más exacta) requiere que *n* sea par y consiste en la aproximación

$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{1}{3}w(f_0 + 4f_1 + 2f_2 + 4f_3 + \ldots + 2f_{n-2} + 4f_{n-1} + f_n)$$

(*a*) Obtenga la regla del trapecio de la siguiente forma: una los puntos $f_0, f_1, f_2, \ldots, f_n$ sobre la curva f(*x*) mediante segmentos de línea recta; luego estime el área bajo la curva como la suma de las áreas bajo los segmentos. Un *trapezoide* es un cuadrilátero con dos lados paralelos; su área es igual a $\frac{1}{2}(c + d)s$, donde *c* y *d* son las

longitudes de los lados paralelos y $s$ es la distancia perpendicular entre ellos. (*b*) Estime $\int_1^2 x^{-1}dx$ mediante la regla del trapecio con $n = 10$ y con $n = 20$; luego use la regla de Simpson con $n = 10$. Compare los resultados con el valor exacto.

**(a)** El primer trapezoide tiene los lados paralelos a $a$ y $a + w$ y su área es $\frac{1}{2}(f_0 + f_1)w$. El área del segundo trapezoide es $\frac{1}{2}(f_1 + f_2)w$; el área del tercero es $\frac{1}{2}(f_2 + f_3)w$; . . .; el área del último trapezoide es $\frac{1}{2}(f_{n-1} + f_n)w$. La suma de todas estas áreas es $\frac{1}{2}(f_0 + 2f_1 + 2f_2 + \cdots + 2f_{n-1} + f_n)w$, que es el resultado deseado.

**(b)** Si $n = 10$, la regla del trapecio da como resultado $\int_1^2 x^{-1}\,dx \approx 0{,}1[\frac{1}{2}(1)^{-1} + (1{,}1)^{-1} + (1{,}2)^{-1} + \cdots + (1{,}9)^{-1} + \frac{1}{2}(2)^{-1}] = 0{,}693771$. Si $n = 20$ la regla del trapecio da como resultado $0{,}05[\frac{1}{2}(1)^{-1} + (1{,}05)^{-1} + (1{,}1)^{-1} + \cdots + (1{,}95)^{-1} + \frac{1}{2}/2] = 0{,}693303$. La estimación para $n = 10$ según la regla de Simpson es $\frac{1}{3}(0{,}1)[1^{-1} + 4/1{,}1 + 2/1{,}2 + 4/1{,}3 + 2/1{,}4 + 4/1{,}5 + 2/1{,}6 + 4/1{,}7 + 2/1{,}8 + 4/1{,}9 + 1/2] = 0{,}693150$. El valor exacto es $\int_1^2 x^{-1}\,dx = \ln(2/1) = 0{,}693147$.

**5.34** En la siguiente lista se recogen los valores de $C_{p,m}$ a 1 atm para el $SO_2$; el primer número de cada par es $T$/K y el segundo (en negrita) es $C_{p,m}$ en cal/(mol K); [datos tomados principalmente de Giauque y Stephenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1389 (1938)]: *Sólido*: 15, **0,83**; 20, **1,66**; 25, **2,74**; 30, **3,79**; 35, **4,85**; 40, **5,78**; 45, **6,61**; 50, **7,36**; 55, **8,02**; 60, **8,62**; 70, **9,57**; 80, **10,32**; 90, **10,93**; 100, **11,49**; 110, **11,97**; 120, **12,40**; 130, **12,83**; 140, **13,31**; 150, **13,82**; 160, **14,33**; 170, **14,85**; 180, **15,42**; 190, **16,02**; 197,64, **16,50**. *Líquido*: 197,64, **20,98**; 200, **20,97**; 220, **20,86**; 240, **20,76**; 260, **20,66**; 263,1, **20,64**. *Gas*: 263,1, **9,65**; 280, **9,71**; 298,15, **9,80**. (*a*) Use la regla del trapecio (Problema 5.33) para evaluar la contribución a $S_m$ de la integral $\int(C_p/T)\,dT$ de 15 K al punto de fusión 197,6 K; aplique la regla por separado a los intervalos de 15 a 60 K, de 60 a 190 K y de 190 a 197,6 K. (*b*) Repita (a) empleando la regla de Simpson de 15 a 55 K y de 60 a 180 K y la regla del trapecio para el resto. (*c*) Use la regla del trapecio para evaluar $\int(C_p/T)\,dT$ del líquido entre el punto de congelación y el punto de ebullición 263,1 K; repita la operación para el gas entre 263,1 y 298,15 K.

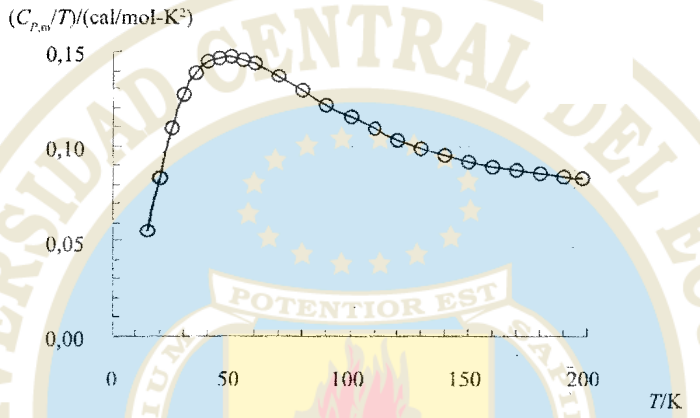
**(a)** $\int_{15\text{K}}^{60\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 5[\frac{1}{2}(0{,}83)/15 + 1{,}66/20 + 2{,}74/25 + \cdots + 8{,}02/55 + \frac{1}{2}(8{,}62)/60]$ cal/mol-K = 5,70$_2$ cal/mol-K. Después, $\int_{60\text{K}}^{190\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 10[\frac{1}{2}(8{,}62)/60 + 9{,}57/70 + \cdots + 15{,}42/180 + \frac{1}{2}(16{,}02)/190]$ cal/mol-K = 13,76$_2$ cal/mol-K. Finalmente, $\int_{190\text{K}}^{197.64\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 7{,}64\,[\frac{1}{2}(16{,}02)/190 + \frac{1}{2}(16{,}50)/197{,}64]$ cal/mol-K = 0,64$_1$ cal/mol-K. La suma de las tres contribuciones da como resultado $\int_{15\text{K}}^{197.64\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 20{,}11_5$ cal/mol-K.

**(b)** $\int_{15\text{K}}^{55\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx \frac{1}{3}(5)[0{,}83/15 + 4(1{,}66)/20 + 2(2{,}74)/25 + 4(3{,}79)/30 + 2(4{,}85)/35 + 4(5{,}78)/40 + 2(6{,}61)/45 + 4(7{,}36)/50 + 8{,}02/55]$ cal/mol-K = 4,99$_2$ cal/mol-K. También, $\int_{55\text{K}}^{60\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 5[\frac{1}{2}(8{,}02)/55 + \frac{1}{2}(8{,}62)/60]$ cal/mol-K = 0,72$_4$ cal/mol-K. Después, $\int_{60\text{K}}^{180\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx \frac{1}{3}(10)[8{,}62/60 + 15{,}42/180 + 4(9{,}57/70 + 10{,}93/90 + 11{,}97/110 + 12{,}83/130 + 13{,}82/150 + 14{,}85/170) + 2(10{,}32/80 + 11{,}49/100 + 12{,}40/120 + 13{,}31/140 + 14{,}33/160)]$ cal/mol-K = 12,91$_2$ cal/mol-K. Después, $\int_{180\text{K}}^{190\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 10[\frac{1}{2}(15{,}42)/180 + \frac{1}{2}(16{,}02)/190]$ cal/mol-K = 0,85$_0$ cal/mol-K. Finalmente, $\int_{190\text{K}}^{197.64\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx \cdots = 0{,}64_1$ cal/mol-K. La suma de las contribuciones da como resultado 20,11$_0$ cal/mol-K.

**(c)** La regla del trapecio da $\int_{197.64\text{K}}^{200\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 0{,}24_0$ cal/mol-K; $\int_{200\text{K}}^{260\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 5{,}46_9$ cal/mol-K; $\int_{260\text{K}}^{263.15\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 0{,}24_5$ cal/mol-K. La suma da como resultado $\int_{197.64\text{K}}^{263.1\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 5{,}96_3$ cal/mol-K. Para el gas, $\int_{263.1\text{K}}^{280\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 0{,}60_3$ cal/mol-K y $\int_{280\text{K}}^{298.15\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 0{,}613$ cal/mol-K. La suma da como resultado $\int_{263.1\text{K}}^{298.15\text{K}}(C_{p,m}/T)\,dT \approx 1{,}21_6$ cal/mol-K.

**5.35** (Este problema es sólo para masoquistas). Use los datos del Problema 5.34 para evaluar gráficamente $\int(C_p/T)dT$ para el $SO_2$ sólido desde 15 K al punto de fusión. Se puede integrar gráficamente contando el número de cuadrados bajo la curva (estimando el número de cuadrados que sólo están parcialmente bajo la curva) o cortando el área, y comparando su peso con el de un número de cuadrados conocido.

El gráfico de $C_{p,m}/T$ en función de $T$ es




Este gráfico muestra un total de 0,15 × 200 = 30 "cuadrados", donde cada "cuadrado" corresponde a 1 cal/mol-K² en dirección vertical y 1 K en dirección horizontal. Pesando el área total y luego recortando el área bajo la curva y pesándola, observamos que el área bajo la curva pesa 0,669 veces el peso total del área, por lo que hay 20,1 "cuadrados" bajo la curva y $\Delta S$ = 20,1 cal/mol-K.

**5.36** Supongamos que en lugar del convenio (5.22) hubieramos considerado $S'_{m,0}$ del grafito, $H_2(s)$ y $O_2(s)$ como $a$, $b$ y $c$ respectivamente, donde $a$,$b$ y $c$ son ciertas constantes. (*a*) ¿Cómo variaría $S^\circ_{m,298}$ con respecto a los valores recogidos en el Apéndice, para el grafito, $H_2(g)$, $O_2(g)$, $CH_4(g)$, $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$? (*b*) ¿Cómo variaría el $\Delta S^\circ_{298}$ de la reacción $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ con respecto al valor obtenido a partir de los datos del Apéndice?

**(a)** $S_{m,298}$ se vería incrementado en $a$ para el grafito, en $b$ para $H_2(g)$, y en $c$ para $O_2(g)$. Las reacciones de formación $C(\text{grafito}) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$, $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$, y $C(\text{grafito}) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ y el hecho de que el $\Delta S^\circ$ de un reacción es independiente de cualquier convenio muestran que $S_{m,298}$ debería incrementarse en $a + 2b$ para $CH_4(g)$, en $b + \frac{1}{2}c$ para $H_2O(l)$, y en $a + c$ para $CO_2(g)$.

**(b)** Sin ningún cambio, tal y como se verifica en $a + c + 2(b + \frac{1}{2}c) - (a + 2b) - 2c = 0$.

**5.37** Con la ayuda del Apéndice, los datos anteriores a la Ecuación (4.54) y ciertas aproximaciones, calcule la entropía convencional $S_m$ del $H_2O(l)$ a: (*a*) 298,15 K y 1 bar; (*b*) 348,15 K y 1 bar; (*c*) 298,15 K y 100 bar; (*d*) 348,15 K y 100 bar.

**(a)** El Apéndice da $S_{m,298}$ = 69,91 J/mol-K.

**(b)** La Ecuación (4.61) despreciando la dependencia en $T$ de $C^{\circ}_{P,m}$, es $S^{\circ}_{m,348} \cong S^{\circ}_{m,298} + C^{\circ}_{P,m}$ ln $(T_2/T_1)$, así que $S^{\circ}_{m,348} \cong 69{,}91$ J/mol-K + (75,291 J/mol-K) ln (348,1/298,1) = 81,58 J/mol-K.

**(c)** La Ecuación (4.62) despreciando la dependencia en $P$ de $\alpha$ y $V_m$, es $S_m$(298 K, 100 bar) $\cong$ $S^{\circ}_{m,298} - \alpha V_m \Delta P$, entonces $S_m$(298 K, 100 bar) $\cong$ 69,91 J/mol-K $-(0{,}000304\ K^{-1})(18{,}1\ cm^3/mol)$ (99 bar) × (8,134 J/83,14 cm³ bar) = 69,86 J/mol-K.

**(d)** Utilice el camino de la Figura 4.5. Los cálculos de las partes (*b*) y (*c*) de este problema dan $\Delta S = \Delta S_a + \Delta S_b$ = 11,67 J/mol-K –0,05 J/mol-K = 11,62 J/mol-K. Entonces $S_m$(348 K, 100 bar) = (69,91 + 11,62) J/mol-K =81,53 J/mol-K.

**5.38** Halle $\Delta S^{\circ}_{298}$ de las reacciones del Problema 5.10 con los datos tomados del Apéndice.

**(a)** [2(69,91) + 2(248,22) –2(205,79) –3(205,138)] J/mol-K = –390,73 J/mol-K.

**(b)** [2(188,825) + como en (*a*)] J/mol-K = –152,90 J/mol-K.

**(c)** [109,6 + 4(191,61) –2(238,97) –2(210,761)] J/mol-K = –23,4 J/mol K.

**5.39** Calcule $\Delta S^{\circ}_{370}$ para las reacciones del Problema 5.10; desprecie la variación de $\Delta C^{\circ}_P$ con la temperatura.

Despreciando la dependencia con la temperatura de $\Delta C^{\circ}_P$, la Ecuación (5.37) es $\Delta S^{\circ}_{T_2} = \Delta S^{\circ}_{298} + \Delta C^{\circ}_P$ ln $(T_2$/298 K). Los $\Delta C^{\circ}_P$ se calcularon en el Problema 5.24 y los $\Delta S^{\circ}_{298}$ en el Problema 5.38.

**(a)** $\Delta S^{\circ}_{370}$ = –390,73 J/mol-K + (73,80 J/mol-K) ln (370/298) = –374,76 J/mol-K.

**(b)** $\Delta S^{\circ}_{370}$ = –152,90 J/mol-K + (–9,63 J/mol-K) ln (370/298) = –154,98 J/mol-K.

**(c)** $\Delta S^{\circ}_{370}$ = –23,4 J/mol-K + (58,55 J/mol-K) ln (370/298) = –10,7 J/mol-K.

**5.40** Deduzca la Ecuación (5.37) para $\Delta S^{\circ}_{T2} - \Delta S^{\circ}_{T1}$.

La diferenciación de (5.36) da $d\,\Delta S^{\circ}/dT = \sum_i \nu_i\, dS^{\circ}_{m,i}/dT = \sum_i \nu_i C^{\circ}_{P,m,i}/T = \Delta C^{\circ}_P/T$. La integración da como resultado $\Delta S^{\circ}(T_2) - \Delta S^{\circ}(T_1) = \int_{T_1}^{T_2} (\Delta C^{\circ}_P/T)\, dT$.

**5.41** (*a*) Use los datos de $S^{\circ}_{m,298}$ del Apéndice y la expresión de $\Delta C^{\circ}_P(T)$ del ejemplo 5.6 de la Sección 5.5 para calcular $\Delta S^{\circ}_{1000}$ para la reacción $2CO(g) + O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g)$. (*b*) Repita los cálculos usando $C^{\circ}_{P,m,298}$ y suponiendo que $\Delta C^{\circ}_P$ es independiente de $T$.

**(a)** Considerando la Ecuación (5.37), $\Delta S_{1000} = \Delta S^{\circ}_{298} + \int_{298\,K}^{1000\,K} (\Delta C^{\circ}_P/T)\, dT$ = –173,01 J/mol-K + $\int_{298\,K}^{1000\,K} (\Delta a/T + \Delta b + T\,\Delta c + T^2\,\Delta d)\, dT$ = –173,01 J/mol-K + $\Delta a$ ln (1000/298,) + $\Delta b(1000 - 298{,}1)$K + (1/2)$\Delta c$[$(1000^2 - 298{,}1^2)$K² + (1/3)$\Delta d$ [$(1000^3 - 298{,}1^3)$K³ = –173,01 J/mol-K + (–39,87 J/mol-K)(1,21003) + (0,11744 J/mol-K)(701,85) + 0,5(–9,8296 × $10^{-5}$)(911136)J/mol-K + (1/3)(2,8049 × $10^{-8}$)(9,7351 × $10^8$)J/mol-K = –174,51 J/mol-K.

**(b)** $\Delta S_{1000} \approx \Delta S_{298} + \Delta C_{p,298}^{\circ} \ln(1000/298{,}15) = -173{,}01$ J/mol-K + (−13,367 J/mol-K)(1,21016) = −189,19 J/mol-K. La aproximación de que $\Delta C_p^{\circ}$ es independiente de $T$ es bastante inexacta.

**5.42** Para gases a presiones razonablemente bajas una buena ecuación de estado es la ecuación truncada del virial (Sección 8.2). $PV_m/RT = 1 + f(T)P$, donde f($T$) es una función de $T$ que depende del gas en cuestión. Demuestre que para esta ecuación de estado

$$S_{m,id}(T, P) - S_{m,re}(T, P) = RP[f(T) + Tf'(T)].$$

$V_m = RT/P + RTf(T)$ y $(\partial V_m/\partial T)_p = R/P + Rf + RTf'$.
La sustitución en (5.30) da como resultado $S_{m,id}(T, P) - S_{m,re}(T, P) = \int_0^P [Rf(T) + RTf'(T)]\, dP = RP[f(T) + Tf'(T)]$.

## Sección 5.8 Energía de Gibbs normal de reacción

**5.43** Para la urea, $CO(NH_2)_2(c)$, $\Delta_f H^{\circ}_{298} = -333{,}51$ kJ/mol y $S^{\circ}_{m,298} = 104{,}60$ J/(mol K). Con la ayuda de los datos del Apéndice, halle su $\Delta_f G^{\circ}_{298}$.

$\Delta_f G_{298} = \Delta_f H_{298} - T\,\Delta_f S_{298}$. La reacción de formación es C (grafito) + ½$O_2(g)$ + $N_2(g)$ + $2H_2(g)$ → $CO(NH_2)_2(c)$. Los datos del Apéndice dan para esta reacción, $\Delta S^{\circ} = \sum_i \nu_i S^{\circ}_{m,i} = 104{,}60$ J/mol-K − 5,740 J/mol-K − ½(205,138 J/mol-K) − 191,61 J/mol-K − 2(130,684 J/mol-K) = −456,69 J/mol-K = $\Delta_f S_{298,\text{urea}}$. Por tanto, $\Delta_f G_{298} = -333{,}51$ kJ/mol − (298,15 K)(−0,45669 kJ/mol-K) = −197,35 kJ/mol.

**5.44** Calcule $\Delta G^{\circ}_{298}$ de las reacciones del Problema 5.10 usando: (*a*) los resultados de los Problemas 5.10 y 5.38; (*b*) los datos de $\Delta_f G^{\circ}_{298}$ del Apéndice.

**(a)** $\Delta G_a = \Delta H_a - T\,\Delta S_a = -1124{,}06$ kJ/mol − (298,15 K)(−0,39073 kJ/mol-K) = −1007,56 kJ/mol. $\Delta G_b = -1036{,}04$ kJ/mol − (298,15 K)(−0,15290 kJ/mol-K) = −990,45 kJ/mol. $\Delta G_c = -956{,}5$ kJ/mol − (298,15 K)(−0,0234 kJ/mol-K) = −949,5 kJ/mol.

**(b)** $\Delta G_a$/(kJ/mol) = 2(−237,129) + 2(−300,194) − 2(−33,56) − 3(0) = −1007,53. $\Delta G_b$/(kJ/mol) = 2(−228,572) + 2(−300,194) − 2(−33,56) − 3(0) = −990,41. $\Delta G_c$/(kJ/mol) = −120,35 + 4(0) − 2(328,1) − 2(86,55) = −949,6.

**5.45** Halle $\Delta G^{\circ}_{370}$ de las reacciones del Problema 5.10 usando los resultados de los Problemas 5.24 y 5.39.

**(a)** $\Delta G_{370} = \Delta H_{370} - T\,\Delta S_{370} = -1118{,}75$ kJ/mol − (370 K)(−0,037476 kJ/mol-K) = −980,09 kJ/mol.

**(b)** $\Delta G_{370} = -1036{,}73$ kJ/mol − (370 K)(−0,15498 kJ/mol-K) = −979,39 kJ/mol.

**(c)** $\Delta G_{370} = -948{,}3$ kJ/mol.

**5.46** Use los datos del Apéndice para obtener la energía libre convencional $G^{\circ}_{m,298}$ para: (*a*) $O_2(g)$; (*b*) $H_2O(l)$.

**(a)** $G_{m,298} = H_{m,298} - TS_{m,298} = -(298{,}15\text{ K})(205{,}138\text{ J/mol-K}) = -61{,}16$ kJ/mol.

**(b)** Considerando el resultado del Problema 5.22*c*, obtenemos $G^\circ_{m,298} = H_{m,298} - TS^\circ_{m,298} =$ –285830 J/mol –(298,15 K)(69,91 J/mol-K) = –306,67 kJ/mol.

## Sección 5.9 Tablas termodinámicas

**5.47** Consulte alguna de las referencias citadas al final de la Sección 5.9 para obtener datos de $\Delta_f G^\circ$ a 1000 K y calcule $\Delta G^\circ_{1000}$ de la reacción $2CH_4(g) \rightarrow C_2H_6(g) + H_2(g)$.

Los datos de Landolt-Börnstein dan 70,7 kJ/mol.

**5.48** Algunos valores de $(H^\circ_{m,2000} - H^\circ_{m,298})$/(kJ/mol) son 52,93 para $H_2(g)$, 56,14 para $N_2(g)$ y 98,18 para $NH_3(g)$. Use estos datos y otros tomados del Apéndice para calcular $\Delta H^\circ_{2000}$ de la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightarrow 2NH_3(g)$.

$\Delta H_{298} = 2(-46{,}11 \text{ kJ/mol}) - 0 - 3(0) = -92{,}22$ kJ/mol. $\Delta H^\circ_{2000} = \Delta H_{298} + \sum_i \nu_i (H^\circ_{m,2000} - H^\circ_{m,298}) =$ –92,22 kJ/mol + 2(98,18 kJ/mol) – 56,14 kJ/mol – 3(52,93 kJ/mol) = –110,79 kJ/mol.

**5.49** A $T$=2000 K, algunos valores de $-(G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})/T$ en J/(mol K) son 161,94 para el $H_2(g)$, 223,74 para el $N_2(g)$ y 242,08 para el $NH_3(g)$. Use estos datos y otros tomados del Apéndice para calcular $\Delta_f G^\circ_{2000}$ del $NH_3(g)$.

La reacción es $\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$. El Apéndice nos da $\Delta_f H^\circ_{298} =$ –46,11 kJ/mol. Utilizando (5.43) obtenemos $\Delta_f G^\circ_{2000} = -46110$ J/mol + (2000 K)[–242,08 – $\frac{1}{2}$ (–223,74) – $\frac{3}{2}$ (–161,94)](J/mol-K) = 179,29 kJ/mol.

**5.50** Verifique la Ecuación (5.43) para $\Delta G^\circ_T$.

$\Delta H_{298} + T\sum_i \nu_i [G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,298})/T]_i = \Delta H_{298} + T\sum_i \nu_i G_{m,i,T}/T - T\sum_i \nu_i H^\circ_{m,i,298}/T = \Delta H^\circ_{298} + \Delta G^\circ_T - \Delta H^\circ_{298} = \Delta G^\circ_T$.

**5.51** (*a*) Si $\Delta G^{\text{bar}}_T$ y $\Delta G^{\text{atm}}_T$ son los valores de $\Delta G^\circ_T$ basados en las presiones normales 1 bar y 1 atm, respectivamente, utilice la Ecuación (5.41) para demostrar que

$$\Delta G^{\text{bar}}_T - \Delta G^{\text{atm}}_T = -T\,[0{,}1094 \text{ J/(mol K)}]\,\Delta n_g/\text{mol}$$

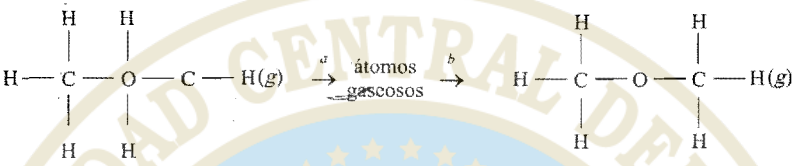
donde $\Delta n_g$/mol es el incremento del número de moles de gas en la reacción. (*b*) Calcule esta diferencia para $\Delta G^\circ_{f,298}$ del agua líquida.

**(a)** $\Delta G^{\text{bar}}_T - \Delta G^{\text{atm}}_T = \Delta H^{\text{bar}}_T - T\Delta S^{\text{bar}}_T - (\Delta H^{\text{atm}}_T - T\Delta S^{\text{atm}}_T) = -T(\Delta S^{\text{bar}}_T - \Delta S^{\text{atm}}_T)$, ya que la diferencia entre las entalpías para 1 bar y 1 atm de un sólido o líquido es despreciable y $H^\circ$ de un gas es independiente de $P$. Puesto que el efecto producido por un ligero cambio de $P$ en $S$ para un sólido o líquido es despreciable, obtenemos $\Delta S^{\text{bar}}_T - \Delta S^{\text{atm}}_T = \Delta S^{\text{bar}}_{g,T} - \Delta S^{\text{atm}}_{g,T} = \sum_{\text{gases}} \nu_i (S^{\text{bar}}_{m,T,i} - S^{\text{atm}}_{m,T,i}) =$ (0,1094 J/mol-K) $\sum_{\text{gases}} \nu_i$ = (0,1094 J/mol-K)$\Delta n_g$/mol y $\Delta G^{\text{bar}}_T - \Delta G^{\text{atm}}_T =$ –$T$(0,1094 J/mol-K)$\Delta n_g$/mol.

**(b)** $H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(k) \rightarrow H_2O(\ell)$. $\Delta_f G^{\text{bar}}_{298} - \Delta_f G^{\text{atm}}_{298} = -(298 \text{ K})(0{,}1094 \text{ J/mol-K})(-1{,}5) = 48{,}9$ J/mol.

## Sección 5.10 Cálculo de las propiedades termodinámicas

**5.52** (*a*) Use las energías de enlace dadas en la Sección 20.1 para estimar $\Delta H^\circ_{298}$ en la reacción $CH_3CH_2OH(g) \rightarrow CH_3OCH_3(g)$. Compare el resultado con el verdadero valor, 51 kJ/mol. (*b*) Repita (*a*) utilizando los valores de aditividad de enlace. (*c*) Repita (*a*) utilizando los valores de aditividad de grupo.




**(a)** $\Delta H_a$/(kJ/mol) = 5(415) + 344 + 350 + 463 = 3232 $\Delta H_b$/(kJ/mol) = –[6(415) + 2(350)] = –3190 $\Delta H$ = $\Delta H_a + \Delta H_b$ = 42 kJ/mol.

**(b)** $\Delta H$/(kcal/mol) = [6(–3,83) + 2(–12,0)] –[5(–3,83) + (–12,0) + (–27,01)] = 11,17, así que $\Delta H$ = 11,2 kcal/mol = 46,7 kJ/mol.

**(c)** $\Delta H$/(kJ/mol) = 2(41,8) –99,6 –(–41,8 –33,9 –158,6) = 51,1 kJ/mol.

**5.53** (*a*) Use datos del Apéndice y energías de enlace de la Sección 20.1 para estimar $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $CH_3OCH_2CH_3(g)$. (*b*) Repita (*a*) utilizando los valores de aditividad de enlace. (*c*) Repita (*a*) utilizando los valores de aditividad de grupo.

**(a)** $3C(\text{grafito}) + 4H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \xrightarrow{a} 3C(g) + 8H(g) + O(g) \xrightarrow{b} CH_3OCH_2CH_3(g)$.
$\Delta_f H^\circ = \Delta H_a + \Delta H_b$. Los datos del Apéndice dan $\Delta H_a$/(kJ/mol) = 3(716,682) + 8(217,965) + 249,170 = 4142,94. Las energías de enlace dan $\Delta H_b$/(kJ/mol) = –[8(415) + 344 + 2(350)] = –4364. Así que $\Delta_f H^\circ$/(kJ/mol) = 4143 –4364 = –221.

**(b)** $\Delta_f H^\circ$/(kJ/mol) = 4,184[2,73 + 2(–12,0) + 8(–3,83)] = –217,2.

**(c)** $\Delta_f H^\circ$/(kJ/mol) = –41,8 –99,6 –33,9 –41,8 = –217,1.

**5.54** Consulte la bibliografía sobre el método Benson-Buss (Sección 5.10) y estime $S^\circ_{m,298}$ del $COF_2(g)$; asegúrese de incluir las correcciones debidas a la simetría. Compare el resultado con el valor correcto del Apéndice.

En el método de contribuciones de enlace de Benson–Buss, el grupo carbonilo se considera como una unidad y no se tiene en cuenta ninguna contribución explícita para el enlace C = O. El efecto de este enlace se engloba en las contribuciones de los enlaces del carbono del grupo carbonilo. La contribución de enlace a $S^\circ_{m,298}$ del enlace F—CO es 31,6 cal/mol-K, por lo que la contribución total del enlace es 2 (31,6 cal/mol-K) = 63,2 cal/mol-K para $COF_2(g)$. Además, debe restarse la cantidad $R$ ln σ para permitir la simetría de la molécula. Para $COF_2$, el número de simetría σ es 2, ya que existen dos orientaciones indistinguibles de la molécula (obtenidas por una rotación de 180° sobre el enlace CO). La corrección por simetría es $-R$ ln 2 = –1,38 cal/mol-K y la $S^\circ_{m,298}$ predicha es 61,8 cal/mol-K.

**5.55** La presión de vapor del agua líquida a 25 °C es 23,8 torr, y su entalpía molar de vaporización a 25 °C y 23,8 torr es 10,5 kcal/mol. Suponga que el vapor se comporta idealmente, desprecie el efecto de la presión en $H$ y $S$ del líquido, y calcule $\Delta H^\circ_{298}$, $\Delta S^\circ_{298}$ y $\Delta G^\circ_{298}$ de la vaporización del agua; utilice sólo los datos de este problema. Compare los resultados con los valores del Apéndice.

$\Delta H_{298}$ de vaporización se refiere a un cambio de líquido, a 1 bar y 25°C, a vapor, a 1 bar y 25°C. Un camino para alcanzarlo sería el siguiente camino isotérmico a 25°C: liq (1 bar) $\xrightarrow{1}$ liq (23,8 torr) $\xrightarrow{2}$ gas (23,8 torr) $\xrightarrow{3}$ gas (1 bar) $\Delta H^\circ = \Delta H_{m,1} + \Delta H_{m,2} + \Delta H_{m,3}$. Tal y como se indica en la Sección 4.5, un ligero cambio en la presión de 1 bar a 24 torr tendrá solamente un *pequeño* efecto en $H$ y $S$ de un líquido, por lo que podemos tomar $\Delta H_{m,1} = 0$. Del mismo modo, puesto que se estima que el vapor se comporta de forma ideal, su $H$ solamente depende de $T$, y $\Delta H_{m,3} = 0$. Por lo tanto, $\Delta H^\circ = \Delta H_{m,2} = 10{,}5$ kcal/mol.
En comparación, los datos del Apéndice dan $\Delta H^\circ = (-241{,}818 + 285{,}830)$ kJ/mol = 10,519 kcal/mol.
También, $\Delta S^\circ = \Delta S_{m,1} + \Delta S_{m,2} + \Delta S_{m,3}$. Para una mejor aproximación, $\Delta S_{m,1} = 0$.
Las Ecuaciones (3.25) y (3.29) y la ley de Boyle dan $\Delta S_{m,2} + \Delta S_{m,3} = \Delta H_{m,2}/T + R \ln (P_1/P_2) = (10500 \text{ cal/mol})/(298{,}1 \text{ K}) + (1{,}987 \text{ cal/mol-K}) \ln (23{,}8/750) = 28{,}3_9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = \Delta S^\circ$.
Los datos del Apéndice dan $\Delta S^\circ = (188{,}825 - 69{,}91)$ J/mol-K = 28,42 cal/mol-K. Finalmente, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 10{,}5 \text{ kcal/mol} - (298{,}1 \text{ K})(0{,}0283_9 \text{ kcal/mol-K}) = 2{,}0_4$ kcal/mol. En el Apéndice se obtiene $\Delta G^\circ = 2{,}045$ kcal/mol.

**5.56** La presión de vapor del $CH_3OH(l)$ a 25 °C es 125 torr. $\Delta H_m$ de vaporización es 37,9 kJ/mol, $\Delta_f H^\circ$ es −238,7 kJ/mol, y $S^\circ_m$ es 126,8 J/(mol K). Mediante aproximaciones razonables, calcule $\Delta_f H^\circ_{298}$ y $S^\circ_{m,298}$ del $CH_3OH(g)$.

Utilizamos el camino a 25°C (donde M es metanol) M($\ell$, 1 bar) $\xrightarrow{1}$ M($\ell$, 125 torr) $\xrightarrow{2}$ M(g, 125 torr) $\xrightarrow{3}$ M(g, 1 bar) $\xrightarrow{4}$ M(gas ideal, 1 bar). Para este camino, $\Delta H = H^\circ_{m,M(g)} - H^\circ_{m,M(\ell)} = H^\circ_{m,M(g)} - H^\circ_{gf} - (H^\circ_{m,M(\ell)} - H^\circ_{gf}) = \Delta_f H_{M(g)} - \Delta_f H_{M(\ell)}$, donde $H_{gf}$ es la entalpía normal de los elementos que se necesitan para formar metanol. Puesto que un cambio moderado en $P$ tiene un efecto pequeño en las propiedades termodinámicas de un líquido, tenemos $\Delta H_1 \cong 0$ (y $\Delta S_1 \cong 0$). $\Delta H_2 = 37{,}9$ kJ/mol. $\Delta H_3 \cong 0$ y $\Delta H_4 \cong 0$, donde despreciamos la no idealidad del gas. Entonces, $\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 = 37{,}9$ kJ/mol y $\Delta_f H_{M(g)} = -238{,}7$ kJ/mol + 37,9 kJ/mol = −200,8 kJ/mol.
Tenemos $\Delta S_1 \cong 0$, $\Delta S_2 = \Delta H_2/T = (37900 \text{ J/mol})/(298 \text{ K}) = 127._1$ J/mol-K, $\Delta S_3 \cong R \ln (V_2/V_1) = R \ln (P_1/P_2) = (8{,}314 \text{ J/mol-K}) \ln (125/750) = -14{,}90$ J/mol-K [donde se utilizó (3.29)], y $\Delta S_4 \cong 0$, donde se aproxima el gas como si fuera ideal. Por tanto $\Delta S = (127._1 - 14{,}9)$ J/mol-K = 112,$_2$ J/mol-K. Así $S_{m,M(g)} = 126{,}8$ J/mol-K + 112,$_2$ J/mol-K = 239 J/mol-K.

**5.57** Sean $D_{CC}$ y $D_{CH}$ las energías de los enlaces C-C y C-H y $b_{CC}$ y $b_{CH}$ los valores de aditividad de enlace para $\Delta_f H^\circ_{298}$ de estos enlaces. (*a*) Exprese $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $C_nH_{2n+2}(g)$ en función de $b_{CC}$ y $b_{CH}$. (*b*) Exprese $\Delta_f H^\circ_{298}$ del $C_nH_{2n+2}(g)$ en función de $D_{CC}$, $D_{CH}$, $\Delta_f H^\circ_{298}$ [H(g)] y $\Delta_f H^\circ_{298}$ [C(g)]. (*c*) Iguale las expresiones obtenidas en (*a*) y (*b*) y luego haga $n = 1$ y $n = 2$ para demostrar que $b_{CC} = -D_{CC} + 0{,}5\Delta_f H^\circ_{298}$ [C(g)] y $b_{CH} = -D_{CH} + \Delta_f H^\circ_{298}$ [H(g)] + 0,25 $\Delta_f H^\circ_{298}$ [C(g)]. Sustituya estas dos ecuaciones por $b_{CC}$ y $b_{CH}$ en la ecuación encontrada al igualar las expresiones en (*a*) y (*b*) y verifique que se cumple esta ecuación.

(a) $\Delta_f H^\circ_{298} = (2n+2)b_{CH} + (n-1)b_{CC}$.

(b) Separando la reacción de formación en dos procesos, tenemos $n$C(grafito) + $(n+1)$H$_2$(g) →

$nC(g) + (2n+2)H(g) \rightarrow C_nH_{2n+2}(g)$. Por tanto, $\Delta_f H^\circ_{298} = \Delta H_1 + \Delta H_2 =$
$n\Delta_f H^\circ_{298}[C(g)] + (2n+2)\Delta_f H^\circ_{298}[H(g)] - (n-1)D_{CC} - (2n+2)D_{CH}$.

**(c)** Igualando las expresiones de las partes *a* y *b*, tenemos para
$n = 1$: $4b_{CH} = \Delta_f H^\circ_{298}[C(g)] + 4\Delta_f H^\circ_{298}[H(g)] - 4D(CH)$ y
$b_{CH} = \frac{1}{4}\Delta_f H^\circ_{298}[C(g)] + \Delta_f H^\circ_{298}[H(g)] - D(CH)$.
Para $n = 2$, $6b_{CH} + b_{CC} = 2\Delta_f H^\circ_{298}[C(g)] + 6\Delta_f H^\circ_{298}[C(g)] - D_{CC} - 6D_C$.
La sustitución del resultado para $b_{CH}$ da tras la sustitución: $b_{CC} = 0{,}5\Delta_f H^\circ_{298}[C(g)] - D_{CC}$.

## Problemas generales

**5.58** ¿Cuáles son las unidades SI de: (*a*) la presión; (*b*) la entalpía; (*c*) la entropía molar; (*d*) la energía de Gibbs; (*e*) el volumen molar; (*f*) la temperatura?

**(a)** Pa; **(b)** J; **(c)** J/mol-K; **(d)** J; **(e)** $m^3$/mol; **(f)** K.

**5.59** Pruebe que si $\Delta H^\circ$ de una reacción es independiente de *T*, también lo es $\Delta S^\circ$. [*Sugerencia*: Utilice la Ecuación (5.18)].

Si $\Delta H^\circ$ es independiente de *T*, entonces $d\Delta H^\circ/dT = 0$ y (5.18) da $\Delta C^\circ_p = 0$. Por tanto (5.37) da $\Delta S^\circ_{T_2} = \Delta S^\circ_{T_1}$, C.Q.D. (como queríamos demostrar).

**5.60** (*a*) Demuestre que para cualquier sustancia $\lim_{T\to 0} \alpha = 0$. [*Sugerencia*: Use una de las relaciones de Maxwell]. (*b*) Verifique que a para un gas ideal no obedece el resultado obtenido en (*a*). Por lo tanto, los gases ideales (clásicos) no obedecen la tercera ley (como se indicó en la Sección 5.7).

**(a)** La ecuación (4.45) es $(\partial V/\partial T)_P = -(\partial S/\partial P)_T$. La tercera ley dice que $\lim_{T\to 0} \Delta S = 0$ para un cambio de presión isotérmica en un sistema en equilibrio. De ahí que $(\partial S/\partial P)_T \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$, y $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$.

**(b)** $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P = 1/T$ [La Ecuación (1.46)], que tiende a $\infty$ cuando $T \rightarrow 0$.

**5.61** Sin consultar las tablas, determine si las siguientes cantidades deben ser cero. (*Sugerencia*: S es la entropía convencional). (*a*) $\Delta_f H^\circ_{298}(N_2O_5, g)$; (*b*) $\Delta_f H^\circ_{298}(Cl, g)$; (*c*) $\Delta_f H^\circ_{298}(Cl_2, g)$; (*d*) $S^\circ_{m,298}(Cl_2, g)$; (*e*) $S^\circ_{m,0}(N_2O_5, c)$; (*f*) $\Delta_f H^\circ_{350}(N_2, g)$; (*g*) $\Delta_f H^\circ_{400}(N_2, g)$; (*h*) $C^\circ_{V,m,0}(NaCl, c)$; (*i*) $C^\circ_{p,m,298}(O_2, g)$.

**(a)** No es cero.

**(b)** No es cero. $\Delta_f H_{298}$ se refiere a la formación de la sustancia a partir de los elementos en sus formas estables a 298 K. La forma estable del cloro a 298 K es $Cl_2(g)$, no Cl(*g*), y $\Delta H_{298}$, para $\frac{1}{2}Cl_2(g) \rightarrow Cl(g)$ no es cero.

**(c)** Cero, ya que $Cl_2(g)$ es la forma estable de un elemento.

**(d)** No es cero. (Las entropías son cero a 0 K).

**(e)** Cero.

**(f)** Cero, porque la formación de $N_2(g)$ a 350 K a partir de su(s) elemento(s) en forma estable es un proceso en el que no ocurre nada.

**(g)** Cero.

**(h)** Cero, ya que la capacidad calorífica tiende a cero a medida que $T$ tiende a cero, tal y como se muestra en la ecuación de Debye (5.31).

**(i)** No es cero.

**5.62** La *temperatura de llama adiabática* es la temperatura que se alcanzaría en una llama si no se calentaran los alrededores durante la combustión, empleándose $\Delta U$ de la reacción enteramente en elevar la temperatura de los productos de reacción y en realizar trabajo de expansión. Para estimar esta temperatura, use el esquema de la Figura 5.4*b* con las siguientes modificaciones. Como la combustión es a $P$ constante y se supone adiabática, tenemos $\Delta H = q_p = 0$, de forma que en la etapa (*a*) $\Delta H = 0$ en vez de $\Delta U = 0$. De igual modo, reemplazaremos $\Delta U$ por $\Delta H$ en las etapas (*b*) y (*c*). Para realizar la combustión en aire, el calorímetro K se llena con 3,76 moles de $N_2(g)$ por cada mol de $O_2(g)$. Estime la temperatura de llama adiabática de la combustión del metano, $CH_4(g)$, en aire inicialmente a 25°C, suponiendo que $O_2$ y $CH_4$ están presentes en cantidades estequiométricas. Utilice los datos del Apéndice. Observe que la etapa (*b*) implica la vaporización del agua. Un cálculo riguroso de $\Delta H_b$ requiere integrar $C_p$ de los productos. En vez de esto, suponga que es posible usar un valor de $C_p$ promediado para los productos en el intervalo de temperaturas implicadas, que se obtiene combinando los siguientes valores de $C^\circ_{P,m}$ a 1000 K [en J/(mol K)]: 32,7 para el $N_2(g)$, 41,2 para el $H_2O(g)$, 54,3 para el $CO_2(g)$.

La reacción a 25°C (etapa c) es $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(k) + 2H_2O(\ell)$ y tiene $\Delta H = [-393{,}509 + 2(-285{,}83) - (-74{,}81) - 2(0)]$ kJ = −890,4 kJ para la combustión de 1 mol de $CH_4$. Tenemos $\Delta H_a = \Delta H_c + \Delta H_b = 0 = -890$ kJ + $\Delta H_b$ y $\Delta H_b = 890$ kJ. A partir de los datos del Apéndice, el calor necesario para vaporizar 2 mol de $H_2O$ es 2(−241,8 + 285,8) kJ = 88 kJ. En la etapa b, los productos se calientan desde 25°C hasta la temperatura de llama $T$.

El calor necesario para llevar a cabo esta acción es de 88000 J + (1 mol)(54,3 J/mol-K)($T$ −298 K) + (2 mol)(41,2 J/mol-K)($T$ −298 K) +2(3,76 mol)(32,7 J/mol-K)($T$ −298 K) = 890000 J.

Así que $T$ −298 K = 2096 K; $T \cong 2400$ K.

**5.63** Sin consultar tablas, indique qué sustancia en cada uno de los siguientes pares tiene el mayor valor de $S^\circ_{m,298}$: (*a*) $C_2H_6(g)$ ó n-$C_4H_{10}(g)$; (*b*) $H_2O(l)$ ó $H_2O(g)$; (*c*) $H(g)$ ó $H_2(g)$; (*d*) $C_{10}H_8(s)$ ó $C_{10}H_8(g)$.

**(a)** *n*-$C_4H_{10}(g)$, ya que las moléculas más grandes tienen mayores entropías.

**(b)** $H_2O(g)$, porque los gases tienen mayores entropías que los líquidos correspondientes.

**(c)** $H_2(g)$, que tiene moléculas más grandes que $H(g)$.

**(d)** $C_{10}H_8(g)$.

**5.64** Sin consultar tablas termodinámicas, calcule el signo de $\Delta S^\circ_{298}$ y $\Delta H^\circ_{298}$ en las siguientes reacciones. Puede usar la Tabla 20.1. (*a*) $(C_2H_5)_2O(l) \rightarrow (C_2H_5)_2O(g)$; (*b*) $Cl_2(g) \rightarrow 2Cl(g)$; (*c*) $C_{10}H_8(g) \rightarrow C_{10}H_8(s)$; (*d*) combustión de $(COOH)_2(s)$ a $H_2O(l)$ y $CO_2(g)$; (*e*) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$.

**(a)** $\Delta H^\circ = q_p$ es positivo, puesto que se necesita calor para vaporizar el líquido.
De líquido → gas, $\Delta S^\circ > 0$.

**(b)** $\Delta H^\circ$ es positivo, ya que se necesita la energía para romper el enlace.
$\Delta S^\circ$ es positivo, porque aumenta el número de moles de gas.

**(c)** $q$ es negativo cuando el vapor se condensa, por lo que $\Delta H^\circ$ es negativo. De gas → sólido, $\Delta S^\circ < 0$.

**(d)** $(COOH)_2(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(\ell)$. Podemos esperar que la reacción sea exotérmica, puesto que normalmente es así en las reacciones de combustión. De ahí que, $\Delta H^\circ < 0$. Tambien, $\Delta S^\circ > 0$, ya que aumenta el número de moles de gases.

**(e)** $\Delta S^\circ < 0$, ya que disminuye el número de moles de gas. Todas las especies son gases, y la Tabla 20.1 de energías de enlace muestra $\Delta H^\circ \approx (2711 - 2834)$ kJ/mol $= -123$ kJ/mol, luego $\Delta H^\circ < 0$.

**5.65** La central eléctrica de carbón "Paradise" (Tennessee), una de las mayores del mundo, produce 1000 MW de electricidad con una eficiencia térmica total del 39%. Se define la eficiencia térmica total como el trabajo producido dividido por el valor absoluto del calor de combustión del combustible. [Como únicamente del 85 al 90% del calor de combustión se transfiere al vapor, la eficiencia térmica total difiere de la eficiencia definida por la Ecuación (3.1)]. La entalpía de combustión típica del carbón es $-10000$ unidades térmicas británicas (Btu) por libra (1 Btu = 1055 J). ¿Cúantas libras de carbón quema la central "Paradise" en (*a*) un minuto; (*b*) un día; (*c*) un año?

$10^3$ MW = $10^9$ J/s. Consideremos $y$ = el valor absoluto del calor de combustión del combustible quemado por segundo. Entonces $0{,}39 = (10^9 \text{ J/s})/y$ y $y = 2{,}6 \times 10^9$ J/s. $10^4$ Btu/lb $= 1{,}06 \times 10^7$ J/lb.
Luego $(2{,}6 \times 10^9 \text{ J/s})/(1{,}06 \times 10^7 \text{ J/lb}) = 245$ lb/s de carbón quemado, que son 15000 libras por minuto, 21 millones de libras por día, y $7{,}7 \times 10^9$ libras por año.

**5.66** ¿Verdadero o falso? (*a*) $\Delta H = 0$ para una reacción exotérmica en un sistema cerrado con trabajo $P$-$V$ sólamente bajo condiciones isobáricas y adiabáticas. (*b*) Una sustancia en su estado termodinámico normal debe estar a 25°C. (*c*) Se considera que $G$ para un elemento en su forma estable y en su estado normal a 25°C es cero. (*d*) Si ocurre una reacción exotérmica en un sistema aislado, $\Delta T$ del sistema debe ser positivo. (*e*) Si ocurre una reacción exotérmica en condiciones isotermas, $q$ del sistema debe ser negativo.

**(a)** Verdadero, porque $\Delta H = q_p = 0$.

**(b)** Falso. Hay un estado termodinámico normal para cada temperatura.

**(c)** Falso. $G = H - TS$. Aunque se ha considerado $H$ convencional como cero a 25°C, $S$ es cero a 0 K y no es cero a 25°C.

**5.67** ¿Qué medidas experimentales se necesitan para determinar $\Delta_f H^\circ_{298}$, $S^\circ_{m,298}$ y $\Delta_f H^\circ_{298}$ de un hidrocarburo líquido recientemente sintetizado?

Para hallar $S_{m,298}$ de (5.29), necesitamos medir (*a*) $C_{p,m}$ del sólido desde una $T$ muy baja hasta el punto de fusión, (*b*) $\Delta_{fus}H_m$, (*c*) el punto de fusión, y (*d*) $C_{p,m}$ para el líquido desde el punto de fusión hasta 298 K. Si hay alguna transición de fase sólido-sólido, necesitamos $\Delta H_{tr}$ y la temperatura de cada transición. Para hallar $\Delta_f H_{298}$ necesitamos $\Delta H_{298}$ de combustión del hidrocarburo. $\Delta_f G^\circ$ de se encuentra a partir de $\Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ$.

# EQUILIBRIO QUÍMICO EN MEZCLAS DE GASES IDEALES

# 6

## Sección 6.1 Potenciales químicos en una mezcla de gases ideales

**6.1** Utilice la expresión $\mu_i = \mu_i^\circ + RT\ln(P_i/P^\circ)$ para calcular $\Delta G$ cuando 3,00 mol de un gas ideal puro sufren un proceso isotérmico en el que la presión se reduce desde 2,00 bares a 1,00 bar a la temperatura de 400 K.

Para una sustancia pura, $G = nG_m = n\mu$ y $\Delta G = n\,\Delta\mu$. Para un proceso isotérmico en un gas ideal, $\Delta\mu = \mu^\circ(T) + RT\ln(P_2/P^\circ) - [\mu^\circ(T) + RT\ln(P_1/P^\circ)] = RT\ln(P_2/P_1)$ y $\Delta G = nRT\ln(P_2/P_1) =$ (3,00 mol)(8,314 J/mol-K)(400 K) ln [(1,00 bar)/(2,00 bar)] = −6,92 kJ.

**6.2** ¿Verdadero o falso? (*a*) El potencial químico de un gas ideal *i* en una mezcla de gases ideales a la temperatura *T* y con presión parcial $P_i$ es igual al potencial químico del gas *i* puro a temperatura *T* y presión $P_i$. (*b*) $\mu$ de un gas ideal puro tiende a $-\infty$ cuando $P \to 0$, y tiende a $+\infty$ cuando $P \to \infty$. (*c*) La entropía de una mezcla de $N_2$ y $O_2$ gaseosos (supuestos ideales) es igual a la suma de las entropías de los gases puros, cada uno a la misma temperatura y volumen que la mezcla.

(a) V. (b) V. (c) V.

## Sección 6.2 Equilibrio químico entre gases ideales

**6.3** Para la reacción en fase gaseosa $2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$, se estudió una mezcla en equilibrio a 1000 K y 1767 torr, observando las siguientes fracciones molares: $x_{SO_2} = 0{,}310$; $x_{O_2} = 0{,}250$ y $x_{SO_3} = 0{,}440$. (*a*) Calcule $K_p$ y $\Delta G^\circ$ a 1000 K, suponiendo que los gases tienen comportamiento ideal. (*b*) Calcule $K_p$ a 1000 K. (c) Calcule $K_c$ a 1000 K.

(a) $P_i = x_i P$. $P_{SO_2} = (0{,}440)(1767\text{ torr}) = 777$ torr; $P_{SO_2} = (0{,}310)(1767\text{ torr}) = 548$ torr; $P_{O_2} = 442$ torr.
$K_p = \prod_i (P_i/P^\circ)^{\nu_i} = (P_{SO_3}/P^\circ)^2/(P_{SO_2}/P^\circ)^2(P_{O_2}/P^\circ) = (777/750)^2/(548/750)^2(442/750) = 3{,}41$.
$\Delta G^\circ = -RT\ln K = -(8{,}314\text{ J/mol-K})(1000\text{ K})\ln 3{,}41 = -10{,}2$ kJ/mol.

(b) $K_p = (P_{SO_3}^2/P_{SO_2}^2 P_{O_2})P^\circ = K_p P^\circ$ y $K_p = K_p/P^\circ = 3{,}41/(1\text{ bar}) = 3{,}41\text{ bar}^{-1}$.

(c) $K_c = K_p(RTc^\circ/P^\circ)^{-\Delta\nu\text{ mol}} = 3{,}41[(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(1000\text{ K})$
$(1\text{ mol}/1000\text{ cm}^3)/(0{,}987\text{ atm})]^{-(2-3)} = 284$.

**6.4** Un investigador introduce 15,0 milimol de A y 18,0 milimol de B en un recipiente. Éste se calienta hasta 600 K, con lo cual se establece el equilibrio en fase gaseosa A + B ⇆ 2C + 3D. La mezcla de equilibrio tiene una presión de 1085 torr y contiene 10,0 milimol de C. Calcule $K_p$ y $\Delta G^\circ$ a 600 K, suponiendo comportamiento ideal.

A + B ⇆ 2C + 3D. Si se forman 10,0 mmol de C, deben haber reaccionado 5,0 mmol de A y 5,0 mmol de B, y se obtienen (3/2)(10.0 mmol) = 15,0 mmol de D. En el equilibrio, $n_A$ = 10,0 mmol, $n_B$ = 13,0 mol, $n_C$ = 10.0 mmol, $n_D$ = 15,0 mmol; $n_{tot}$ = 48,0 mmol. $x_A = n_A/n_{tot} = 0{,}208$, $x_B = 0{,}271$, $x_C = 0{,}208$, $x_D = 0{,}312_5$. $P_A = x_A P = (0{,}208)(1085 \text{ torr}) = 226$ torr, $P_B = 294$ torr, $P_C = 226$ torr, $P_D = 339$ torr.
$K_P = (P_C/P^\circ)^2(P_D/P^\circ)^3/(P_A/P^\circ)(P_B/P^\circ) = (226/750)^2(339/750)^3/(226/750)(294/750) = 0{,}0710$.
$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P = -(8{,}314 \text{ J/mol-K})(600 \text{ K}) \ln 0{,}0710 = 13{,}2$ kJ/mol.

**6.5** En un recipiente de 1055 cm³ se hizo el vacío, y a continuación se introdujeron en el mismo 0,01031 mol de NO y 0,00440 mol de $Br_2$; en estas condiciones se estableció el equilibrio $2NO(g) + Br_2(g) \leftrightarrows 2NOBr(g)$ a la temperatura de 323,7 K, y se midió una presión final de 231,2 torr. Calcule $K_P$ y $\Delta G^\circ$ a 323,7 K, suponiendo comportamiento de gas ideal. (*Sugerencia*: Calcule $n_{tot}$.)

$n_{tot} = PV/RT = [(231{,}2/760) \text{ atm}](1055 \text{ cm}^3)/(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(323{,}7 \text{ K}) = 0{,}01208$ mol. Dejemos que $x$ mol de $Br_2$ reaccionen hasta establecerse el equilibrio. En el equilibrio, $n_{NO}/\text{mol} = 0{,}01031 - 2x$, $n_{Br_2} = 0{,}00440 - x$, $n_{NOBr} = 2x$, $n_{tot} = 0{,}01471 - x = 0{,}01208$; $x = 0{,}00263$. Entonces $n_{NO} = 0{,}00505$, $n_{Br_2} = 0{,}00177$, $n_{NOBr} = 0{,}00526$; $x_{NO} = n_{NO}/n_{tot} = 0{,}418$, $x_{Br_2} = 0{,}146_5$, $x_{NOBr} = 0{,}435$. $P_{NO} = x_{NO}P = (0{,}418)(231{,}2 \text{ torr}) = 96{,}6$ torr, $P_{Br_2} = 33{,}9$ torr, $P_{NOBr} = 100{,}6$ torr, $P^\circ = 750$ torr. $K_P^\circ = (P_{NOBr}/P^\circ)^2/(P_{NO}/P^\circ)^2(P_{Br_2}/P^\circ) = 24{,}0$. $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P = -(8{,}314 \text{ J/mol-K})(323{,}7 \text{ K}) \ln 24{,}0 = -8{,}55$ kJ/mol.

**6.6** La reacción $N_2(g) \leftrightarrows 2N(g)$ tiene una constante de equilibrio $K_P = 3\times10^{-6}$ a 4000 K. A esta temperatura, cierta mezcla gaseosa presenta las siguientes presiones parciales: $P_{N_2} = 720$ torr; $P_N = 0{,}12$ torr y $P_{He} = 320$ torr. ¿Se encuentra esta mezcla en equilibrio químico? Si no lo está, ¿aumentará o disminuirá la cantidad de $N(g)$ cuando el sistema tienda hacia el equilibrio a 4000 K, manteniendo el volumen constante?

$(P_N/P^\circ)^2/(P_{N_2}/P^\circ) = (0{,}12)^2/(720)(750) = 2{,}7 \times 10^{-8}$, que es menor que $K_P$. El sistema no está en equilibrio; $P_{N(g)}$ y por lo tanto $n_{N(g)}$ debe aumentar para alcanzar el equilibrio.

**6.7** Deduzca la Ecuación (6.27) que relaciona $K_c$ y $K_P$.

$(P_N/P^\circ)^2/(P_{N_2}/P^\circ) = (0{,}12)^2/(720)(750) = 2{,}7 \times 10^{-8}$, que es menor que $K_P^\circ$. El sistema no está en equilibrio; $P_{N(g)}$ y por lo tanto $n_{N(g)}$ debe aumentar para alcanzar el equilibrio.

**6.8** Calcule $\prod_{j=1}^{4} j(j+1)$.

$\prod_{j=1}^{4} j(j+1) = (1 \cdot 2)(2 \cdot 3)(3 \cdot 4)(4 \cdot 5) = 2880$.

**6.9** ¿Verdadero o falso para reacciones entre gases ideales? (*a*) $K_P$ siempre es adimensional. (*b*) $K_P$ siempre es adimensional. (*c*) $K_P$ nunca es adimensional. (*d*) $K_P$ para la reacción inversa es la misma pero con signo cambiado que $K_P$ para la reacción directa. (*e*) $K_P$ para la reacción inversa es la inversa de $K_P^\circ$ para la reacción directa. (*f*) Multiplicar por dos los coeficientes estequiométricos multiplica por dos $K_P^\circ$. (*g*) Multiplicar por dos los coeficientes eleva al cuadrado $K_P$. (*h*) $K_P$ para una reacción concreta es función de la temperatura pero es independiente de la presión y de la composición inicial de la mezcla reactiva.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** F. **(d)** F. **(e)** V. **(f)** F. **(g)** V. **(h)** V.

## Sección 6.3 Dependencia de la constante de equilibrio con la temperatura

**6.10** Para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$, se determinó a partir de medidas de la composición de equilibrio una constante $K_p = 0{,}144$ a 25,0°C, mientras que $K_p = 0{,}321$ a 35,0°C. Calcule $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$ y $\Delta G^\circ$ a 25°C para esta reacción. Indique cualquier suposición que necesite hacer. No utilice los datos del Apéndice.

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -(8{,}314 \text{ J/mol-K})(298{,}1 \text{ K}) \ln 0{,}144 = 4{,}80 \text{ kJ/mol}$. Si se considera que $\Delta H^\circ$ es constante en un intervalo de temperatura entre 25°C y 35°C, entonces se aplica la Ecuación (6.39) y $\ln(0{,}321/0{,}144) = [\Delta H^\circ/(8{,}314 \text{ J/mol-K})][(298{,}1 \text{ K})^{-1} - (308{,}1 \text{ K})^{-1}]$; $\Delta H^\circ = 61{,}2$ kJ/mol. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 4800 \text{ J/mol} = 61200 \text{ J/mol} - (298{,}1 \text{ K})\Delta S^\circ$ y $\Delta S^\circ = 189$ J/mol-K.

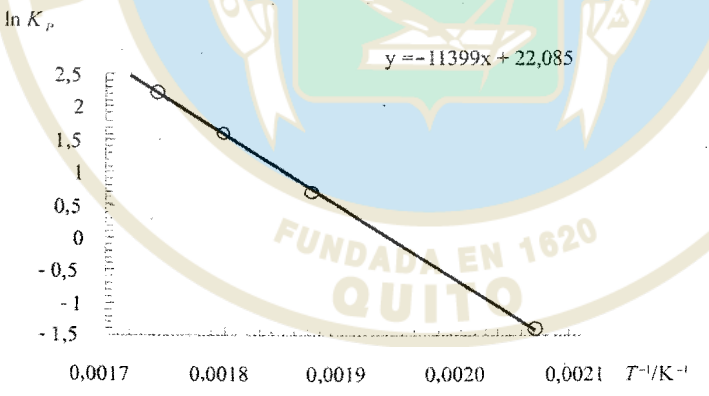
**6.11** Para la reacción $PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$, las constantes de equilibrio observadas en función de $T$ (a partir de medidas de mezclas en equilibrio a presiones bajas) son:

| $K_p$ | 0,245 | 1,99 | 4,96 | 9,35 |
|---|---|---|---|---|
| $T$/K | 485 | 534 | 556 | 574 |

(*a*) Utilizando *exclusivamente* estos datos, calcule $\Delta H^\circ$, $\Delta G^\circ$ y $\Delta S^\circ$ a 534 K para esta reacción. (*b*) Repita los cálculos a 574 K.

Representamos $\ln K_p$ frente a $1/T$. Los datos son:

| $\ln K_p$ | −1,4062 | 0,688 | 1,601 | 2,235 |
|---|---|---|---|---|
| $T^{-1}/\text{K}^{-1}$ | 0,00206 | 0,00187 | 0,00179 | 0,00174 |




**(a)** La gráfica es con una pendiente casi lineal $[2{,}500 - (-1{,}500)]/(0{,}001718 - 0{,}002069)\text{K}^{-1} = -11400$ K; $-\Delta H^\circ/R = -11400$ K; $\Delta H^\circ = (11400 \text{ K})(8{,}314 \text{ J/mol-K}) = 94{,}8$ kJ/mol = 22,6 kcal/mol en este rango de $T$. Entonces $\Delta G_{534} = -RT \ln K_p = -(8{,}314 \text{ J/mol-K})(534 \text{ K}) \ln 1{,}99 = -3{,}05$ kJ/mol = −730 cal/mol. $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, $\Delta S^\circ_{534} = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T = (94800 + 3055)(\text{J/mol})/(534 \text{ K}) = 183$ J/mol-K = 43,7 cal/mol-K.

**(b)** $\Delta H^\circ = 22{,}6$ kcal/mol = 94,8 kJ/mol, como en (*a*). (La casi linealidad de la gráfica muestra que $\Delta H^\circ$ es básicamente constante en ese intervalo de $T$). $\Delta G^\circ_{574} = -RT \ln K'_p = -10{,}7$ kJ/mol = $-2{,}55$ kcal/mol. $\Delta S^\circ_{574} = (\Delta H^\circ_{574} - \Delta G^\circ_{574})/T = 183$ J/mol-K = 43,8 cal/mol-K.

**6.12** Para la reacción entre gases ideales $PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$, utilice los datos del Apéndice para estimar $K'_p$ a 400 K; suponga que $\Delta H^\circ$ es independiente de $T$.

Los datos del apéndice dan $\Delta G^\circ_{298} = 37{,}2$ kJ/mol. $\Delta G^\circ = -RT \ln K'_p$. 37200 J/mol = $-(8{,}314$ J/mol-K)(298,1 K) ln $K'_{p,298}$ y $K'_{p,298} = 3{,}0 \times 10^{-7}$. $d \ln K'_p/dT = \Delta H^\circ/RT^2$; $\ln K'_p(T_2) - \ln K'_p(T_1) \approx -(\Delta H^\circ/R)(1/T_2 - 1/T_1)$. $\ln K'_{p,400} \approx \ln(3.0 \times 10^{-7}) - [(87900$ J/mol)/(8,134 J/mol-K)][(400 K)$^{-1}$ − (298,1 K)$^{-1}$] = −5,99 y $K'_{p,400} \approx 0{,}0025$.

**6.13** La reacción entre gases ideales $CH_4(g) + H_2O(g) \leftrightarrows CO(g) + 3H_2(g)$ a 600 K tiene $\Delta H^\circ = 217{,}9$ kJ/mol, $\Delta S^\circ = 242{,}5$ J/(mol K) y $\Delta G^\circ = 72{,}4$ kJ/mol. Estime la temperatura a la cual $K_p = 26$ para esta reacción. Indique las aproximaciones realizadas.

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = 72400$ J/mol = $-(8{,}314$ J/mol-K)(600 K) ln $K_p$ y $K_p = 4{,}9_7 \times 10^{-7}$ a 600 K.
La integración de la ecuación de Van't Hoff (6.36) con una $\Delta H^\circ$ supuesta constante da $\ln(K_{p,2}/K_{p,1}) = (\Delta H^\circ/R)(1/T_2 - 1/T_1)$, entonces $\ln[26/(4{,}97 \times 10^{-7})] = -[(217900$ J/mol)/(8,314 J/mol-K)][$1/T_2 - 1/(600$ K)] y $T_2 = 1010$ K.

**6.14** Para la reacción $N_2O_4(g) \leftrightarrows 2NO_2(g)$ en el intervalo de temperaturas entre 298 y 900 K,

$$K_p = a(T/\text{K})^b e^{-c/(T/\text{K})}$$

donde $a = 1{,}09 \times 10^{13}$, $b = -1{,}304$ y $c = 7307$. (*a*) Deduzca expresiones para $\Delta G^\circ$, $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$ y $\Delta C_p^\circ$ en función de $T$ para esta reacción. (*b*) Calcule $\Delta H^\circ$ a 300 y a 600 K.

**(a)** $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P^\circ = -RT[\ln a + b \ln(T/\text{K}) - c/(T/\text{K})]$. La Ecuación (6.36) da $\Delta H^\circ = RT^2 d \ln K_p^\circ/dT = RT^2[b/T + (c\ \text{K})/T^2] = bRT + (cR\ \text{K})$.
Entonces $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T = bR + R[\ln a + b \ln(T/\text{K})]$ y $\Delta C_p^\circ = d\Delta H^\circ/dT = bR$.

**(b)** A 300 K, $\Delta H^\circ = (8{,}314$ J/mol-K)[(−1,304)(300 K) + 7307 K] = 57,5 kJ/mol. A 600 K, $\Delta H^\circ =$ 54,2 kJ/mol.

**6.15** Complete el trabajo del apartado (*b*) en el Ejemplo 6.2 de la Sección 6.3 de la siguiente forma. Demuestre que si se supone que $\Delta C_p^\circ$ es independiente de $T$, entonces

$$\ln \frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \approx \frac{\Delta H^\circ(T_1)}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) + \frac{\Delta C_p^\circ(T_1)}{R}\left(\ln \frac{T_2}{T_1} + \frac{T_1}{T_2} - 1\right)$$

Utilice esta ecuación y los datos del Apéndice para estimar $K_{p,600}$ en la reacción $N_2O_4(g) \leftrightarrows 2NO_2(g)$.

- La sustitución de $\Delta H^\circ(T) \approx \Delta H^\circ(T_1) + \Delta C_p^\circ(T_1)(T - T_1)$ en (6.37) da $\ln[K_p(T_2)/K_p(T_1)] \approx R^{-1}\int_{T_1}^{T_2} \Delta H^\circ(T_1)T^{-2}\,dT + R^{-1}\Delta C_p^\circ(T_1)\int_{T_1}^{T_2}(1/T - T_1/T^2)\,dT = R^{-1}\Delta H^\circ(T_1)(1/T_1 - 1/T_2) + R^{-1}\Delta C_p^\circ(T_1)[\ln(T_2/T_1) + T_1/T_2 - 1]$.

Para $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$, $\Delta G^\circ_{298} = 4{,}73$ kJ/mol, $\ln K_{P,298} = -1{,}908$, y $K_{P,298} = 0{,}148$. $\Delta H^\circ_{298} = 57{,}2$ kJ/mol; $\Delta C^\circ_{P,298} = -2{,}88$ J/mol-K. $\ln K_{P,600} \approx -1{,}908 + (57200 \text{ J/mol})(8{,}314 \text{ J/mol-K})^{-1} (1/298{,}1 - 1/600)\text{K}^{-1} + (8{,}314 \text{ J/mol-K})^{-1}(-2{,}88 \text{ J/mol-K})[\ln(600/298)\ 298/600 - 1] = 9{,}632$ y $K^\circ_{P,600} \approx 1{,}5 \times 10^4$.

**6.16** (*a*) Sustituyendo $T_2$ por $T$ y considerando $T_1$ como una temperatura fija, se puede escribir la ecuación aproximada (6.39) en la forma $\ln K_P(T) \approx -\Delta H^\circ / RT + C$, siendo $C$ una constante igual a $\ln K_P(T_1) + \Delta H^\circ / RT_1$. Deduzca la siguiente relación exacta:

$$\ln K_P(T) = -\Delta H^\circ_T / RT + \Delta S^\circ_T / R$$

La deducción es muy corta. (*b*) Utilice la ecuación deducida en el apartado (*a*) y la aproximación de considerar $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ independientes de $T$ para deducir la Ecuación (6.39).

**(a)** Substituya (6.28) en (6.14).

**(b)** $\ln[K_P(T_2)/K_P(T_1)] = \ln K_P(T_2) - \ln K_P(T_1) = -\Delta H^\circ(T_2)/RT_2 + \Delta S^\circ(T_2)/R + \Delta H^\circ(T_1)/RT_1 - \Delta S^\circ(T_1)/R \approx \Delta H^\circ(T_1)R^{-1}(1/T_1 - 1/T_2)$ si consideramos $\Delta H^\circ(T_2) = \Delta H^\circ(T_1)$ y $\Delta S^\circ(T_2) = \Delta S^\circ(T_1)$.

**6.17** (*a*) Para la reacción $2CO(g) + O_2(g) \rightleftarrows 2CO_2(g)$, suponga comportamiento de gas ideal y utilice los datos del Apéndice y la expresión de $\Delta H^\circ$ calculada en el Ejemplo 5.6 de la Sección 5.5 para deducir una expresión de $\ln K^\circ_P(T)$ que sea válida en el intervalo comprendido entre 300 y 1500 K. (*b*) Calcule $K^\circ_P$ a 1000 K para esta reacción.

**(a)** Cuando $T_2$ en la expresión de $\Delta H^\circ$ del Ejemplo 5.6 se sustituye por $T$ y se inserta esta expresión en (6.37), el lado derecho de la Ecuación (6.37) se convierte en $R^{-1}\int_{T_1}^{T_2}(T^{-1}\Delta a + T^{-2}w + \frac{1}{2}\Delta b + \frac{1}{3}\Delta c\,T + \frac{1}{2}\Delta d\,T^2)\,dT$, donde $w \equiv \Delta H^\circ_{T_1} - T_1\Delta a - \frac{1}{2}T_1^2\Delta b - \frac{1}{3}T_1^3\Delta c - \frac{1}{4}T_1^4\Delta d$. Tras la integración, tenemos $R^{-1}[\Delta a \ln(T_2/T_1) + w(T_1^{-1} - T_2^{-1}) + \frac{1}{2}\Delta b(T_2 - T_1) + \frac{1}{6}\Delta c(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{12}\Delta d(T_2^3 - T_1^3)] = \ln[K^\circ_P(T_2)/K^\circ_P(T_1)]$ [Ecuación (1)]. Sea $T_1 = 298{,}15$ K. Tenemos $-RT \ln K_{P,298} = \Delta G^\circ_{298} = [2(-394{,}359) - 2(-137{,}168) - 0]$ kJ/mol $= -514382$ J/mol y $\ln K_{P,298} = 207{,}50$. Utilizando los datos del Ejemplo 5.6, encontramos que $w = -558488$ J/mol para $T_1 = 298{,}15$ K. Entonces podemos obtener $K^\circ_P(T_2)$ utilizando la Ecuación anterior (1).

**(b)** La sustitución en la Ecuación (1) de la parte (*a*) da $\ln K^\circ_P(1000 \text{ K}) = 207{,}50 + (1/8{,}3145)(-48{,}25 - 1314{,}69 + 41{,}21 - 14{,}93 + 2{,}28) = 47{,}01$ y $K^\circ_P(1000 \text{ K}) = 3 \times 10^{20}$.

**6.18** Considere la reacción de disociación entre gases ideales $A \rightleftarrows 2B$. Para las especies A y B, sabemos que $C_{P,m,A} = a + bT + cT^2$ y $C_{P,m,B} = e + fT + gT^2$, siendo $a$, $b$, $c$, $e$, $f$ y $g$ constantes conocidas; estas ecuaciones son válidas en un intervalo de temperaturas entre $T_1$ y $T_2$. Más aún, suponga que conocemos $\Delta H^\circ_{T_1}$ y $K_P(T)$. Encuentre una expresión para $\ln K_P(T)$ válida entre $T_1$ y $T_2$.

La Ecuación (5.19) da $\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_1} + \int_{T_1}^{T}[2e - a + (2f - b)T' + (2g - c)T'^2]\,dT' = \Delta H^\circ_{T_1} + (2e - a)(T - T_1) + (f - \frac{1}{2}b)(T^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}(2g - c)(T^3 - T_1^3)$. Sustituyendo en (6.37) e integrando

$$\ln K_p(T_2) = \ln K_p(T_1) + R^{-1}[\Delta H'_{T_1} + (a - 2e)T_1 + (\tfrac{1}{2}b - f)T_1^2 + \tfrac{1}{3}(c - 2g)T_1^3]$$
$$(T_1^{-1} - T_2^{-1}) + R^{-1}(2e - a)\ln(T_2/T_1) + (f - \tfrac{1}{2}b)(T_2 - T_1)/R + \tfrac{1}{6}(2g - c)(T_2^2 - T_1^2)/R.$$

**6.19** Demuestre que, en una reacción entre gases ideales,

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U'}{RT^2}$$

A partir de (6.25), $\ln K_c = \ln K_p - (\Delta n/\text{mol}) \ln T$ + constante. La diferenciación y el uso de (6.36) y (5.10) da

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{d \ln K_p}{dT} - \frac{\Delta n/\text{mol}}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} - \frac{\Delta nRT/\text{mol}}{RT^2} = \frac{\Delta U^\circ}{RT^2}$$

**6.20** Demuestre que, en una reacción entre gases ideales,

$$\left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H'}{RT^2}, \qquad \left(\frac{\partial \ln K_x}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta n/\text{mol}}{P}.$$

A partir de (6.27), $\ln K_x = \ln K'_p - (\Delta n/\text{mol}) \ln (P/\text{bar})$. Derivando parcialmente con respecto a $T$ y usando (6.36), da $(\partial \ln K_x/\partial T)_p = d \ln K'_p/dT = \Delta H'/RT^2$.
La derivada parcial con respecto a $P$ (por ser $K'_p$ independiente de $P$) da:

$$(\partial \ln K_x/\partial P)_T = -(\Delta n/\text{mol})/P.$$

**6.21** ¿Verdadero o falso? (*a*) Si $\Delta H'$ es positivo, entonces $K_p$ debe aumentar cuando $T$ aumenta. (*b*) Para una reacción entre gases ideales, $\Delta H'$ debe ser independiente de $T$.

**(a)** V. **(b)** F.

## Sección 6.4 Cálculos del equilibrio entre gases ideales

**6.22** Cierta mezcla gaseosa, mantenida a una temperatura constante de 395 °C, tiene las siguientes presiones parciales iniciales: $P(Cl_2) = 351{,}4$ torr; $P(CO) = 342{,}0$ torr; $P(COCl_2) = 0$. En el equilibrio, la presión total tiene un valor de 439,5 torr. El volumen $V$ se mantiene constante. Calcule $K_p$ a 395 °C para la reacción $CO + Cl_2 \leftrightarrows COCl_2$. [El $COCl_2$ (fosgeno) se utilizó como gas venenoso durante la primera Guerra Mundial].

Ya que $P_j = n_j RT/V$, las presiones parciales son proporcionales al número de mol. Deje que $zV/RT$ mol de CO reaccionen. Las presiones parciales de equilibrio son entonces $P_{CO} = 342$ torr $- z$, $P_{Cl_2} =$ 351,4 torr $- z$, $P_{COCl_2} = z$. Por lo tanto 439,5 torr = 342,0 torr $- z +$ 351,4 torr $- z + z$ y $z =$ 253,9 torr. $K'_p = (253{,}9/750)/(88{,}1/750)(97{,}5/750) = 22{,}2$.

**6.23** Suponga que se introducen 1,00 mol de $CO_2$ y 1,00 mol de $COF_2$ en un recipiente muy grande a 25 °C, y que se añade un catalizador para la reacción en fase gaseosa $2COF_2 \leftrightarrows CO_2 + CF_4$. Utilice los datos del Apéndice para calcular las cantidades presentes en el equilibrio.

$\Delta G'/(\text{kJ/mol}) = -394{,}359 + (-879) - 2(-619{,}2) = -35$. $\ln K_p = -\Delta G'/RT =$ (35000 J/mol)/(8,314 J/mol-K)(298 K) $\ln K_p = 14{,}1$, $K_p = 1{,}3 \times 10^6$.

Deje que reaccionen $2z$ mol de $COF_2$. Los valores en el equilibrio son $n(COF_2) = 1 - 2z$, $n(CO_2) = 1 + z$, $n(CF_4) = z$. Como $K_P$ es tan grande, tenemos $2z \approx 1$ y $z \approx \frac{1}{2}$. Entonces, $n(CO_2) = 1{,}50$ mol, $n(CF_4) = 0{,}50$ mol, y $1{,}3 \times 10^6 = \dfrac{(1.5/n_{tot})P(0.5/n_{tot})P}{[n(COF_2)/n_{tot}]^2P^2}$, $n(COF_2) = 7 \times 10^{-7}$ mol.

**6.24** Para la reacción entre gases ideales A + B $\rightleftarrows$ 2C + 2D, $\Delta G^\circ_{500} = 1250$ cal mol$^{-1}$. (*a*) Si se introducen 1,000 mol de A y 1,000 mol de B en un recipiente a 500 K y se mantiene $P$ constante en 1200 torr, calcule las cantidades en el equilibrio. (*b*) Si se introducen 1,000 mol de A y 2,000 mol de B en un recipiente a 500 K, manteniendo $P$ constante en 1200 torr, calcule las cantidades en el equilibrio.

$\ln K_P = -\Delta G^\circ/RT = -1{,}258$. $K_P = 0{,}284$.

**(a)** Deje que reaccionen $z$ mol de A. Los valores del equilibrio son $n_A = 1 - z$, $n_B = 1 - z$, $n_C = 2z$, $n_D = 2z$, y $n_{tot} = 2 + 2z$. El uso de $P_i = x_i P$ da

$$0{,}284 = \frac{\left(\frac{z}{1+z}\right)^2\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2\left(\frac{z}{1+z}\right)^2\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{1-z}{2(1+z)}\right)^2\left(\frac{P}{P^\circ}\right)^2} = \frac{4z^4}{(1-z^2)^2}\left(\frac{1200}{750}\right)^2,$$

$$533 = \frac{2z^2}{1-z^2}\frac{1200}{750}, \quad 2{,}333z^2 = 0{,}333_1, \quad z = 0{,}378$$

En ambos casos tomamos la raíz cuadrada positiva, ya que $z$ y $1 - z^2$ son positivas. $n_A = 0{,}622$ mol $= n_B$, $n_C = 0{,}756$ mol $= n_D$.

**(b)** Los valores en el equilibrio son $n_A = 1 - z$, $n_B = 2 - z$, $n_C = 2z = n_D$. Tenemos

$$0{,}284 = \frac{[2z/(3+2z)]^4(P/P^\circ)^2}{[(1-z)/(3+2z)][2-z)/(3+2z)]}, \quad 0{,}00693_1 - z^4/(1-z)(2-z)(3+2z)^2 = 0$$

$z$ está comprendido entre 0 y 1, y usando en método de ensayo y error da para la raíz deseada un valor $z = 0{,}530$. Entonces $n_A = 0{,}470$, $n_B = 1{,}470$, $n_C = 1{,}060 = n_D$.

**6.25** Suponga que se introducen 0,300 mol de $H_2$ y 0,100 mol de $D_2$ en un recipiente de 2,00 L a 25°C, junto con un catalizador para la reacción de intercambio isotópico $H_2(g) + D_2(g) \rightleftarrows 2HD(g)$, siendo D = $^2$H el deuterio. Utilice los datos del Apéndice para calcular la composición en el equilibrio.

Los datos del Apéndice $\Delta_f G^\circ$ dan $\Delta G^\circ_{298} = -2{,}928$ kJ/mol. $\ln K_P = -\Delta G^\circ/RT = 1{,}181$ y $K_P = 3{,}26$. $K_P = [P(HD)/P^\circ]^2/[P(H_2)/P^\circ][P(D_2)/P^\circ] = [P(HD)]^2/P(H_2)P(D_2) = [n(HD)RT/V]^2/[n(H_2)RT/V][n(D_2)RT/V] = [n(HD)]^2/n(H_2)n(D_2)$. Deje que $x$ mol de $H_2$ reaccionen hasta alcanzar el equilibrio. Los valores del equilibrio son entonces $n(H_2) = (0{,}300 - x)$mol, $n(D_2) = (0{,}100 - x)$ mol, $n(HD) = 2x$ mol.
La sustitución en la expresión $K_P$ da después de la simplificación: $0.227x^2 + 0.400x - 0.0300 = 0$.
La fórmula cuadrática da $x = 0{,}072$ y $-1{,}83$. Como empezamos sin HD, $x$ debe ser positivo. Por lo tanto $x = 0{,}072$, y $n(H_2) = (0{,}300 - x)$ mol $= 0{,}228$ mol, $n(D_2) = 0{,}028$ mol, $n(HD) = 0{,}144$ mol.

**6.26** Para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftarrows 2NH_3(g)$, $K_P = 36$ a 400 K. Calcule las cantidades de todas las especies en el equilibrio si se introducen las siguientes cantidades en un recipiente de 2,00 L a 400 K, junto con un

catalizador. (*a*) 0,100 mol de $N_2$ y 0,300 mol de $H_2$. (*Sugerencia*: Se puede evitar la resolución de una ecuación de grado cuatro en esta parte del problema). (*b*) 0,200 mol de $N_2$, 0,300 mol de $H_2$ y 0,100 mol de $NH_3$.

**(a)** $K_P = [P(NH_3)/P^\circ]^2/[P(N_2)/P^\circ][P(H_2)P^\circ]^3 = P(NH_3)^2(P^\circ)^2/P(N_2)[P(H_2)]^3$. El uso de $P_i = n_iRT/V$ da $K_P = [n(NH_3)^2/n(N_2)n(H_2)^3](P^\circ V/RT)^2$. Ahora $K_P(RT/P^\circ V)^2 = 36[(82{,}06\ cm^3\text{-atm/mol-K})(400K)/(750/760)atm(2000\ cm^3)]^2 = 9960\ mol^{-2}$. Deje que $x$ mol de $N_2$ alcancen el equilibrio. Los valores en el equilibrio son $(0{,}100 - x)$ mol de $N_2$, $(0{,}300 - 3x)$ mol de $H_2$, y $2x$ mol de $NH_3$. Por lo tanto $9960 = (2x)^2/(0{,}100 - x)(0{,}300 - 3x)^3 = 4x^2/3^3(0{,}1 - x)(0{,}1 - x)^3 = 4x^2/27(0{,}100 - x)^4$. Considerando la raíz cuadrada de ambos lados, obtenemos $\pm 99{,}8 = 0{,}385x/(0{,}100 - x)^2$. Como $x$ debe ser positivo (empezamos sin $NH_3$), se desprecia el valor negativo y $0{,}01 - 0{,}2x + x^2 = 0{,}00386x$. La fórmula cuadrática da $x = 0{,}082$ (la otra raíz supera 0,1, lo que es imposible). Entonces $n(N_2) = 0{,}018$ mol, $n(H_2) = 0{,}054$ mol, y $n(NH_3) = 0{,}164$ mol.

**(b)** En el equilibrio, $n(N_2)/\text{mol} = 0{,}200 - x$, $n(H_2)/\text{mol} = 0{,}300 - 3x$, y $n(NH_3)/\text{mol} = 0{,}100 + 2x$. Entonces $9960 = (0{,}100 + 2x)^2/(0{,}200 - x)(0{,}300 - 3x)^3 \equiv W$. Para igualar $W$ a 9960, $3x$ debe estar cerca de 0,3. Partiendo de un valor inicial de $x = 0{,}09$, encontramos que $W = 26400$, que es demasiado alto. Para $x = 0{,}08$, $W = 2600$. Repitiendo un proceso de ensayo y error (usando Solver en una hoja de cálculo) da $x = 0{,}0865$. Entonces $n(N_2) = 0{,}113$ mol, $n(H_2) = 0{,}040_5$ mol, $n(NH_3) = 0{,}273$ mol.

**6.27** Para la reacción en fase gaseosa $N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3$, un sistema cerrado contiene inicialmente 4,50 mol de $N_2$, 4,20 mol de $H_2$ y 1,00 mol de $NH_3$. Determine los valores máximo y mínimo en el equilibrio de cada una de las cantidades siguientes: $\xi$; $n_{N_2}$; $n_{H_2}$; $n_{NH_3}$.

Los valores en el equilibrio son $n_{N_2} = 4{,}50\ \text{mol} - \xi$, $n_{H_2} = 4{,}20\ \text{mol} - 3\xi$, $n_{NH_3} = 1{,}00\ \text{mol} + 2\xi$. La obligación de que cada uno de estos valores sea positivo da $\xi < 4{,}50$ mol, $\xi < 1{,}4$ mol, $\xi > -0{,}5$ mol. Por lo tanto $-0{,}5\ \text{mol} < \xi < 1{,}4$ mol. Entonces $n_{N_2}$ se encuentra entre 4,50 mol – (–0,50 mol) y 4,50 mol – 1,4 mol; es decir, $3{,}1\ \text{mol} < n_{N_2} < 5{,}0$ mol. También, $0 < n_{H_2} < 1{,}7$ mol y $0 < n_{NH_3} < 3{,}8$ mol.

**6.28** (a) Para la reacción en fase gaseosa $A \leftrightarrows 2B$ que alcanza el equilibrio a $T$ y $P$ constantes, demuestre que $K_P^\circ = \left[x_B^2/(1 - x_B)\right](P/P^\circ)$, donde $x_B$ es la fracción molar en el equilibrio. (*b*) Utilice el resultado de (*a*) para demostrar que $x_B = \frac{1}{2}\left[(z^2 + 4z)^{1/2} - z\right]$, donde $z \equiv K_P^\circ P^\circ/P$. (*c*) Un sistema formado inicialmente por 0,200 mol de $O_2$ alcanza el equilibrio a 5000 K y 1,50 bares. Calcule las fracciones molares en el equilibrio y los mol de $O_2$ y O, si $K_P^\circ = 49{,}3$ para la reacción $O_2(g) \leftrightarrows 2O(g)$ a 5000 K. (*d*) Calcule las fracciones molares en el equilibrio en una mezcla reactiva de los gases $NO_2$ y $N_2O_4$ a 25°C y 2,00 atm. Utilice los datos del Apéndice.

**(a)** El uso de $P_i \equiv x_iP$ da $K_P^\circ = (P_B/P^\circ)^2/(P_A/P^\circ) = P_B^2/P_AP^\circ = (x_BP)^2/x_APP^\circ = [(x_B^2/(1 - x_B)](P/P^\circ)$.

**(b)** Con esta definición de $z$, la ecuación en (a) se convierte en $z = x_B^2/(1 - x_B)$, así que $x_B^2 + zx_B - z = 0$. La fórmula cuadrática da $x_B = [-z + (z^2 + 4z)^{1/2}]/2$ [Ecuación (1)], donde se desprecia la raíz negativa ya que $x_B$ debe ser positiva.

**(c)** $z = 49{,}3(1\ \text{bar})/(1{,}50\ \text{bar}) = 32{,}9$. La sustitución en la Ecuación (1) de la parte (b) da $x_B = x_O = 0{,}971$; así que $x_{O_2} = 1 - 0{,}971 = 0{,}029$.

**(d)** $\Delta G^\circ_{298} = 4.73$ kJ/mol $= -RT \ln K^\circ_p$ y $K^\circ_p = 0{,}148$. Por lo tanto $z = 0{,}148(750 \text{ torr})/[(2 \times 760 \text{ torr}) = 0{,}0730$. La Ecuación (1) de la parte (b) da $x_B = x_{NO_2} = 0{,}236$, así que $x_{N_2O_4} = 0{,}764$.

**6.29** Para la reacción $2SO_2(g) + O_2(g) \leftrightarrows 2SO_3(g)$, $K_P = 3{,}42$ a 727°C. Si se introducen 2,65 milimol de $SO_2$, 3,10 milimol de $O_2$ y 1,44 milimol de $SO_3$ en un recipiente vacío de 185 cm³ mantenido a 727°C, calcule las cantidades de todas las especies en el equilibrio y la presión final.

$K_P = [P(SO_3)/P^\circ]^2/[P(SO_2)/P^\circ]^2[P(O_2)/P^\circ] = \{[n(SO_3)]^2/[n(SO_2)]^2 n(O_2)\}(P^\circ V/RT)$, donde se utilizó $P_i = n_i RT/V$. Encontramos $P^\circ V/RT = 0{,}00222$ mol, por lo tanto $[n(SO_2)]^2/[n(SO_2)]^2 n(O_2) = 1540$ mol$^{-1}$. El cálculo con el número inicial de mol muestra que para alcanzar el equilibrio, ha de formarse más $SO_3$. Deje que $x$ mol de $O_2$ reaccionen hasta alcanzar el equilibrio. Los números de moles en equilibrio son $n(SO_2)/\text{mol} = 0{,}00265 - 2x$, $n(O_2)/\text{mol} = 0{,}00310 - x$, y $n(SO_3) = 0{,}00144 + 2x$. Entonces $1540 = (0{,}00144 + 2x)^2/(0{,}00265 - 2x)^2(0{,}00310 - x) \equiv W$. Partiendo de un valor inicial de $x = 0{,}001$ da $W = 13340$, que es demasiado grande. Repitiendo de un proceso de ensayo y error (o usando del Solver en una hoja de cálculo) da $x = 0{,}000632$. Por lo tanto $n(SO_2) = 0{,}00139$ mol, $n(O_2) = 0{,}00247$ mol, y $n(SO_3) = 0{,}00270$ mol.

**6.30** Para la reacción entre gases ideales $A + B \leftrightarrows C$, disponemos de una mezcla con $n_A = 1{,}000$ mol, $n_B = 3{,}000$ mol y $n_C = 2{,}000$ mol, que se encuentra en equilibrio a 300 K y 1,000 bar de presión. Suponga que la presión se aumenta de forma isotérmica hasta llegar a 2,000 bar; calcule las nuevas cantidades correspondientes al equilibrio.

$x_A = (1{,}000 \text{ mol}/6{,}000 \text{ mol}) = 0{,}1667$, $x_B = 0{,}5000$, $x_C = 0{,}3333$. $P_A = x_A P = 0{,}1667(1{,}000 \text{ bar}) = 0{,}1667$ bar, $P_B = 0{,}5000$ bar, $P_C = 0{,}3333$ bar. $K_P = 0{,}3333/(0{,}1667 \times 0{,}5000) = 4{,}000$. Deje que $z$ mol de A reaccionen hasta alcanzar el nuevo equilibrio a $P = 2{,}000$ bar. Para este equilibrio, $n_A = 1 - z$, $n_B = 3 - z$, $n_C = 2 + z$ y $x_A = (1 - z)/(6 - z)$, $x_B = (3 - z)/(6 - z)$, $x_C = (2 + z)/(6 - z)$. $P_A = x_A P = [(1 - z)/(6 - z)](2 \text{ bar})$, $P_B =$ etc.

$$K_P = 4{,}00 = \frac{[(2+z)/(6-z)]2}{[(1-z)/(6-z)]2[(3-z)/(6-z)]2}$$

$9z^2 - 36z + 12 = 0$, $z = 0{,}367$ y $3{,}63$. Tenemos que $n_A = 1 - z$, así que $z$ no puede ser superior a 1. Por lo tanto $z = 0{,}367$. $n_A = 0{,}633$ mol, $n_B = 2{,}633$ mol, $n_C = 2{,}367$ mol.

**6.31** Para la reacción $PCl_5(g) \leftrightarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$, utilice los datos del Apéndice para calcular $K_P$ a 25°C y a 500 K. Suponga comportamiento de gas ideal, y desprecie la variación de $\Delta H^\circ$ con la temperatura. Si partimos de $PCl_5$ puro, calcule las fracciones molares de todas las especies presentes en el equilibrio a 500 K y 1,00 bar.

$\Delta G^\circ_{298}/(\text{kJ/mol}) = -267{,}8 + 0 - (-305{,}0) = 37{,}2$. $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$. $37200$ J/mol $= -(8{,}314$ J/mol-K) (298 K) $\ln K_{P,298}$. $K_{P,298} = 3{,}0 \times 10^{-7}$. $\Delta H^\circ_{298}/(\text{kJ/mol}) = -287{,}0 + 0 - (-374{,}9) = 87{,}9$. La Ecuación (6.39) da $\ln K_{P,500} \approx \ln (3{,}0 \times 10^{-7}) + [(87900 \text{ J/mol})/(8{,}314 \text{ J/mol-K})][(298 \text{ K})^{-1} - (500 \text{ K})^{-1}] = -0{,}69_9$. $K_{P,500} = 0{,}50$. Las fracciones molares son $x_{PCl_3} = x_{Cl_2} = x$ y $x_{PCl_5} = 1 - x_{PCl_3} - x_{Cl_2} = 1 - 2x$. Tenemos que $K_{P,500} = 0{,}50 = (xP/P^\circ)^2/[(1 - 2x)P/P^\circ] = x^2/(1 - 2x)$, ya que $P = P^\circ = 1$ bar. $x^2 = 0{,}50 - 1{,}00x$, y la fórmula cuadrática da $x = 0{,}36_6 = x_{PCl_3} = x_{Cl_2}$; $x_{PCl_5} = 1 - 2x = 0{,}26_8$.

**6.32** A 400 K, $K_P = 36$ para la reacción $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrows 2NH_3(g)$. Calcule $K_P$ a 400 K para las reacciones: (*a*) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \leftrightarrows NH_3(g)$; (*b*) $2NH_3(g) \leftrightarrows N_2(g) + 3H_2(g)$.

**(a)** Llamemos reacción I a $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$. Como la reacción (a) tiene los mismos coeficientes que la mitad de los coeficientes de la reacción I, tenemos $K^\circ_{P,(a)} = (K^\circ_{P,I})^{1/2} = (36)^{1/2} = 6$.

**(b)** $K^\circ_{P,(b)} = 1/K^\circ_{P,I} = 0{,}028$.

**6.33** Los valores de $\Delta_f G^\circ_{1000}$ en fase gaseosa son 84,31 kcal/mol para el *n*–pentano, 83,64 kcal/mol para el isopentano, y 89,21 kcal/mol para el neopentano. Calcule las fracciones molares presentes en una mezcla de estos gases en equilibrio a 1000 K y 0,50 bar.

Para $n \rightarrow$ iso, $\Delta G^\circ_{1000} = -670$ cal/mol y encontramos $K^\circ_{P,1000} = 1{,}40 \equiv K_{B/A}$, donde A ≡ *n*–pentano, B ≡ isopentano, C ≡ neopentano. Para $n \rightarrow$ neo, $\Delta G^\circ_{1000} = 4900$ cal/mol y $K^\circ_{P,1000} = 0{,}085 \equiv K_{C/A}$. Las Ecuaciones (6.45) y (6.46) dan $x_A = x_n = 1/(1 + 1{,}40 + 0{,}085) = 0{,}40$, $x_B = x_{iso} = 1{,}40/2{,}48_5 = 0{,}56$, $x_C = x_{neo} = 0{,}085/2{,}48_5 = 0{,}034$.

**6.34** Utilice los datos de $\Delta_f G^\circ$ de las tablas NIST–JANAF (Sección 5.9) para calcular $K^\circ_P$ a 6000 K para la reacción $N(g) \rightleftarrows N^+(g) + e^-(g)$.

$\Delta G^\circ_{6000}$/(kJ/mol) = 1059,72 + 0 – 71,74 = 987,98. $\ln K^\circ_{P,6000} = -(987980 \text{ J/mol-K})/(8{,}314 \text{ J/mol-K})(6000 \text{ K}) = -19{,}804$ y $K^\circ_{P,6000} = 2{,}5 \times 10^{-9}$.

**6.35** Suponga que, en una reacción entre gases ideales, el error en $\Delta G^\circ_{300}$ es de 2,5 kJ/mol. ¿A qué error da lugar en el valor de $K^\circ_P$?

$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ_P$; $\Delta G^\circ_{error} = -RT \ln K^\circ_{P,error}$. $\Delta G^\circ - \Delta G^\circ_{error} = 2500$ J/mol = $-RT \ln (K^\circ_P/K^\circ_{P,error})$. Tenemos $\ln (K^\circ_P/K^\circ_{P,error}) = -1{,}00$ y $K^\circ_{P,error}/K^\circ_P = 2{,}7$. El error es un factor de 2,7.

**6.36** A temperaturas elevadas, el vapor de $I_2$ se encuentra disociado parcialmente en átomos I. Sea $P^*$ la presión de $I_2$ calculada ignorando la disociación, y $P$ la presión observada en realidad. Algunos valores correspondientes a muestras de $I_2$ son:

| *T*/K | 973 | 1073 | 1173 | 1274 |
|---|---|---|---|---|
| *P**/atm | 0,0576 | 0,0631 | 0,0684 | 0,0736 |
| *P*/atm | 0,0624 | 0,0750 | 0,0918 | 0,1122 |

(*a*) Demuestre que las fracciones molares en el equilibrio son $x_I = 2(P - P^*)/P$, y $x_{I_2} = (2P^* - P)/P$. (*b*) Demuestre que $K_P = 4(P - P^*)^2/(2P^* - P)P$, siendo $P^\circ = 1$ bar. (*c*) Calcule $\Delta H^\circ$ para la reacción $I_2(g) \rightleftarrows 2I(g)$ a 1100 K.

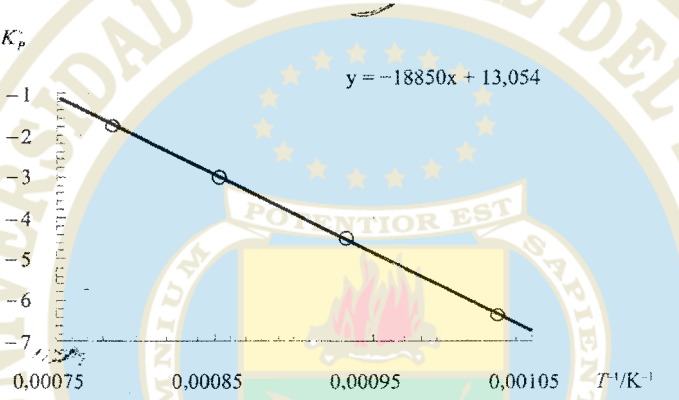
**(a)** $I_2(g) \rightleftarrows 2I(g)$. Sea $n^*$ el número de mol $I_2$ antes de la disociación, y sea $z$ el número de mol de $I_2$ que se disocian para dar $2z$ mol de I, quedando $n^* - z$ mol de $I_2$. El número total de mol en el equilibrio es $n^* - z + 2z = n^* + z$. Entonces $x_I = 2z/(n^* + z)$ y $x_{I_2} = (n^* - z)/(n^* + z)$. Tenemos $n^* = P^*V/RT$ y $n^* + z = PV/RT$, entonces $z = PV/RT - n^* = (P - P^*)V/RT$. El uso de estas expresiones para $z$, $n^* + z$ y $n^*$ da $x_I = [2(P - P^*)V/RT]/(PV/RT) = 2(P - P^*)/P$ y $x_{I_2} = [P^*V/RT - (P - P^*)V/RT]/(PV/RT) = (2P^* - P)/P$.

**(b)** $K_P = (x_I P/P^\circ)^2/(x_{I_2} P/P^\circ) = [2(P - P^*)/P^\circ]^2/[(2P^* - P)/P^\circ] = 4(P - P^*)^2/(2P^* - P)\,P^\circ$.

**(c)** Utilizamos el resultado de (*b*) para calcular los siguientes valores $K_P'$: $K_{P,973}' = 4(0{,}0624 - 0{,}0576)^2/[2(0{,}0576) - 0{,}0624]0{,}987 = 0{,}00177$; $K_{P,1073}' = 0{,}0112$; $K_{P,1173}' = 0{,}0493$; $K_{P,1274}' = 0{,}172_5$. Representamos ln $K_P'$ vs. $1/T$. Los datos son

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $K_P'$ | −6,34 | −4,49 | −3,01 | $-1{,}75_7$ | |
| $10^4/T$ | 10,28 | 9,32 | $8{,}52_5$ | 7,85 | $K^{-1}$ |

Encontramos una línea recta con la pendiente $[-1{,}1_0 - (-6{,}7_2)]/(0{,}00075 - 0{,}00105)K^{-1} = -18800$ K. La Ecuación (6.40) da $\Delta H^\circ = (18800\text{ K})(8{,}314\text{ J/mol-K}) = 156$ kJ/mol = 37,4 kcal/mol.




**6.37** Si se denominan $K_P^{\text{bar}}$ y $K_P^{\text{atm}}$ a los valores de $K_P'$ correspondientes a $P^\circ \equiv 1$ bar y $P^\circ \equiv 1$ atm, respectivamente, demuestre que $K_P^{\text{bar}} = K_P^{\text{atm}} \times (1{,}01325)^{\Delta\nu/\text{mol}}$.

$K_P^{\text{bar}}/K_P^{\text{atm}} = [\prod_i (P_i/\text{bar})^{\nu_i}]/[\prod_i (P_i/\text{atm})^{\nu_i}] = \prod_i (P_i/\text{bar})^{\nu_i}/(P_i/\text{atm})^{\nu_i} = \prod_i (\text{atm/bar})_{\nu_i}$. For $a\text{A} + b\text{B} \rightleftarrows c\text{C} + d\text{D}$, $\prod_i (\text{atm/bar})_{\nu_i} = (\text{atm/bar})^{c+d-a-b} = (\text{atm/bar})^{\Delta\nu/\text{mol}} = (760\text{ torr}/750{,}062\text{ torr})^{\Delta\nu/\text{mol}} = (1{,}01325)^{\Delta\nu/\text{mol}}$.

**6.38** Para la reacción entre gases ideales $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$, suponga que contamos inicialmente con 1 mol de $N_2$ y 3 mol de $H_2$ en un sistema que se mantiene a $P$ y $T$ constantes, sin que tengamos ningún otro gas en las condiciones iniciales. Sea $x$ el número de mol de $N_2$ que reaccionan antes de alcanzar el equilibrio. ($x = \xi_{\text{eq}}$). Demuestre que

$$x = 1 - [1 - s/(s+4)]^{1/2} \text{ siendo } s \equiv (27\,K_P')^{1/2}\,P/P^\circ$$

En el equilibrio, $n_{N_2}/\text{mol} = 1 - x$, $n_{H_2}/\text{mol} = 3 - 3x$, $n_{NH_3}/\text{mol} = 2x$; $n_{\text{tot}}/\text{mol} = 4 - 2x$. $P_{N_2} = x_{N_2} P = (n_{N_2}/n_{\text{tot}})P = [(1-x)/(4-2x)]P$, $P_{H_2} = [3(1-x)/(4-2x)]P$, $P_{NH_3} = [2x/(4-2x)]P$.
$K_P' = (P_{NH_3}/P^\circ)^2/(P_{N_2}/P^\circ)(P_{H_2}/P^\circ)^3 = (P^\circ)^2P^{-2}(4-2x)^2(2x)^2/(1-x)3^3(1-x)^3 = (P^\circ/P)^2(16/27)(2-x)^2x^2/(1-x)^4 = K_P'$. $x$ debe estar comprendido entre 0 y 1.
Tomando la raíz cuadrada positiva de cada lado da $(P^\circ/P)(4/27^{1/2})(2-x)x/(1-x)^2 = K_P'^{1/2}$ o $4(2x - x^2)/(1-x)^2 = (27K_P')^{1/2}(P/P^\circ) = s$. Entonces $8x - 4x^2 = s - 2sx + x^2s$ y $(4+s)x^2 - (2s+8)x + s = 0$ o $x^2 - 2x + s/(s+4) = 0$. La fórmula cuadrática da $x = \{2 \pm [4 - 4s/(s+4)]^{1/2}\}/2 = 1 \pm [1 - s/(s+4)]^{1/2}$. Como $x$ es menor que 1, tomamos el signo menos: $x = 1 - [1 - s/(s+4)]^{1/2}$.

**6.39** Cuando la reacción entre gases ideales A + B ⇆ C + D ha alcanzado el equilibrio, indique si cada una de las siguientes frases debe ser cierta o no (todas las cantidades son valores en el equilibrio). (*a*) $n_C + n_D = n_A + n_B$; (*b*) $P_C + P_D = P_A + P_B$; (*c*) $n_A = n_B$; (*d*) $n_C = n_A$; (*e*) $n_C = n_D$; (*f*) si sólo A y B están presentes inicialmente, entonces $n_C = n_A$; (*g*) si sólo A y B están presentes inicialmente, entonces $n_C = n_D$; (*h*) si sólo A y B están presentes inicialmente, entonces $n_C + n_D = n_A + n_B$; (*i*) $\mu_A + \mu_B = \mu_C + \mu_D$, sea cual sea la composición inicial.

**(a)** No; **(b)** no; **(c)** no; **(d)** no; **(e)** no; **(f)** no; **(g)** sí; **(h)** no; **(i)** sí.

**6.40** Si en un sistema cerrado en fase gaseosa todo el $N_2$ y el $H_2$ presentes provienen de la disociación del $NH_3$ de acuerdo a la reacción $2NH_3 \leftrightarrows N_2 + 3H_2$, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es cierta en cualquier instante de tiempo durante la reacción? (*a*) $x_{N_2} = 3x_{H_2}$; (*b*) $3x_{N_2} = x_{H_2}$; (*c*) ni (*a*) ni (*b*) son necesariamente ciertas.

La (*b*).

## Sección 6.5 Equilibrios simultáneos

**6.41** (*a*) Configure la hoja de cálculo de la Figura 6.9 y calcule la composición de equilibrio a 900 K de este sistema a 0,01; 0,1; 1,0; 10; 30; 100; y 1000 bar. Utilice la hoja de cálculo para representar gráficamente los resultados. (*b*) Modifique la hoja de cálculo de la Figura 6.9 para calcular la composición de equilibrio a 1200 K y 0,20 bar.

**(a)** Observe que los resultados de la Figura 6.11 para $n(CH_4)$/mol en orden creciente de presiones son 0,00061; 0,053; 0,690; 1,355; 1,515; 1,62; 1,71.

**(b)** Las tablas NIST–JANAF dan para 1200 K: $\Delta G_1^\circ = -77,92$ kJ/mol, $\Delta G_2^\circ = -74,77$ kJ/mol, $K_1 = 2,46 \times 10^3$ y $K_2 = 1,80 \times 10^3$. Cambie los valores de $T$, $P$, $K_1$ y $K_2$ en la hoja de cálculo de la Figura 6.9. Tomando los valores obtenidos de los valores del equilibrio como valores iniciales, el Solver podría no encontrar una solución. Los elevados valores de $K_1$ y $K_2$ indican que uno o ambos reactivos $CH_4$ y $H_2O$ están presentes en pequeñas cantidades en el equilibrio. Los valores en el equilibrio a 0,01 bar y 900 K en la Figura 6.10 tienen pequeñas cantidades de los reactivos, así que es una buena idea utilizar los valores del equilibrio a 0,01 bar y 900 K como valores iniciales para el problema a 1200 K.

**6.42** En la hoja de cálculo de la Figura 6.9, se utilizó Solver para conseguir errores relativos muy pequeños en las constantes de equilibrio calculadas. Explique por qué un procedimiento alternativo basado en hacer que Solver tome errores absolutos muy pequeños podría dar lugar a resultados muy poco precisos en ciertas circunstancias.

Supongamos que una constante de equilibrio $K_1$ es muy pequeña con un valor $1 \times 10^{-8}$. Si el Solver cambia el número de mol y encuentra un valor calculado de $8 \times 10^{-8}$ para $K_1$, entonces los valores calculados y los valores reales de $K_1$ difieren en $7 \times 10^{-8}$, que es un valor más pequeño que la precisión por defecto del Solver de $1 \times 10^{-6}$, y Solver indicará que ha encontrado una solución, incluso aunque el $K$ calculado da 8 veces el $K$ real y al menos algunos números de mol tengan grandes errores.

**6.43** Para las reacciones (1) y (2) de (6.47) y la composición inicial de la Figura 6.9, determine los valores máximo y mínimo posibles de $\xi_1$ y $\xi_2$ y del número de mol de cada especie. (Estas condiciones se pueden añadir como restricciones).

Sean $\xi_1$ los mol adicionales de CO que se han formado cuando la reacción 1 alcance el equilibrio y sean $\xi_2$ los mol adicionales de $CO_2$ que se han formado cuando la reacción 2 alcance el equilibrio. Los valores en el equilibrio son entonces $n(CH_4) = 1 - \xi_1 - \xi_2$, $n(H_2O) = 1 - \xi_1 - 2\xi_2$, $n(CO_2) = 1 + \xi_2$, $n(CO) = 2 + \xi_1$, $n(H_2) = 1 + 3\xi_1 + 4\xi_2$ (donde se omite la unidad molar). La condición de que cada uno de estos valores sea positivo da las desigualdades siguientes: (I) $1 > \xi_1 + \xi_2$; (II) $1 > \xi_1 + 2\xi_2$; (III) $\xi_2 > -1$; (IV) $\xi_1 > -2$; (V) $3\xi_1 + 4\xi_2 > -1$. La suma de (I) y (III) da $2 > \xi_1$ (VI). La suma de (II) y (IV) da $\xi_2 < 1{,}5$ (VII). A partir de (III), (IV), (VI), y (VII), tenemos $-2 < \xi_1 < 2$ y $-1 < \xi_2 < 1.5$, que puede utilizarse para ayudar a establecer límite al número de mol.

**6.44** (*a*) Para los cálculos a 0,1 bar que se muestran en la Figura 6.10, calcule $\xi_{eq}$ para las reacciones (1) y (2) de (6.47). (*b*) Suponga que en lugar de las reacciones (1) y (2), describimos el sistema mediante la reacción (1) y la reacción $CO_2 + H_2 \rightleftarrows CO + H_2O$, que es la resta de la reacción (1) menos la (2). ¿Cuánto vale $\xi_{eq}$ de la reacción (1) con esta elección?

**(a)** CO se obtiene sólo en la reacción 1 y $CO_2$ sólo en la reacción 2. Por lo tanto, podemos utilizar los cambios en las cantidades de CO y $CO_2$ para encontrar el grado de reacción. CO oscila entre una cantidad inicial de 2 mol a 3,3236 mol en condiciones de equilibrio y tiene un coeficiente estequiométrico de 1. Por lo tanto, $\xi_1 = 1{,}3236$. $CO_2$ varía desde 1 mol a 0,6758 mol, así que $\xi_2 = -0{,}3242$ mol.

**(b)** Ahora $CH_4$ es la única especie que se encuentra en la reacción 1. $CH_4$ tiene un coeficiente estequiométrico de −1 y varía de 1 mol a 0,00061 mol, por lo tanto $\xi_1 = 0{,}99939$ mol, que es muy diferente a (*a*).

**6.45** (*a*) Para el aire hasta 4000 K, es necesario considerar las reacciones $N_2 \rightleftarrows 2N$, $O_2 \rightleftarrows 2O$, y $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$. Suponga que alguien sugiere que habría que incluir también las reacciones $N + O \rightleftarrows NO$ y $N + O_2 \rightleftarrows NO + O$. Demuestre que cada una de estas reacciones puede escribirse como combinación de las tres primeras, por lo que no es necesario incluir estas dos reacciones. (*b*) Los valores de $\Delta_f G^\circ_{4000}$ en las tablas NIST–JANAF para el N(*g*), O(*g*) y NO(*g*) son 210,695; −13,270; y 40,132 kJ/mol, respectivamente. Utilice una hoja de cálculo (o Mathcad, Maple V o Mathematica) para calcular la composición del aire seco a 4000 K y 1 bar. Considere la composición inicial como 0,78 mol de $N_2$, 0,21 mol de $O_2$ y 0,01 mol de Ar. Desprecie la ionización del NO. (*c*) Modifique la presión desde 0,001 hasta 1000 bar y represente los resultados.

**(a)** (1) $N_2 \rightleftarrows 2N$; (2) $O \rightleftarrows 2O$; (3) $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$. La reacción $N + O \rightleftarrows NO$ es $-\frac{1}{2}(1) - \frac{1}{2}(2) + \frac{1}{2}(3)$. La reacción $N + O_2 \rightleftarrows NO + O$ es $-\frac{1}{2}(1) + \frac{1}{2}(2) + \frac{1}{2}(3)$.

**(b)** Compare sus resultados con las fracciones molares a 4000 K en la Figura 6.5.

## Sección 6.6 Desplazamientos en los equilibrios químicos entre gases ideales

**6.46** Para la reacción entre gases ideales $PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$, establezca si el equilibrio se va a desplazar hacia la derecha, hacia la izquierda o no se desplazará ante cada uno de los siguientes cambios, realizados sobre un sistema en equilibrio a 25 C. Puede utilizar los datos del Apéndice. (*a*) Se disminuye $T$ a $P$ constante. (*b*) Se disminuye $V$ a $T$ constante. (*c*) Se elimina parte del $PCl_5$ a $T$ y $V$ constantes. (*d*) Se añade He(*g*) a $T$ y $V$ constantes. (*e*) Se añade He(*g*) a $T$ y $P$ constantes.

**(a)** $d \ln K_p / dT = \Delta H^\circ / RT^2$. Los datos del Apéndice dan $\Delta H^\circ = 87{,}9$ kJ/mol > 0, así que $K_p$ disminuye a medida que $T$ disminuye y el equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

**(b)** Cuando $V$ disminuye a $T$ constante, la presión aumenta y el equilibrio se desplaza hacia el lado con menos mol de gas, i.e., se desplaza hacia la izquierda.

**(c)** Al eliminar parte de $P_{PCl_5}$, para restablecer el equilibrio, la reacción debe desplazarse hacia la izquierda.

**(d)** Añadir He a $T$ y $V$ constantes no afecta a las presiones parciales de $PCl_5$, $PCl_3$, o $Cl_2$, y no se produce ningún desplazamiento.

**(e)** Para mantener $P$ constante cuando se añade He(g), ha de aumentarse $V$. Ya que $P_i = n_i RT/V$, este aumento del volumen disminuirá cada presión parcial $P_i$ en el mismo porcentaje. Ya que la reacción tiene más mol de productos que de reactivos, el numerador del cociente $Q_P$ de la reacción disminuirá más que el denominador. Por lo tanto, el equilibrio se desplazará hacia la derecha para igualar de nuevo $Q_P$ y $K_P$.

**6.47** Suponga que se aumenta la temperatura, a volumen constante, de una mezcla de gases ideales en equilibrio químico. ¿En qué condiciones se desplaza el equilibrio hacia la derecha? (*Sugerencia*: Utilice el resultado de un problema anterior en este mismo capítulo).

Partiendo del Problema 6.19, $d \ln K_c/dT = \Delta U^\circ/RT^2$; si $\Delta U^\circ$ es positivo, entonces $K_c$ aumenta a medida que $T$ aumenta. Ya que $c_i = n_i/V$ y $V$ se mantienen fijos, el número $n_i$ de mol sufre cambios proporcionales a los cambios en las concentraciones, y el equilibrio se desplaza hacia la derecha si $\Delta U^\circ > 0$.

**6.48** (*a*) Demuestre que

$$\left(\frac{\partial \ln Q_x}{\partial n_j}\right)_{n_{i\neq j}} = \frac{1}{Q_x}\left(\frac{\partial Q_x}{\partial n_j}\right)_{n_{i\neq j}} = \frac{\nu_j - x_j \Delta n/\text{mol}}{n_j}$$

donde $Q_x \equiv \prod_i (x_i)^{\nu_i}$. (*b*) Utilice el resultado del apartado (*a*) para demostrar que la adición de una pequeña cantidad de reactivo $j$ a una mezcla de gases ideales en equilibrio químico, a $T$ y $P$ constantes, desplazará el equilibrio hacia la producción de más $j$, siempre que se cumplan simultáneamente las dos condiciones siguientes: (1) La especie $j$ aparece en el lado de la reacción en el que la suma de coeficientes estequiométricos es mayor; (2) la fracción molar $x_j$ en el equilibrio es mayor que $\nu_j/(\Delta n/\text{mol})$. (*c*) Para la reacción $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$, ¿en qué condiciones la adición de $N_2$ a $T$ y $P$ constantes desplaza el equilibrio para producir más $N_2$? Responda a la misma pregunta para el $H_2$ y el $NH_3$. Suponga comportamiento ideal.

**(a)** $\ln Q_x = \ln [\prod_i (x_i)^{\nu_i}] = \Sigma_i \ln (x_i)^{\nu_i} = \Sigma_i \nu_i \ln x_i = \Sigma_i \nu_i \ln (n_i/n_{tot}) = \Sigma_i \nu_i \ln n_i - (\Sigma_i \nu_i) \ln (n_1 + n_2 + \cdots)$. Tenemos $\partial \ln Q_x/\partial n_j = \nu_j/n_j - \Delta n/(n_1 + n_2 + \cdots)\ \text{mol} = (\nu_j - x_j \Delta n/\text{mol})/n_j$.

**(b)** Caso I: supongamos que la sustancia $j$ es un reactivo. Entonces $\nu_j$ es negativo. Para conseguir un desplazamiento hacia la izquierda, queremos $\partial Q_x/\partial n_j > 0$, para que al añadir $j$, $Q_x > K_x$. Por lo tanto queremos $\nu_j - x_j \Delta n/\text{mol} > 0$ y $\nu_j > x_j \Delta n/\text{mol}$. Ya que $\nu_j$ es negativo, $\Delta n$ debe ser negativo. La división de la desigualdad por la cantidad negativa $\Delta n$ invierte su dirección para dar $\nu_j/(\Delta n/\text{mol}) < x_j$. El hecho de que $\Delta n$ sea negativo significa que los mol totales de los reactivos superan los mol totales de los productos, según la condición (1). Caso II: supongamos que la sustancia $j$ es un producto. Entonces $\nu_j$ es positivo. Queremos $\partial Q_x/\partial n_j < 0$, así que al añadir $j$, haremos que $Q_x$

$< K_x$ y se desplazará el equilibrio hacia la derecha. Por lo tanto queremos $\nu_j - x_j\Delta n/\text{mol} < 0$ o $\nu_j < x_j\Delta n/\text{mol}$. $\nu_j$ es positivo, así que $\Delta n$ debe ser positivo y dividiendo por $\Delta n$ da $x_j > \nu_j/(\Delta n/\text{mol})$. El hecho de que $\Delta n$ sea positivo significa que los mol totales de los productos superarn los mol totales de reactivos.

**(c)** El lado izquierdo de la reacción tiene la mayor suma de los coeficientes, así que la adición de $NH_3$ a $T$ y $P$ constantes nunca producirá más $NH_3$. Para $N_2$, la condición (2) es $x_{N_2} > (-1)/(-2) = \frac{1}{2}$, así que para $x_{N_2} > 0{,}5$, añadir $N_2$ a $T$ y $P$ constantes produce más $N_2$. Para $H_2$, la condición (2) es $x_{H_2} > (-3)/(-2) = 1{,}5$; que nunca puede lograrse.

**6.49** Para la síntesis de amoniaco en fase gaseosa: (*a*) Suponga que un sistema con tres mol de $N_2$, 1 mol de $H_2$ y 1 mol de $NH_3$ está en equilibrio. Si se añaden 0,1 mol de $N_2$ a $T$ y $P$ constantes, calcule $n(N_2)$ y $x(N_2)$ en la nueva posición de equilibrio. (Puede utilizar el Solver de una hoja de cálculo). (*b*) Suponga que el sistema está en equilibrio con 2 mol de $N_2$, 4 mol de $H_2$ y 4 mol de $NH_3$. Si se añaden 10 mol de $N_2$ a $T$ y $P$ constantes, calcule $n(N_2)$ y $x(N_2)$ en la nueva posición de equilibrio.

**(a)** $K_x = (1/5)^2/(3/5)(1/5)^3 = 8{,}333$. Si $x$ es el grado que necesita la reacción para alcanzar la nueva posición de equilibrio, los valores del nuevo equilibrio son $n(N_2) = 3{,}1 - x$, $n(H_2) = 1 - 3x$, $n(NH_3) = 1 + 2x$ y

$$8{,}333 = \frac{[(1+2x)/(5{,}1-2x)]^2}{[(3{,}1-x)/(5{,}1-2x)][(1-3x)/(5{,}1-2x)]^3}$$

La condición de que el número de mol ha de ser positivos da $-0{,}5 < x < 0{,}333$. Usando el Solver da $x = -0{,}0005438$, así que $n(N_2) = 3{,}1005438$, $n_{tot} = 5{,}1010876$, $x(N_2) = 0{,}607820$.

**(b)** $K_x = (0,4)^2/(0,2)(0,4)^3 = 12{,}5$. Si $x$ es el grado que necesita la reacción para alcanzar la nueva posición de equilibrio, los valores del nuevo equilibrio son $n(N_2) = 14 - x$, $n(H_2) = 4 - 3x$, $n(NH_3) = 4 + 2x$ y $12{,}5 = \dfrac{[(4+2x)/(20-2x)]^2}{[(12-x)/(20-2x)][(4-3x)/(20-2x)]^3}$. La condición de que el número de mol sea positivo da $-2 < x < 1{,}333$. El uso del Solver da $x = 0{,}12608$, así que $n(N_2) = 11{,}8739$, $n_{tot} = 19{,}7478$, $x(N_2) = 0{,}6013$.

## Problemas Generales

**6.50** La síntesis del amoniaco a partir de $N_2$ y $H_2$ es una reacción exotérmica. Por tanto, el rendimiento en la producción de amoniaco disminuye al aumentar $T$. Explique por qué se suele realizar la síntesis del amoniaco a partir de sus elementos (proceso Haber) a la temperatura considerable de 800 K en lugar de a una temperatura inferior. (Haber desarrolló la utilización del $Cl_2$ como gas venenoso durante la primera guerra mundial. Su esposa, también química, intentó disuadirle para que abandonara este trabajo, pero no lo consiguió. Entonces se suicidó).

La velocidad de reacción a temperaturas más bajas es demasiado lenta como para que la reacción resulte económicamente rentable.

**6.51** Para la reacción en fase gaseosa

$$I_2 + \text{ciclopenteno} \rightleftharpoons \text{ciclopentadieno} + 2HI$$

se midieron valores de $K_p^\circ$ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 450 y 700 K, y se ajustaron por medio de la expresión $\log K_p^\circ = 7{,}55 - (4{,}83\times10^3)(\mathrm{K}/T)$. Calcule $\Delta G^\circ$, $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$ y $\Delta C_p^\circ$ para esta reacción a 500 K. Suponga comportamiento de gas ideal.

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p^\circ = -2{,}303RT \log K_p^\circ = -2{,}303(8{,}314\ \mathrm{J/mol\text{-}K})(500\ \mathrm{K})[7{,}55 - (4830\ \mathrm{K})/(500\ \mathrm{K})] = 20{,}2\ \mathrm{kJ/mol}$. $d \ln K_p^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$. $\Delta H^\circ = RT^2\, d \ln K_p^\circ/dT = 2{,}303\, RT^2\, d \log K_p^\circ/dT = 2{,}303\, RT^2(4830\ \mathrm{K})/T^2 = 2{,}303(8{,}314\ \mathrm{J/mol\text{-}K})(4830\ \mathrm{K}) = 92{,}5\ \mathrm{kJ/mol}$. $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T = (72{,}3\ \mathrm{kJ/mol})/(500\ \mathrm{K}) = 144.6\ \mathrm{J/mol\text{-}K}$. $C_p = (\partial H/\partial T)_p$. $\Delta C_p = (\partial\, \Delta H^\circ/\partial T)_p = 0$.

**6.52** Cierta reacción de disociación entre gases ideales A ⇆ 2B tiene $\Delta G^\circ_{1000} = 4000\ \mathrm{J\ mol^{-1}}$, por lo que $K_p^\circ = 0{,}6$ a 1000 K. Si se introduce A puro en un recipiente a 1000 K y 1 bar, en el que se mantienen constantes $T$ y $P$, el gas A se disociará parcialmente, obteniéndose algo de gas B. El razonamiento que algunos presentan es el siguiente: "la segunda ley de la termodinámica nos dice que un proceso con $\Delta G > 0$ en un sistema cerrado, a $T$ y $P$ constantes, está prohibido [Ecuación (4.16)]. La variación de energía libre de Gibbs estándar en la reacción A ⇆ 2B es positiva. Por tanto, la disociación de A para dar B, a $P$ y $T$ constantes, da lugar a un aumento de $G$, y está prohibida. Entonces, si el gas A se mantiene a 1000 K y 1 bar no se disociará para dar B". Señale dónde está la falsedad de este razonamiento.

$\Delta G^\circ$ se refiere a un cambio desde reactivos puros separados, cada uno en su estado estándar, hasta productos puros separados, cada uno en su estado estándar. $\Delta G$ no es el cambio de $G$ que ocurre en la actual mezcla de reacción. El sistema de reacción no contiene sustancias en sus estados estándar.

**6.53** Una mezcla de reacción entre gases ideales se encuentra en un baño a temperatura constante. Señale si cada unos de los siguientes factores modifica el valor de $K_P$. (*a*) La adición de un reactivo. (*b*) La adición de un gas inerte. (*c*) El cambio en la presión, para una reacción con $\Delta n \neq 0$. (*d*) El cambio de la temperatura del baño.

$K_p^\circ$ es una función de $T$ solamente. Por lo tanto sólo (d) cambiará $K_p$.

**6.54** Suponga que tenemos una mezcla de gases ideales, que reaccionan de acuerdo al esquema A + B ⇆ C + 2D. La mezcla se mantiene a $T$ constante, y a una presión (total) constante de 1 bar. Supongamos que reacciona 1 mol de A. (*a*) ¿Son iguales $\Delta H$ por mol de reacción observado y $\Delta H^\circ$ de la reacción? (*b*) ¿Son iguales $\Delta S$ por mol de reacción observado y $\Delta S^\circ$? (*c*) ¿Son iguales $\Delta G$ por mol de reacción observado y $\Delta G^\circ$?

**(a)** $\Delta H = \Sigma_i \nu_i H_{m,i}^\circ$. Las entalpías de gases ideales dependen de $T$ solamente y no se ven afectadas por los cambios de presión o por la mezcla con otros gases ideales; así que el $\Delta H$ observado por mol de reacción iguala al $\Delta H^\circ$ de la reacción.

**(b)** Las entropías de gases ideales dependen fuertemente de $P$ y los gases de la mezcla de la reacción no están a presiones parciales de 1 bar. Por lo tanto, las entropías de la mezcla no igualan a las entropías del estado estándar y $\Delta S$ por mol de reacción difiere sustancialmente de $\Delta S^\circ$.

**(c)** Ya que $\Delta S_m \neq \Delta S^\circ$, entonces $\Delta G_m \neq \Delta G^\circ$.

**6.55** Suponga que la presión estándar se hubiera escogido como 1000 torr en lugar de 1 bar. Con esta definición, ¿cuáles serían los valores de $K_p$ y $K_P$ a 25 C para la reacción $N_2O_4(g) \rightleftarrows 2NO_2(g)$? Utilice los datos del Apéndice.

Consideremos los superíndices 750 y 1000 para denotar los estados estándar basados en 750 torr y 1000 torr, respectivamente

$$K_P^{\circ,1000}/K_P^{\circ,750} = [(P_{NO_2}/P^{\circ,1000})^2/(P_{N_2O_4}/P^{\circ,1000})] \div$$
$$[(P_{NO_2}/P^{\circ,750})^2/(P_{N_2O_4}/P^{\circ,750})] = (P^{\circ,1000})^{-1} \div (P^{\circ,750})^{-1} = 750/1000.$$

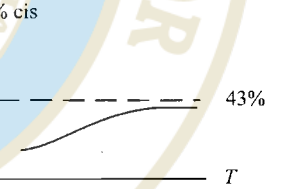
(En los gases da igual qué estado estándar se ha elegido, así que la relación de la presión parcial del equilibrio $P_{NO_2}^2/P_{N_2O_4}$ es independiente de la elección del estado estándar y lo omite). Los datos del Apéndice $\Delta_f G^\circ$ dan $\Delta_f G^{\circ,750} = 4{,}73$ kJ/mol y usando de $\Delta_f = -RT \ln K_P^{\circ,750}$ da $K_P^{\circ,750} = 0{,}14_8$. Entonces $K_P^{\circ,1000} = (750/1000)0{,}14_8 = 0{,}11_1$.

**6.56** Para la reacción *cis*–EtHC=CHPr(*g*) ⇆ *trans*–EtHC=CHPr(*g*) (donde Et representa al $C_2H_5$ y Pr al $CH_3CH_2CH_2$), $\Delta H^\circ_{300} = -0{,}9$ kcal/mol, $\Delta S^\circ_{300} = 0{,}6$ cal/(mol K), y $\Delta C^\circ_{P,300} = 0$. [K.W. Egger, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 504 (1967)]. Suponga que $\Delta C_P = 0$ para toda temperatura mayor que 300 K, de forma que $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ permanecen constantes cuando $T$ aumenta. (*a*) ¿Qué isómero aumenta su cantidad en el equilibrio al aumentar $T$? (*b*) En el límite de $T$ muy alta, ¿qué isómero se encuentra presente en mayor cantidad? (*c*) Explique cualquier contradicción aparente entre las respuestas de los apartados (*a*) y (*b*). (*d*) Para esta reacción, diga si cada una de las propiedades siguientes aumenta o disminuye cuando $T$ aumenta: $\Delta G^\circ$, $K_P^\circ$ y $\Delta G^\circ/T$. (*e*) ¿Es posible que en una misma reacción aumente $\Delta G^\circ$ con $T$ cuando al mismo tiempo también $K_P^\circ$ aumenta con T?

**(a)** Como $\Delta H^\circ < 0$, la relación $d \ln K_P^\circ/dT = \Delta H^\circ/RT^2$ muestra que $K_P^\circ$ disminuye cuando $T$ aumenta; por lo tanto el valor del equilibrio del isómero cis aumenta según $T$ aumenta.

**(b)** Tenemos $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \approx -T\Delta S^\circ$ en el límite de $T$ muy alta. Como $\Delta S^\circ > 0$, tenemos $\Delta G^\circ < 0$ a $T$ muy alta y $K_P^\circ > 1$ a $T$ alta. Por lo tanto en el límite de $T$ muy alta tenemos más isómero trans que isómero cis.

**(c)** Incluso aunque el porcentaje de isómero cis aumenta continuamente según aumenta $T$, aún es posible tener más trans que cis a $T$ muy alta. En el gráfico de la derecha, el porcentaje de cis aumenta continuamente con $T$ pero siempre permanece por debajo de su límite asintótico $T = \infty$ del 43%.




**(d)** $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, donde $\Delta S^\circ$ y $\Delta H^\circ$ son constantes. En esta ecuación, el coeficiente $-\Delta S^\circ$ de $T$ es negativo, así que $\Delta G^\circ$ disminuye a medida que $T$ aumenta. Tal y como se apuntó en (a), $K_P^\circ$ disminuye según $T$ aumenta. Tenemos $\Delta G^\circ/T = -R \ln K_P^\circ$, y como $K_P^\circ$ disminuye según $T$ aumenta, $\Delta G^\circ/T$ aumenta según $T$ aumenta, que es el comportamiento opuesto al que muestra $\Delta G^\circ$. (Si esto parece confuso, recuerde que $\Delta G^\circ$ es negativo).

**(e)** Si. Para la reacción contraria, trans → cis, los resultados de (d) muestran que $\Delta G^\circ$ y $K_P^\circ$ aumentan según $T$ aumenta. (El comportamiento de $K_P^\circ$ no viene determinado por $\Delta G^\circ$, sino por $\Delta G^\circ/T$).

**6.57** Sean una serie de puntos $(x_i, y_i)$, con $i = 1, \ldots, n$, para los cuales queremos calcular la pendiente $m$ y la ordenada en el origen $b$ de la recta $y = mx + b$ que mejor ajusta los datos. Suponemos que (1) no existe error significativo en los valores de las abcisas $x_i$; (2) las medidas de las ordenadas $y_i$ tienen todas aproximadamente la misma precisión; (3) los errores en los valores de $y_i$ se encuentran distribuidos aleatoriamente de acuerdo a una ley de

distribución normal. Con estas suposiciones, se puede demostrar que los mejores valores de $m$ y $b$ se calculan minimizando la suma de los cuadrados de las desviaciones existentes entre los valores experimentales $y_i$ y los valores calculados de $y$. Demuestre que la minimización de $\sum_i (y_i - mx_i - b)^2$ (haciendo que las derivadas parciales $\partial/\partial m$ y $\partial/\partial b$ del sumatorio sean iguales a cero) conduce a las expresiones $mD = n\sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i$ y $bD = \sum_i x_i^2 \sum_i y_i - \sum_i x_i \sum_i x_i y_i$, donde $n \equiv n\sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2$. La condición (1) suele cumplirse en química física porque las abcisas $x_i$ son magnitudes como la inversa de la temperatura o el tiempo, y estas cantidades se miden fácilmente de forma precisa. Sin embargo, la condición (2) no suele cumplirse porque los valores de $y_i$ corresponden a magnitudes como $\ln K_P$, y son los valores de $K_P$ los que se han medido y los que tienen la misma precisión. Por eso, no ponga una fe exagerada en las magnitudes calculadas por ajuste de mínimos cuadrados.

$0 = (\partial/\partial m)\sum_i (y_i - mx_i - b)^2 = \sum_i 2(-x_i)(y_i - mx_i - b) = -2\sum_i x_i y_i + 2m\sum_i x_i^2 + 2b\sum_i x_i$;
$[\, b = (\sum_i x_i y_i - m\sum_i x_i^2)/\sum_i x_i \,]$ $0 = (\partial/\partial b)\sum_i (y_i - mx_i - b)^2 = -\sum_i (y_i - mx_i - b) =$
$-\sum_i y_i + m\sum_i x_i + nb$, ya que $\sum_{i=1}^{n} b = nb$; por lo tanto $[\, b = (\sum_i y_i - m\sum_i x_i)/n \,]$.
Igualando las dos ecuaciones entre corchetes para $b$ y resolviendo la ecuación resultante para $m$, encontramos $m = (n\sum_i x_i y_i - \sum_i x_i \sum_i y_i)/[n\sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2]$.
Sustituyendo esta expresion por $m$ en $b = (\sum_i y_i - m\sum_i x_i)/n$ y utilizando un denominador común para los términos de la derecha, obtenemos la ecuación dada en el texto.

**6.58** Considere la reacción entre gases ideales $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$, que se lleva a cabo a $T$ y $P$ constantes, con $T = 500$ K y $P = 4$ bares, y con composición inicial $n_{N_2} = 1$ mol, $n_{H_2} = 3$ mol, $n_{NH_3} = 0$. (*a*) Exprese las fracciones molares en función del avance de la reacción $\xi$. (*b*) Utilice las frases en cursiva al final de la Sección 6.1 y la Ecuación (6.4) de $\mu_i$ para expresar $G$ y $H$ de la mezcla de reacción en función de los $\mu_i^\circ$, $\xi$, $P$, $T$ y las $H_{m,i}^\circ$. (*c*) Los valores de $G_{m,i}^\circ = \mu_i^\circ$ (Sección 5.8) a 500 K son –97,46 kJ/mol para el $N_2$, –66,99 kJ/mol para el $H_2$ y –144,37 kJ/mol para el $NH_3$. Los valores de $H_{m,i}^\circ$ (Sección 5.4) a 500 K son 5,91 kJ/mol para el $N_2$, 5,88 kJ/mol para el $H_2$ y –38,09 kJ/mol para el $NH_3$. Calcule $G$ y $H$ para la mezcla de reacción cuando $\xi$ vale 0; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0. A continuación, utilice $G = H - TS$ para calcular $TS$. Compare sus resultados con la Figura 6.8. El apartado (*c*) es mucho más divertido si se hace en un ordenador o en una calculadora programable.

**(a)** $n_i - n_{i,0} = \Delta n_i = \nu_i \xi$, entonces $n_{i,\text{final}} = n_{i,0} + \nu_i \xi$. $n_{N_2} = 1$ mol $- \xi$, $n_{H_2} = 3$ mol $- 3\xi$, $n_{NH_3} = 2\xi$.

**(b)** $G = \sum_i n_i G_{m,i}^\circ(T, P_i) = \sum_i n_i \mu_i^\circ(T, P_i) = \sum_i n_i [\mu_i^\circ(T) + RT \ln(P_i/P^\circ)]$, donde la suma se extiende sobre $N_2$, $H_2$, y $NH_3$, los valores de $n_i$ se dan en (a), y los de $P_i$ son: $P_{H_2} = [(3 \text{ mol} - 3\xi)/(4 \text{ mol} - 2\xi)]P$, $P_{NH_3} = [2\xi/(4 \text{ mol} - 2\xi)]P$, $P_{N_2} = (n_{N_2}/n_{\text{tot}})P = [(1 \text{ mol} - \xi)/(4 \text{ mol} - 2\xi)]P$. $H = \sum_i n_i H_{m,i}^\circ(T, P_i)$. Como $H$ de un gas ideal es independiente de $P$, $H_{m,i}^\circ = H_{m,i}$ y $H = \sum_i n_i H_{m,i,T}$, donde los de $n_i$ se dan en (a).

**(c)** Los resultados a $\xi = 0$; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 son: $G$/(kJ/mol) = –284,73; –288,45; –289,06; –289,20; –288,17; –286,07; –277,21; $H$/(kJ/mol) = 23,55; 3,60; –6,37; –16,34; –36,29; –56,23; –76,18; $TS$/(kJ/mol) = 308,28; 292,05; 282,69; 272,86; 251,88; 228.83; 201,03.

```
10 HN = 5,91                          38 PN = ((1-X)/(4-2*X))*P
12 HH = 5,88                          40 PH = ((3-3*X)/(4-2*X))*P
14 HA = -38,09                        42 PA = (2*X/(4-2*X))*P
16 G1 = -97,46                        44 IF PA = 0 THEN PA = 1E-7
18 G2 = -66.99                        46 IF PN = 0 THEN PN = 1E-7
```

```
20 G3 = -144,37
22 T = 500
24 R = 8,314E-3
26 P0 = 1
28 P = 4
30 FOR X = 0 TO 1 STEP 0,1
32 NN = 1 - X
34 NH = 3 - 3*X
36 NA = 2*X
48 IF PH = 0 THEN PH = 1E-7
50 GN = G1 + R*T*LOG(PN/P0)
52 GH = G2 + R*T*LOG(PH/P0)
54 GA = G3 + R*T*LOG(PA/P0)
56 G = NN*GN + NH*GH + NA*GA
58 H = NN*HN + NH*HH + NA*HA
60 TS = H - G
62 PRINT "XI=";X;"G=";G;
   " H=;H;"TS=";TS
64 NEXT X
66 END
```

**6.59** Proponga un ejemplo concreto de una reacción entre gases ideales para la cual (*a*) la posición del equilibrio es independiente de la presión; (*b*) la posición de equilibrio es independiente de la temperatura.

**(a)** Cualquier reacción con $\Delta n = 0$; e.g., $H_2(g) + Cl_2(g) \rightleftarrows 2HCl(g)$.

**(b)** A partir de (6.36), tener $K_p$ independiente de $T$ implica que $\Delta H^\circ = 0$. Dos especies especulares tienen la misma energía, así que $\Delta H^\circ$ es cero para *d*–CHFClBr($g$) $\rightleftarrows$ *l*–CHFClBr($g$). [Realmente, por la no–conservación de paridad, dos mol con simetría especular tienen una diferencia de energía *extremadamente* minúscula, y no detectable experimentalmente].

**6.60** (*a*) Proponga un ejemplo concreto de una mezcla de reacción en fase gaseosa en la cual la fracción molar de uno de los reactivos aumenta cuando la reacción avanza ligeramente hacia la derecha. Si no se le ocurre ningún ejemplo, vea el apartado (*b*) de este problema. (*b*) Para una mezcla reactiva que sólo contiene gases que participan en la reacción, utilice $x_i = n_i/n_{tot}$ y $dn_i = \nu_i\, d\xi$ [Ecuación (4.97)] para demostrar que un cambio infinitesimal $dx_i$ en la fracción molar del gas $i$ debido a un cambio $d\xi$ en el avance de la reacción viene dado por $dx_i = n_{tot}^{-1}[\nu_i - x_i(\Delta n/\text{mol})]d\xi$.

**(a)** El sistema discutido casi al final de la Sección 6.6. con $n_{N_2} = 3{,}00$ mol, $n_{H_2} = 1{,}00$ mol, $n_{NH_3} = 1{,}00$ mol tiene $x_{N_2} = 3{,}00/5{,}00 = 0{,}600$. Si la reacción $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ se desplaza ligeramente hacia la derecha con un consumo de 0,100 mol de $N_2$, los nuevos valores son $n_{N_2} = 2{,}90$ mol, $n_{H_2} = 0{,}70$ mol, $n_{NH_3} = 1{,}20$ mol, y $x_{N_2} = 2{,}90/4{,}80 = 0{,}604$. Por lo tanto $x_{N_2}$ ha aumentado incluso aunque $n_{N_2}$ ha disminuido.

**(b)** $x_i = n_i/n_{tot}$; $dx_i = dn_i/n_{tot} - (n_i/n_{tot}^2)\, dn_{tot}$. Tenemos $dn_i = \nu_i\, d\xi$ y $dn_{tot} = d\sum_i n_i = \sum_i dn_i = \sum_i \nu_i\, d\xi = (\sum_j \nu_j)\, d\xi = (\Delta n/\text{mol})\, d\xi$. Así que $dx_i = (\nu_i/n_{tot})\, d\xi - (x_i/n_{tot})(\Delta n/\text{mol})\, d\xi = n_{tot}^{-1}[\nu_i - x_i(\Delta n/\text{mol})]\, d\xi$.

**6.61** Rodolfo afirma que la ecuación $d \ln K_p = \Delta H / RT^2$ demuestra que el signo de $\Delta H$ determina si $K_p$ aumenta o disminuye cuando $T$ aumenta. Mimí afirma que las ecuaciones $\Delta G = -RT \ln K_p$ y $d\Delta G/dT = -\Delta S$ demuestran que el signo de $\Delta S$ determina si $K_p$ aumenta o disminuye cuando $T$ aumenta. ¿Quién tiene razón? ¿Qué error cometió la persona equivocada?

Rodolfo tiene razón. Las ecuaciones citadas por Mimí muestran que $(d/dT)(RT \ln K_p^\circ) = \Delta S^\circ$, así que $\Delta S^\circ$ determina si $T \ln K_p^\circ$ aumenta o disminuye según $T$ aumenta, pero el signo de $(d/dT)(T \ln K_p^\circ)$ puede diferir del signo de $(d/dT)(\ln K_p^\circ)$.

**6.62** ¿Cuál de las siguientes magnitudes no puede ser nunca negativa? (*a*) $\Delta_r G$ ; (*b*) $K_p$ ; (*c*) $\Delta_f G$ ; (*d*) $\xi_{eq}$.

La (*b*).

**6.63** ¿Verdadero o falso? (*a*) Si $\Delta G > 0$, es imposible que aparezca ni rastro de productos, cuando la reacción se lleva a cabo a $T$ y $P$ constantes en un sistema cerrado capaz de realizar únicamente trabajo $P$–$V$. (*b*) En un sistema cerrado con trabajo $P$–$V$ únicamente, $G$ siempre alcanza un mínimo en el equilibrio. (*c*) Si aumenta la presión parcial $P_i$ en una mezcla de gases ideales que se mantiene a $T$ constante, entonces aumenta $\mu_i$ en la mezcla. (*d*) La adición de un gas reactivo a una mezcla de reacción entre gases ideales desplaza siempre el equilibrio en el sentido en que se consuma parte del gas añadido. (*e*) En un sistema cerrado, $S$ alcanza siempre un máximo en el equilibrio. (*f*) Es posible que la entropía de un sistema cerrado descienda apreciablemente en un proceso irreversible. (*g*) $\Pi_{i=1}^{\nu''} c a_i = c^{\nu''} \Pi_{i=1}^{\nu''} a_i$. (*h*) La posición del equilibrio en una reacción entre gases ideales es siempre independiente de la presión. (*i*) $\Delta G$ es función de la presión para una reacción entre gases ideales. (*j*) $\Delta G$ es función de la temperatura para una reacción entre gases ideales. (*k*) Para una reacción entre gases ideales con $\Delta n \neq 0$, el cambio en la definición de la presión del estado estándar de 1 atm a 1 bar cambió el valor de $K_p$ pero no cambió el valor de $K_p$. (*l*) Para una reacción entre gases ideales a la temperatura $T$, $\Delta_r S = \Delta_r H / T$. (*m*) El potencial químico $\mu_i$ de una sustancia $i$ en una fase es función de $T$, $P$ y $x_i$, pero siempre es independiente de las fracciones molares $x_{j \neq i}$. (*n*) El potencial químico $\mu_i$ del componente $i$ en una mezcla de gases ideales es función de $T$, $P$ y $x_i$, pero siempre es independiente de las fracciones molares $x_{j \neq i}$.

**(a)** Falso.

**(b)** Falso; $G$ sólo se minimiza si se mantiene el sistema a $T$ y $P$ constantes.

**(c)** Verdadero; ver Ecuación (6.4).

**(d)** Falso; ver Sección 6.6.

**(e)** Falso; ver Figura 6.8.

**(f)** Verdadero; ver Figura 6.8.

**(g)** Verdadero.

**(h)** Falso; sólo es verdadero si $\Delta n = 0$.

**(i)** Falso.

**(j)** Verdadero.

**(k)** Verdadero; partiendo de (6.13) y (6.19), $K_p$ depende de $P$ pero $K_p$ no.

**(l)** Falso.

**(m)** Falso.

**(n)** Verdadero.

Recordatorio: Utilice el manual de soluciones como un incentivo para trabajar los problemas, no como una forma de evitar trabajarlos.

# EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

# 7

## Sección 7.1 La regla de las fases

**7.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) Como las tres fases posibles son sólido, líquido y gas, el número máximo posible para el número de fases $F$ en la regla de las fases es 3. (*b*) El número de grados de libertad $L$ es el número de variables necesarias para especificar el estado termodinámico de un sistema.

**(a)** F; **(b)** F.

**7.2** Para cada uno de los siguientes sistemas en equilibrio, calcule el número de grados de libertad $L$ y elija de forma razonable sus variables intensivas independientes. (Prescinda de considerar la ionización del agua). (*a*) Una disolución acuosa de sacarosa. (*b*) Una disolución acuosa de sacarosa y ribosa. (*c*) Sacarosa sólida y una disolución acuosa de sacarosa y ribosa. (*d*) Sacarosa sólida, ribosa sólida, y una disolución acuosa de sacarosa y ribosa. (*e*) Agua líquida y vapor de agua. (*f*) Una disolución acuosa de sacarosa y vapor de agua. (*g*) Sacarosa sólida, una disolución acuosa de sacarosa, y vapor de agua. (*h*) Agua líquida, benceno líquido (estos dos líquidos son esencialmente inmiscibles) y una mezcla de los vapores de ambos líquidos.

**(a)** $c = 2$ (agua y sacarosa), $p = 1$, $r = 0$, $a = 0$; $f = c - p + 2 - r - a = 3$. Los grados de libertad son $T$, $P$, y la fracción molar de sacarosa.

**(b)** $c = 3$, $p = 1$, $r = 0$, $a = 0$, $f = 4$. Los grados de libertad son $T$, $P$, $x_{\text{sacarosa}}$, $x_{\text{ribosa}}$.

**(c)** $c = 3$ (sacarosa, ribosa, agua), $p = 2$ (disolución, sacarosa sólida); $f = 3 - 2 + 2 - 0 - 0 = 3$ ($T$, $P$, $x_{\text{ribosa}}$). Nótese que se ha fijado $x_{\text{sacarosa}}$ en la disolución saturada con sacarosa.

**(d)** $c = 3$ (agua, sacarosa y ribosa), $p = 3$ (disolución, sacarosa sólida y ribosa sólida); $f = 3 - 3 + 2 - 0 - 0 = 2$ ($T$ y $P$).

**(e)** $c = 1$ (agua), $p = 2$; $f = 1 - 2 + 2 - 0 - 0 = 1$. El grado de libertad puede ser considerado $T$ o $P$. (Una vez fijada $T$, $P$ se fija a la presión de vapor del agua).

**(f)** $c = 2$ (agua y sacarosa), $p = 2$; $f = 2 - 2 + 2 - 0 - 0 = 2$ [$T$ y $x_{\text{sacarosa}}$ (ó $P$ y $x_{\text{sacarosa}}$)].

**(g)** $c = 2$, $p = 3$; $f = 2 - 3 + 2 - 0 - 0 = 1$ ($T$ o $P$).

**(h)** $c = 2$, $p = 3$; $f = 2 - 3 + 2 = 1$ ($T$ o $P$).

**7.3** (*a*) Si un sistema tiene $c_{ind}$ componentes independientes, ¿cuál es el número máximo de fases que pueden coexistir en el equilibrio? (*b*) En el libro *Regular Solutions*, de J. H. Hildebrand y R. L. Scott (Prentice–Hall, 1962), hay una fotografía de un sistema con 10 fases líquidas en equilibrio. ¿Qué se puede decir sobre el número de componentes independientes de este sistema?

**(a)** $f = c_{ind} - p + 2$ y $p = c_{ind} + 2 - f$. El $f$ más pequeño posible es cero, por tanto $p_{max} = c_{ind} + 2$.

**(b)** Si $p = 10$, entonces $c_{ind}$ debe ser al menos 8.

**7.4** (*a*) Para una disolución acuosa de $H_3PO_4$, escriba las condiciones de equilibrio químico y la condición de electroneutralidad. ¿Cuánto vale $L$? (*b*) Para una disolución acuosa de KBr y NaCl, escriba las relaciones estequiométricas entre las fracciones molares de los iones. ¿Proporciona la condición de electroneutralidad una relación independiente? ¿Cuánto vale $L$?

**(a)** $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$, $H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-$, $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$, $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$.
Las condiciones de equilibrio son: $\mu_{H_2O} = \mu_{H^+} + \mu_{OH^-}$, $\mu_{H_3PO_4} = \mu_{H^+} + \mu_{H_2PO_4^-}$, $\mu_{H_2PO_4^-} = \mu_{H^+} + \mu_{HPO_4^{2-}}$, $\mu_{HPO_4^{2-}} = \mu_{H^+} + \mu_{PO_4^{3-}}$.
La condición de neutralidad eléctrica es $x_{H^+} = x_{OH^-} + x_{H_2PO_4^-} + 2x_{HPO_4^{2-}} + 3x_{PO_4^{3-}}$. Hay 7 especies ($H_2O$, $H^+$, $OH^-$, $H_3PO_4$, $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$, $PO_4^{3-}$) y la Ecuación (7.10) da $c_{ind} = 7 - 4 - 1 = 2$. De ahí que $f = 2 - 1 + 2 = 3$.

**(b)** $x_{K^+} = x_{Br^-}$ y $x_{Na^+} = x_{Cl^-}$ (suponiendo que ningún sólido precipita fuera de la disolución). Despreciaremos la ionización del agua. (Su inclusión no provocaría ningún cambio en $f$). La relación de neutralidad eléctrica es $x_{K^+} + x_{Na^+} = x_{Br^-} + x_{Cl^-}$ y no es una condición adicional porque se deduce de las ecuaciones precedentes. Las especies son $K^+$, $Br^-$, $Na^+$, $Cl^-$, y $H_2O$. La Ecuación (7.10) da $c_{ind} = 5 - 0 - 2 = 3$. Por lo tanto, $f = 3 - 1 + 2 = 4$.

**7.5** Calcule $L$ para los sistemas siguientes y haga una elección razonable de las variables intensivas independientes: (*a*) una mezcla gaseosa de $N_2$, $H_2$ y $NH_3$ sin catalizadores presentes (por lo que la velocidad de reacción es cero); (*b*) una mezcla gaseosa de $N_2$, $H_2$ y $NH_3$ con un catalizador, de forma que se establezca el equilibrio químico; (*c*) el sistema de (*b*), con la condición adicional de que todo el $N_2$ y el $H_2$ provienen de la disociación del $NH_3$; (*d*) una mezcla gaseosa de $N_2$ y $N$ en equilibrio químico, con la condición de que todo el N proviene de la disociación del $N_2$; (*e*) un sistema formado al calentar $CaCO_3(s)$ puro para descomponerlo parcialmente en $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ y donde, además, parte de los sólidos $CaCO_3$ y CaO ha sublimado (no se añade desde el exterior nada de CaO o de $CO_2$).

**(a)** $c_{ind} = 3 - 0 - 0 = 3$ y $f = 3 - 1 + 2 = 4$. Una elección razonable es $T$, $P$, y dos de las fracciones molares.

**(b)** $2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_2$, así que $\mu_{N_2} + 3\mu_{H_2} = 2\mu_{NH_3}$ y $r = 1$. Por tanto $c_{ind} = 3 - 1 - 0 = 2$ y $f = 2 - 1 + 2 = 3$. $T$, $P$, y una fracción molar (las otras dos fracciones molares están determinadas por la condición de equilibrio de reacción y $\sum_i x_i = 1$).

**(c)** $2\mu_{NH_3} = \mu_{N_2} + 3\mu_{H_2}$ y $x_{H_2} = 3x_{N_2}$ (ya que todo el $N_2$ y el $H_2$ provienen de la disociación de $NH_3$). Por tanto $c_{ind} = 3 - 1 - 1 = 1$ y $f = 1 - 1 + 2 = 2$. [En (b) y (c), no se tuvo en cuenta al catalizador para el resultado $c$. Si el catalizador se considerase como una especie cuya cantidad pudiera variar, entonces $c$ y $c_{ind}$ aumentarían en 1. Si el catalizador fuera sólido, entonces $p$ aumentaría en 1 y $f$ quedaría igual; si el catalizador estuviera en la fase gaseosa, entonces $f$ aumentaría en 1.] $T$ y $P$.

**(d)** Tenemos $r = 1$. Las fracciones molares satisfacen $x_{N_2} + x_N = 1$ y la condición de que todo N proviene de $N_2$ no proporciona una relación adicional entre las fracciones molares. $f = c - p + 2 - r - a = 2 - 1 + 2 - 1 - 0 = 2$. $T$ y $P$.

**(e)** Tenemos la reacción de equilibrio $CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$ y los equilibrios de fases $CaCO_3(s) \rightleftarrows CaCO_3(g)$ y $CaO(s) \rightleftarrows CaO(g)$. Hay una condición de equilibrio. Se han tenido en cuenta las condiciones de equilibrio de fases al derivar la regla de las fases; ver Ecuaciones (7.3)–(7.6). No hay relación entre las fracciones molares. Hay tres especies ($CaCO_3$, CaO, $CO_2$) y $c_{ind} = 3 - 1 - 0 = 2$. De ahí que $f = 2 - 3 + 2 = 1$. $T$.

**7.6** En el ejemplo del HCN(*ac*) de la Sección. 7.1 se consideró que la relación de electroneutralidad era $n_{H^+} = n_{OH^-} + n_{CN^-}$. Demuestre que esta ecuación se puede considerar como una relación estequiométrica.

Tenemos las siguientes reacciones (1) $HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-$ y (2) $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$. $n_{1,H^+}$ y $n_{2,H^+}$ indican los moles de H que provienen de las reacciones 1 y 2, respectivamente.
La estequiometría da $n_{1,H^+} = n_{CN^-}$ y $n_{2,H^+} = n_{OH^-}$, por tanto $n_{CN^-} + n_{OH^-} = n_{1,H^+} + n_{2,H^+} = n_{H^+}$.

**7.7** En un sistema de NaCl(*s*) y NaCl(*ac*) en equilibrio, calcule $L$ si se considera que el sólido está compuesto sólo por la especie NaCl y que el soluto presente en la disolución: (*a*) se considera compuesto de NaCl (*ac*); (*b*) se considera compuesto de $Na^+$(*ac*) y $Cl^-$(*ac*).

**(a)** $c = 2$ ($H_2O$ y NaCl), $p = 2$, $f = 2 - 2 + 2 - 0 - 0 = 2$ ($T$ y $P$).

**(b)** $c = 4$ ($H_2O$, NaCl, $Na^+$, $Cl^-$), $p = 2$; $r = 1$, ya que tenemos el equilibrio $NaCl(s) \rightleftarrows Na^+(ac) + Cl^-(ac)$; $a = 1$, ya que tenemos la condición de la neutralidad eléctrica $x_{Na^+(ac)} = x_{Cl^-(ac)}$.
Por lo tanto, $f = 4 - 2 + 2 - 1 - 1 = 2$.

**7.8** (*a*) Calcule $c_{ind}$ y $L$ para el agua líquida pura si consideramos que las especies químicas presentes son $H_2O$, $H^+$, $OH^-$ y los dímeros con enlace de hidrógeno $(H_2O)_2$, que se forman en la reacción de asociación $2H_2O \rightleftarrows (H_2O)_2$; (*b*) ¿Qué pasa con los valores $c_{ind}$ y $L$ si también se añaden a la lista de especies los trímeros con enlace de hidrógeno $(H_2O)_3$?

**(a)** $c = 4$, $p = 1$, $r = 2$ [$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ y $2H_2O \rightleftarrows (H_2O)_2$], y $a = 1$ ($x_{H^+} = x_{OH^-}$); $f = c - p + 2 - r - a = 4 - 1 + 2 - 2 - 1 = 2$ ($T$ y $P$). $c_{ind} = c - r - a = 1$.

**(b)** $c = 5$, $p = 1$, $r = 3$ [la reacción en (a) y $H_2O + (H_2O)_2 \rightleftarrows (H_2O)_3$], $a = 1$; $f = 2$, $c_{ind} = 1$.

**7.9** Calcule la relación entre $L$, $c_{ind}$ y $F$ si (*a*) todas las fases del sistema se encuentran separadas por paredes rígidas, permeables y conductoras térmicas; (*b*) todas las fases del sistema se encuentran separadas por paredes móviles, impermeables y conductoras térmicas.

**(a)** Aquí se han eliminado las condiciones en equilibrio $P^\alpha = P^\beta = P^\gamma = \cdots$. En lugar de indicar la presión 1, debemos especificar las presiones $p$ (donde $p$ es el número de fases). Esto aumenta $f$ en $p - 1$, luego $f = c_{ind} - p + 2 + p - 1 = c_{ind} + 1$.

**(b)** Aquí se han eliminado las condiciones de equilibrio en las Ecuaciones (7.3) a (7.6). Hay $c(p - 1)$ condiciones, por tanto $f$ se incrementa en $c(p - 1)$ y $f = c - p + 2 - r - a + cp - c = cp - p + 2 - r - a = c_{ind} - p + 2 + cp - c$.

## Sección 7.2 Equilibrio de fases para sistemas de un componente

**7.10** ¿Verdadero o falso? (*a*) El punto de ebullición normal es la temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a 1 atm. (*b*) En el punto crítico de una sustancia pura, las densidades del líquido y el vapor son iguales. (*c*) El valor de $L$ más pequeño posible de acuerdo a la regla de las fases es 1. (*d*) El punto de ebullición normal del agua pura es 100 °C exactamente. (*e*) La entalpía de vaporización de un líquido se anula en el punto crítico. (*f*) $L = 1$ a lo largo de una línea del diagrama de fases de un componente puro. (*g*) En el punto triple sólido–líquido–gas de un sistema con un solo componente, $L = 0$. (*h*) El $CO_2$ no tiene punto de ebullición normal. (*i*) El hielo funde por encima de 0,00 °C si la presión es 100 torr.

**(a)** V; **(b)** V; **(c)** F; **(d)** F; **(e)** V; **(f)** V; **(g)** V; **(h)** V; **(i)** V.

**7.11** Para cada una de las siguientes condiciones, indique qué fase (sólido, líquido ó gas) del $H_2O$ tiene menor potencial químico: (*a*) 25 °C y 1 atm; (*b*) 25 °C y 0,1 torr; (*c*) 0 °C y 500 atm; (*d*) 100 °C y 10 atm; (*e*) 100 °C y 0,1 atm.

**(a)** Líquido; **(b)** gas; **(c)** líquido; **(d)** líquido; **(e)** gas.

**7.12** En el diagrama de fases del $H_2O$ de la Figura 7.1*a*, establezca el número de grados de libertad (*a*) a lo largo de la línea AC; (*b*) en la región del líquido; (*c*) en el punto triple A.

**(a)** $c = 1, p = 2; f = 1 - 2 + 2 - 0 - 0 = 1$, como en el Problema 7.2 e.

**(b)** $c = 1, p = 1; f = 2$.

**(c)** $c = 1, p = 3; f = 1 - 3 + 2 - 0 - 0 = 0$

**7.13** La presión de vapor del agua a 25°C es 23,76 torr. (*a*) Si se introducen 0,360 g de $H_2O$ en un recipiente vacío de $V = 10,0$ L a 25°C, establezca qué fase ó fases se encuentran presentes en el equilibrio y la masa de $H_2O$ en cada fase. (*b*) Lo mismo que en (*a*), sólo que con $V = 20,0$ L. Indique cualquier aproximación que realice.

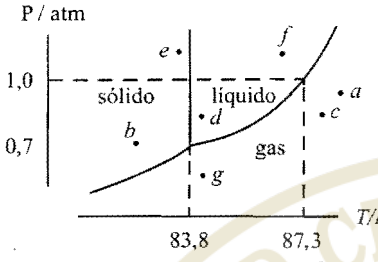
**(a)** Considere el vapor como un gas ideal. El volumen del líquido es despreciable, en comparación con el volumen del contenedor. Si se alcanza la presión de vapor en el equilibrio antes de que todo el líquido se evapore, entonces el gas estará a 23,76 torr, y

$$n_{gas} = \frac{PV}{RT} = \frac{(23,76/760)\text{ atm}\,(10000\text{ cm}^3)}{(82,06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298,15\text{ K})} = 0,01278\text{ mol},$$

$m_{gas} = (0,01278\text{ mol})(18,015\text{ g/mol}) = 0,230\text{ g}$ Tenemos 0,230 g de vapor y 0,130 g de líquido.

**(b)** Si $V = 20000\text{ cm}^3$, obtendríamos 0,460 g de vapor si se alcanzase la presión de vapor de equilibrio de 23,76 torr antes de que todo el líquido se evaporase. Sin embargo, inicialmente tenemos sólo 0,360 g de agua, por lo que todo el líquido se evapora para dar un sistema con vapor únicamente.

**7.14** Los puntos de fusión normal y de ebullición normal del Ar son 83,8 y 87,3 K; su punto triple se encuentra a 83,8 K y 0.7 atm, y los valores de su temperatura y presión críticas son 151 K y 48 atm. Establezca si el Ar es un sólido, un líquido o un gas en cada una de las condiciones siguientes: (*a*) 0,9 atm y 90 K; (*b*) 0,7 atm y 80 K; (*c*) 0,8 atm y 88 K; (d) 0,8 atm y 84 K; (*e*) 1,2 atm y 83,5 K; (*f*) 1,2 atm y 86 K; (g) 0,5 atm y 84 K.




**(a)** Gas; **(b)** sólido; **(c)** gas; **(d)** líquido; **(e)** sólido; **(f)** líquido; **(g)** gas.

**7.15** La Figura 3.7 muestra un camino reversible isobárico desde el agua líquida a −10°C y 1 atm hasta el hielo a −10°C y 1 atm. Utilice la Figura 7.1 como ayuda para diseñar un camino reversible isotérmico entre estos dos estados.

Se aumenta la presión de manera isotérmica y reversible a la presión a la que el hielo se funde a −10°C. Después se congela el agua a $T$ y $P$ constantes de forma reversible. Finalmente, se reduce la presión sobre el hielo a 1 atm reversible e isotérmicamente.

**7.16** En cada uno de los pares siguientes, establezca qué sustancia tiene mayor $\Delta_{vap}H_m$ en su punto de ebullición normal: (*a*) Ne ó Ar; (*b*) $H_2O$ ó $H_2S$; (*c*) $C_2H_6$ ó $C_3H_8$.

**(a)** Ar, que es mayor y por lo tanto tiene atracciones intermoleculares más fuertes.

**(b)** $H_2O$, debido a los enlaces de hidrógeno. **(c)** $C_3H_8$, que es más grande.

**7.17** El punto de ebullición normal del $CS_2$ es 319,4 K. Estime los valores de $\Delta_{vap}H_m$ y $\Delta_{vap}S_m$ del $CS_2$ a la temperatura de ebullición normal utilizando (*a*) la regla de Trouton; (*b*) la regla de Trouton-Hildebrand-Everett.

**(a)** $\Delta_{vap}S_m \approx 21$ cal/mol-K $= 87$ J/mol-K $\approx \Delta_{vap}H_m/(319{,}4$ K), y $\Delta_{vap}H_m \approx 6{,}7$ kcal/mol $= 28$ kJ/mol.

**(b)** $\Delta_{vap}S_m \approx 4{,}5R + R \ln 319{,}4 = 20{,}4$ cal/mol-K $= 85{,}4$ J/mol-K $\approx \Delta_{vap}H_m/(319{,}4$ K) y $\Delta_{vap}H_m \approx$ 6,52 kcal/mol = 27,3 kJ/mol.

**7.18** Utilice la relación entre entropía y desorden para explicar por qué el valor de $\Delta_{vap}S_m$ en el punto de ebullición normal para un líquido con enlaces de hidrógeno es mayor que el valor de la regla de Trouton-Hildebrand-Everett.

Los enlaces de hidrógeno aumentan el grado de orden en el líquido y por tanto, $S$ del líquido disminuye. De esto se deduce que $\Delta S$ para la transición líquido→ gas aumenta.

**7.19** Dados los siguientes puntos de ebullición normales: 81,7 K para el CO, 614 K para el antraceno, 1691 K para el $MgCl_2$ y 2846 K para el Cu, (*a*) estime $\Delta_{vap}H_{m,pen}$ para cada una de estas sustancias de forma tan precisa como pueda; (*b*) utilice las fuentes de datos bibliográficas mencionadas al final del capítulo para localizar los valores experimentales de $\Delta_{vap}H_{m,pen}$ y calcule los porcentajes de error en sus estimaciones.

**(a)** La regla de T–H–E es $\Delta_{vap}H_{m,pen,CO}/(81{,}7\text{ K}) = (8{,}314\text{ J/mol-K})(4{,}5 + \ln 81{,}7) = 74{,}0$ J/mol-K y $\Delta_{vap}H_{m,pen,CO} = 6{,}05$ kJ/mol. Del mismo modo, tenemos 55,7 kJ/mol para el antraceno, 168 kJ/mol para el $MgCl_2$, y 295 kJ/mol para el Cu.

**(b)** Los valores experimentales en kJ/mol (consultar Barin y Knacke, Reed y col., y AIP Handbook) son: CO—6,04, antraceno—56,5, $MgCl_2$—156, y Cu—304.

**7.20** Considere el siguiente proceso reversible e isotérmico en dos pasos: vaporización de un mol del líquido $i$ a $T_{pen,i}$ y 1 atm, para dar 1 mol de $i$ gaseoso con volumen molar $V_{m,i}$; modificación del volumen del gas $i$ desde $V_{m,i}$ hasta un cierto volumen molar $V_m^+$. Demuestre que si se supone que $\Delta S_m$ en el proceso de dos pasos tiene el mismo valor para cualquier líquido, se obtiene la regla de Trouton-Hildebrand-Everett $\Delta_{vap}S_{m,pen} = a + R\ln(T_{pen}/\text{K})$, donde $a$ es una constante.

Considerando el vapor ideal y utilizando (3.29) tenemos $\Delta S_m =$ const. $= \Delta S_{m,1} + \Delta S_{m,2} = \Delta_{vap}S_{m,pen} + R\ln(V_m^+/V_{m,i}) = \Delta_{vap}S_{m,pen} + R\ln V_m^+ - R\ln(RT_{pen}/1\text{ atm}) = \Delta_{vap}S_{m,pen} - R\ln(T_{pen}/\text{K}) + R\ln V_m^+ - R\ln(R\text{ K}/1\text{ atm}) =$ constante, entonces $\Delta_{vap}S_{m,pen} = R\ln(T_{pen}/\text{K}) +$ constante $+ R\ln V_m^+ - R\ln(R\text{ K}/1\text{ atm}) = R\ln(T_{pen}/\text{K}) +$ constante, que es la regla de T–H–E.

## Sección 7.3 Ecuación de Clapeyron

**7.21** ¿Verdadero o falso? (*a*) Para un cambio de fase reversible a $T$ y $P$ constantes, $\Delta S = \Delta H/T$. (*b*) No se debería aplicar la relación $d\ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ a las transiciones sólido–líquido. (*c*) No se debería aplicar la relación $d\ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ a las transiciones sólido–vapor. (*d*) No se debería aplicar la relación $d\ln P/dT \approx \Delta H_m/RT^2$ cerca del punto crítico. (*e*) $\int_{T_1}^{T_2}(1/T)\,dT = \ln(T_2 - T_1)$. (*f*) $\int_{T_1}^{T_2}(1/T)\,dT = (\ln T_2)/(\ln T_1)$.

**(a)** V; **(b)** V; **(c)** F; **(d)** V; **(e)** F; **(f)** F.

**7.22** El punto de ebullición normal del éter dietílico (o simplemente "éter") es 34,5°C, y su $\Delta_{vap}H_{m,pen}$ vale 6,38 kcal/mol. Calcule la presión de vapor del éter a 25,0°C. Indique cualquier aproximación realizada.

Considerando el vapor ideal, despreciando $V_{m,liq}$ en $V_{m,gas} - V_{m,liq}$, y despreciando la dependencia en $T$ de $\Delta_{vap}H_m$, utilizamos la ecuación integrada de Clausius-Clapeyron (7.21). Si el estado 1 es el punto de ebullición normal 34,5 °C y el estado 2 es 25,0 °C, entonces $\ln(P_2/760\text{ torr}) = -[(6380\text{ cal/mol})/(1{,}987\text{ cal/mol-K})][(298{,}1\text{ K})^{-1} - (307{,}6_5\text{ K})^{-1}] = -0{,}332_5 = \ln(P_2/\text{torr}) - \ln 760$ y $\ln(P_2/\text{torr}) = 6{,}301$; $P_2/\text{torr} = 545$; $P_2 = 545$ torr.

**7.23** Utilice la ecuación de Clapeyron y los datos del Problema 2.48 para calcular la presión a la que se congela el agua a (*a*) –1,00 °C; (*b*) –10,00 °C. (*c*) Los valores experimentales de estas presiones son 131 atm y 1090 atm. Explique por qué el valor que ha calculado en el apartado (*b*) tiene un error tan grande.

**(a)** La integración de $dP/dT = \Delta H/(T\Delta V)$ da $P_2 - P_1 = (\Delta H/\Delta V)\ln(T_2/T_1)$ si $\Delta H$ y $\Delta V$ se consideran constantes. Del Problema 2.48, para un gramo $\Delta H = 79{,}7$ cal y $\Delta V = (1{,}000)^{-1}\text{ cm}^3 - (0{,}917)^{-1}\text{ cm}^3 = -0{,}091\text{ cm}^3$. Tenemos $P_2 = 1\text{ atm} + \dfrac{79{,}7\text{ cal}}{-0{,}091\text{ cm}^3}\dfrac{82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm}}{1{,}987\text{ cal}}\ln\dfrac{272{,}15\text{ K}}{273{,}15\text{ K}} = 134$ atm

Si $\Delta S$ y $\Delta V$ se consideran constantes, entonces $P_2 - P_1 = (\Delta H/T_1 \Delta V)(T_2 - T_1)$;

$$P_2 = 1 \text{ atm} + \frac{79{,}7 \text{ cal}}{(273{,}15 \text{ K})(-0{,}091 \text{ cm}^3)} \frac{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}}{1{,}987 \text{ cal}} (-1{,}00 \text{ K}) = 133 \text{ atm}$$

**(b)** Si reemplazamos 272,15 K por 263,15 K, obtenemos $P_2 = 1350$ atm si $\Delta H$ y $\Delta V$ se consideran constantes o 1325 atm si $\Delta S$ y $\Delta V$ se consideran constantes.

**(c)** $\Delta H$ y $\Delta V$ varían mucho para este gran $\Delta P$.

**7.24** El calor de fusión del Hg en su punto de fusión normal, –38,9 °C, vale 2,82 cal/g. Las densidades del Hg(*s*) y del Hg(*l*) a –38,9 °C y 1 atm son 14,193 y 13,690 g/cm³, respectivamente. Calcule el punto de fusión del Hg a (*a*) 100 atm; (*b*) 500 atm.

Utilice la Ecuación (7.24). Para 1 g, $\Delta_{fus}V = (1\text{g})/(13{,}690 \text{ g/cm}^3) - (1 \text{ g})/(14{,}193 \text{ g/cm}^3) = 0{,}00259 \text{ cm}^3$.

**(a)** $$(T_2 - T_1) = (234{,}25 \text{ K}) \frac{0{,}00259 \text{ cm}^3}{2{,}82 \text{ cal}} 99 \text{ atm} \frac{1{,}987 \text{ cal}}{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}} = 0{,}52 \text{ K},$$

$T_2 = 234{,}2_5 \text{ K} + 0{,}52 \text{ K}_c = 234{,}7_7 \text{ K} = -38{,}4 \text{ °C}$.

**(b)** Reemplazando 99 atm por 499 atm en la anterior ecuación, obtenemos $\Delta T = 2{,}60$ K y $T_2 = 236{,}8_5 \text{ K} = -36{,}3$ °C.

**7.25** (*a*) Repita el ejemplo del etanol de la Sección 7.3 utilizando el valor medio de $\Delta_{vap}H_m$ con los correspondientes a 25 °C y 78,3 °C, en lugar del valor a 78,3 °C. Compare el resultado con la presión de vapor experimental a 25 °C. (*b*) Los volúmenes molares reales del vapor de etanol en los intervalos de presión y temperatura de este ejemplo son menores que los predichos por $PV_m = RT$. La inclusión de la condición de no idealidad para el vapor ¿mejorará o empeorará la concordancia del resultado de (*a*) con la presión de vapor experimental a 25 °C?

**(a)** $\Delta_{vap}H_{m,promedio} = 40{,}7$ kJ/mol y $\ln(760 \text{ torr}/P_1) \approx -[(40700 \text{ J/mol})/8{,}314 \text{ J/mol–K}][1/(351{,}5 \text{ K}) - 1/(298{,}2 \text{ K})] = 2{,}49$. Tenemos $P_1 = 63$ torr, que se aproxima bastante al valor real de 59 torr.

**(b)** $dP/dT = \Delta H/(T \Delta V) \approx \Delta H/TV_{gas}$. El $V_{gas}$ real es menor que el $V_{gas,ideal}$, así que el $dP/dT$ real es mayor que el $dP/dT$ utilizado en el problema (a). Por tanto, el cambio calculado en $P$ permitiendo la condición de no idealidad será mayor y la presión de vapor calculada a 25 °C será menor que 63 torr, aproximándolo al valor real de 59 torr.

**7.26** Se determinó la entalpía media de sublimación del $C_{60}(s)$ (buckminsterfulereno) en el intervalo entre 600 y 800 K, permitiendo que el vapor en equilibrio con el sólido a temperatura constante entrara en un espectrómetro de masas, y midiendo la intensidad integrada $I$ de los picos del $C_{60}$. Se encontró que la representación de $\ln(IT/\text{K})$ frente a $T^{-1}$ tiene una pendiente media de $-2{,}18 \times 10^4$ K [C. K. Mathews y col., *J. Phys. Chem.*, **96**, 3566 (1992)]. Se puede demostrar que la presión de vapor del sólido es proporcional a $IT$ (véase el Problema 15.34). Calcule $\Delta_{sub}H_m$ para el $C_{60}(s)$ en este intervalo de temperatura.

Puesto que $IT$ = constante × $P$, tenemos $\ln(IT/\text{K}) = \ln \text{const} + \ln P$. La pendiente de la curva $\ln(IT/\text{K})$ frente a $T^{-1}$ es igual a la pendiente de una curva $\ln P$ en función de $1/T$, que es igual a $-\Delta_{sub}H_m/R$, de acuerdo con la ecuación de Clausius-Clapeyron.

$$-2{,}18 \times 10^4 \text{ K} = -\Delta_{sub}H_m/(8{,}314 \text{ J/mol-K}) \text{ y } \Delta_{sub}H_m = 181 \text{ kJ/mol}.$$

**7.27** La presión de vapor del agua a 25°C es 23,76 torr. Calcule el valor medio de $\Delta H_m$ para la vaporización del agua en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 100°C.

La Ecuación (7.21) da $\ln\dfrac{760 \text{ torr}}{23{,}76 \text{ torr}} = -\dfrac{\Delta H_m}{1{,}987 \text{ cal/mol-K}}\left(\dfrac{1}{373{,}15 \text{ K}} - \dfrac{1}{298{,}15 \text{ K}}\right)$,

$\Delta H_m = 10{,}2$ kcal/mol = 42,7 kJ/mol.

**7.28** $\Delta H$ vale 539,4 cal/g en la vaporización del agua a la temperatura de ebullición normal. (*a*) Muchas bacterias pueden sobrevivir a 100°C formando esporas. La mayoría de las esporas bacterianas mueren a 120°C. Por eso, los autoclaves que se utilizan para esterilizar los instrumentos médicos y de laboratorio están presurizados para elevar el punto de ebullición del agua hasta 120°C. ¿A qué presión hierve el agua a 120°C? (*b*) ¿Cuál es el punto de ebullición del agua en la cima del Monte Pike (4301 m), donde la presión atmosférica es de unos 446 torr?

$\Delta H_m = (539{,}4 \text{ cal/g})(18{,}015 \text{ g/mol}) = 9717$ cal/mol.

**(a)** La Ecuación (7.21) es $\ln\dfrac{P}{760 \text{ torr}} = -\dfrac{9717 \text{ cal/mol}}{1{,}987 \text{ cal/mol-K}}\left(\dfrac{1}{393{,}15 \text{ K}} - \dfrac{1}{373{,}15 \text{ K}}\right)$,

$\ln(P/760 \text{ torr}) = 0{,}667$, $P/760$ torr $= 1{,}950$, $P = 1480$ torr.

**(b)** $\ln\dfrac{446 \text{ torr}}{760 \text{ torr}} = -\dfrac{9717 \text{ cal/mol}}{1{,}987 \text{ cal/mol-K}}\left(\dfrac{1}{T} - \dfrac{1}{373{,}15 \text{ K}}\right)$, $1/T = 2{,}789 \times 10^{-3}$ K$^{-1}$, $T = 358{,}6$ K $= 85{,}4$°C.

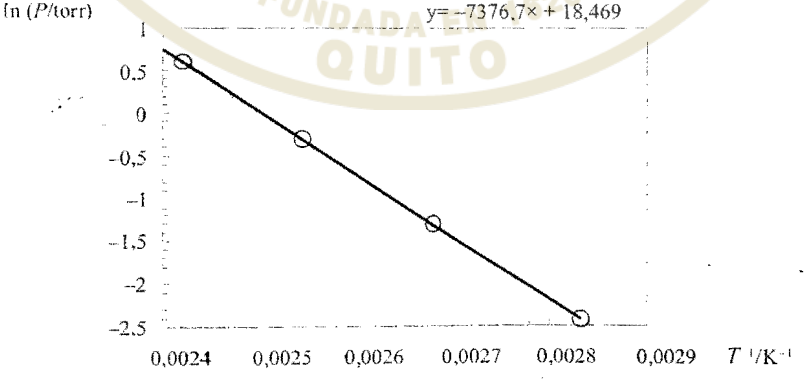
**7.29** Algunos valores de la presión de vapor del Hg líquido son:

| $t$ | 80,0°C | 100,0°C | 120,0°C | 140,0°C |
|---|---|---|---|---|
| $P$/torr | 0,08880 | 0,2729 | 0,7457 | 1,845 |

(*a*) Calcule el valor promedio de $\Delta H_m$ de vaporización en este intervalo de temperatura, a partir de la representación de ln $P$ frente a $1/T$. (*b*) Calcule la presión de vapor a 160°C. (*c*) Estime el punto de ebullición normal del Hg. (*d*) Repita el apartado (*b*) utilizando el Solver de la hoja de cálculo para minimizar las sumas de los cuadrados de las desviaciones existentes entre los valores calculados y observados de $P$.

**(a)** La representación de $\ln(P/\text{torr})$ frente a $1/T$ tiene una pendiente de $-\Delta H_m/R$.

| $\ln(P/\text{torr})$ | −2,4214 | −1,2986 | −0,2934 | 0,6125 | |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^4/T$ | 28,317 | 26,799 | 25,436 | 24,204 | K$^{-1}$ |



La representación es lineal con una pendiente $[0,76-(-2,50)]/(0,00240-0,00284_2)\text{K}^{-1} = -7380\text{ K} = -\Delta H_m/(1,987\text{ cal/mol-K})$ y $\Delta H_m = 14,6_6$ kcal/mol = 61,3 kJ/mol.

**(b)** La Ecuación (7.21) da $\ln\dfrac{P}{1,845\text{ torr}} = -\dfrac{61300\text{ J/mol}}{8,3145\text{ J/mol-K}}\left(\dfrac{1}{433,15\text{ K}} - \dfrac{1}{413,15\text{ K}}\right)$,

$\ln(P/1,845\text{ torr}) = 0,8240$, $P = 4,206$ torr (De forma alternativa, se puede extrapolar el gráfico).

**(c)** La Ecuación (7.21) da

$$\ln\frac{760\text{ torr}}{1,845\text{ torr}} = -\frac{14600\text{ cal/mol}}{1,987\text{ cal/mol-K}}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{413,15\text{ K}}\right), T = 623\text{ K} = 350\,^{\circ}\text{C}$$

(El verdadero punto de ebullición normal es 356,6 °C. El error viene de que $\Delta H_m$ no es constante en el intervalo de temperatura 140 a 350 °C).

**(d)** Utilizando una hoja de cálculo como en la Figura 7.8, observamos que el análisis de la regresión de $\ln P$ frente a $1/T$ da la ordenada en el origen, $b = 18,4706$ y la pendiente $-7377,53$ (correspondiente a $\Delta_{vap}H_m = 61,3_4$ kJ/mol), y estos valores dan la suma de cuadrados de los residuos de $P$ experimental frente al $P$ calculado de $7 \times 10^{-6}$. Cuando se utiliza el Solver para minimizar esta suma, obtenemos 18,4326 y $-7362,4$ para la ordenada en el origen y la pendiente, reduciendo la suma a $6 \times 10^{-7}$. Esto da $\Delta_{vap}H_m = 61,2_1$ kJ/mol. Cuando se utiliza este valor en (b), obtenemos $P = 4,200$ torr.

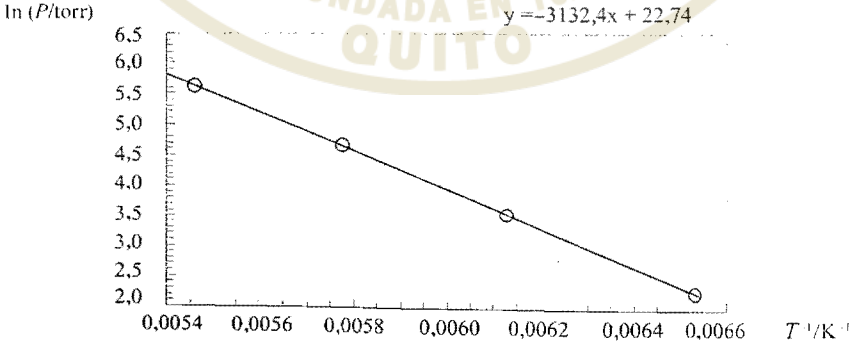
**7.30** Algunos valores de la presión de vapor del $CO_2$ sólido son:

| $t$ | −120,0 °C | −110,0 °C | −100,0 °C | −90,0 °C |
|---|---|---|---|---|
| $P$/torr | 9,81 | 34,63 | 104,81 | 279,5 |

(*a*) Calcule el valor promedio de $\Delta H_m$ de sublimación en este intervalo de temperatura. (*b*) Calcule la presión de vapor a −75 °C.

**(a)** Una representación de $\ln(P/\text{torr})$ frente a $1/T$ tiene una pendiente $-\Delta H_m/R$.

| $\ln(P/\text{torr})$ | 2,283 | $3,544_7$ | 4,6521 | 5,6330 | |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^3/T$ | 6,5295 | 6,1293 | 5,7753 | 5,4600 | $\text{K}^{-1}$ |



La representación es lineal con una pendiente $(5.82 - 2{,}08)/(0{,}00540 - 0{,}00660)\text{K}^{-1} = -3120\text{ K} = -\Delta H_m/(8{,}3145\text{ J/mol–K})$ y $\Delta H_m = 25{,}9\text{ kJ/mol} = 6{,}20\text{ kcal/mol}$.

**(b)** La Ecuación (7.21) da $\ln(P/279{,}5\text{ torr}) = -[(25900\text{ J/mol})/(8{,}314\text{ J/mol-K})][(198\text{ K})^{-1} - (183\text{ K})^{-1}]$ y $P = 1015$ torr.

**7.31** Utilice la regla de Trouton para demostrar que el cambio $\Delta T$ que se produce en el punto de ebullición normal $T_{pen}$ como consecuencia de un cambio pequeño $\Delta P$ en la presión es aproximadamente $\Delta T \approx T_{pen}\Delta P/(10\frac{1}{2}\text{ atm})$.

La regla de Trouton es $\Delta H_m/T \approx 10{,}5\,R$. En el punto de ebullición normal, $\Delta V_m = V_{m,gas} - V_{m,liq} \approx V_{m,gas} = RT/P = RT_b/(1\text{ atm})$. Con un ligero cambio en $P$, obtenemos $dP/dT \approx \Delta P/\Delta T$ y la inversa de la Ecuación (7.18) es $\Delta T/\Delta P \approx (\Delta H_m/T)^{-1}\Delta V_m \approx (10{,}5R)^{-1}RT_b/(1\text{ atm}) = T_b/(10\text{ atm})$.

**7.32** (*a*) A 0,01 °C, $\Delta_{vap}H_m$ del $H_2O$ vale 45,06 kJ/mol, mientras que $\Delta_{fus}H_m$ del hielo vale 6,01 kJ/mol. Calcule $\Delta H_m$ para la sublimación del hielo a 0,01 °C. (*b*) Evalúe la pendiente $dP/dT$ para cada una de las tres curvas que convergen en el punto triple del $H_2O$. Vea el Probl. 2.48 si se necesitan datos adicionales. Indique las aproximaciones realizadas.

**(a)** El camino a 0 °C sólido → líquido → gas muestra que $\Delta_{sub}H_m = \Delta_{fus}H_m + \Delta_{vap}H_m = 51{,}07$ kJ/mol. (Los cambios de presión no tienen importancia, ya que $P$ casi no influye en $H$).

**(b)** La ecuación de Clapeyron es $dP/dT = \Delta H_m/(T\,\Delta V_m)$. Para la línea sólido–vapor, $\Delta H_m = \Delta_{sub}H_m$ y $\Delta V_m = V_{m,gas} - V_{m,sól} = RT/P - M_{sól}/\rho_{sól} = (82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(273\text{ K})/[(4{,}585/760)\text{atm}] - (18{,}0\text{ g/mol})/(0{,}92\text{ g/cm}^3) = 3{,}716 \times 10^6\text{ cm}^3\text{/mol} - 20\text{ cm}^3\text{/mol} = 3{,}716 \times 10^6\text{ cm}^3\text{/mol}$, suponiendo que el vapor es ideal. $(dP/dT)_{sól\text{-}gas} = \Delta H_m/(T\,\Delta V_m) = (51070\text{ J/mol})/(273{,}16\text{ K})(3{,}716 \times 10^6\text{ cm}^3\text{/mol}) = (5{,}031 \times 10^{-5}\text{ J/cm}^3\text{–K})(82{,}06\text{ cm}^3\text{–atm}/8{,}3145\text{ J}) = 4{,}966 \times 10^{-4}\text{ atm/K} = 0{,}3774\text{ torr/K}$. Para la línea líquido–vapor, $\Delta H_m = \Delta_{vap}H_m = 45060$ J/mol; $\Delta V_m = 3{,}716 \times 10^6\text{ cm}^3\text{/mol}$; $(dP/dT)_{liq\text{-}vap} = 0{,}3330\text{ torr/K}$. Para la línea sólido–líquido, $\Delta H_m = 6{,}01$ kJ/mol, $\Delta V_m = M/\rho_{liq} - M/\rho_{sól} = (18{,}015\text{ g/mol})(1{,}000\text{ cm}^3\text{/g} - 1{,}0905\text{ cm}^3\text{/g}) = -1{,}630\text{ cm}^3\text{/mol}$, y $dP/dT = -1{,}012 \times 10^5$ torr/K.

**7.33** Con frecuencia, los datos de presión de vapor frente a la temperatura se representan por medio de la *ecuación de Antoine*

$$\ln(P/\text{torr}) = A - B/(T/\text{K} + C)$$

donde $A$, $B$ y $C$ son constantes seleccionadas para ajustar los datos y K = 1 kelvin. La ecuación de Antoine es muy precisa en un intervalo limitado de presiones de vapor, normalmente entre 10 y 1500 torr. Para el $H_2O$ en el intervalo de temperaturas entre 11 °C y 168 °C, las constantes de la ecuación de Antoine son $A = 18{,}3036$, $B = 3816{,}44$, $C = -46{,}13$. (*a*) Utilice la ecuación de Antoine para calcular las presiones de vapor del $H_2O$ a 25 °C y a 150 °C, y compárelas con los valores experimentales: 23,77 torr y 3569 torr. (*b*) Utilice la ecuación de Antoine para calcular $\Delta_{vap}H_m$ del $H_2O$ a 100 °C. Indique las aproximaciones realizadas. (Si quiere resultados más precisos, vea el Problema 8.43).

**(a)** A 25 °C, $\ln(P/\text{torr}) = 18{,}3036 - 3816{,}44/(298{,}15 - 46{,}13) = 3{,}1602$ y $P = 23{,}58$ torr. A 150 °C, la ecuación de Antoine da $\ln(P/\text{torr}) = 8{,}1810$ y $P = 3572$ torr.

**(b)** La ecuación de Clausius-Clapeyron es $d\ln P/dT = \Delta H_m/RT^2$, suponiendo el vapor ideal y despreciando el volumen del líquido. La diferenciación de la ecuación de Antoine da a 100 °C:

$d \ln P/dT = B/(T/\text{K} + C)^2\text{K} = 3816{,}44/(373{,}15 - 46{,}13)^2\text{K} = 0{,}035687/\text{K} = \Delta H_m/RT^2 =$ $\Delta H_m/(8{,}3145\ \text{J/mol-K})(373{,}15\ \text{K})^2$ y $\Delta H_{m,vap} = 41{,}315$ kJ/mol.

**7.34** La presión de vapor del $SO_2(s)$ es 1,00 torr a 177,0 K y 10,0 torr a 195,8 K. La presión de vapor del $SO_2(l)$ es 33,4 torr a 209,6 K y 100,0 torr a 225,3 K. (*a*) Calcule la temperatura y la presión del punto triple del $SO_2$. Indique las aproximaciones realizadas. (*b*) Calcule $\Delta H_m$ de fusión del $SO_2$ en el punto triple.

**(a)** Hacemos las aproximaciones de que los volúmenes del sólido y el líquido son despreciables en comparación con el volumen de vapor, que $\Delta H$ de la vaporización y sublimación son constantes, y que el vapor es ideal. Seguidamente, aplicando las Ecuaciones (7.21) y (7.22) se muestra que ln $P$ varía de forma lineal con $1/T$. Representamos ln $P$ vs. $1/T$ para el sólido y unimos los dos puntos mediante una línea recta; hacemos lo mismo con el líquido. En el punto triple, las presiones de vapor del líquido y del sólido se igualan, por tanto el punto de intersección de las dos líneas da el punto triple ; éste resulta ser $P = 15.$ torr, $T = 200$ K.

**(b)** La ecuación (7.21) da ln (10,0 torr/1,00 torr) = $(\Delta_{sub}H_m/1{,}987\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})(1/177{,}0\ \text{K} - 1/195{,}8\ \text{K})$ y $\Delta_{sub}H_m = 8430$ cal/mol. Del mismo modo, ln (100,0 torr/33,4 torr) = $\Delta_{vap}H_m/1{,}987\ \text{cal mol}^{-1}\ \text{K}^{-1})$ $(1/209{,}6\ \text{K} - 1/225{,}3\ \text{K})$ y $\Delta_{vap}H_m = 6550$ cal/mol. $\Delta_{fus}H_m$/(cal/mol) = 8430 – 6550 = 1880.

**7.35** El punto de fusión normal del Ni es 1452 °C. La presión de vapor del Ni líquido es 0,100 torr a 1606 °C y 1,00 torr a 1805 °C. El calor de fusión molar del Ni es 4,2$_5$ kcal/mol. Haciendo suposiciones razonables, estime la presión de vapor del Ni sólido a 1200 °C.

Al utilizar la ecuación de Clausius-Clapeyron para hallar la presión de vapor del sólido a 1200 °C, necesitamos la entalpía $\Delta_{sub}H$ de sublimación del sólido y saber la presión de vapor del sólido a una temperatura específica $T'$. Consideramos $T'$ como la temperatura en el punto triple $T_{tr}$, ya que las presiones de vapor del líquido y del sólido se igualan en $T_{tr}$. La temperatura en el punto triple difiere sólo ligeramente del punto normal de fusión, por lo tanto tenemos $T_{tr} = 1452$ °C = 1725 K. Utilizamos la Ecuación (7.21) para hallar la presión de vapor del líquido a $T_{tr} = 1725$ K; ésta iguala la presión de vapor sólido a 1725 K. La Ecuación (7.21) da para el equilibrio líquido–vapor: ln $(P_2/P_1) = -\Delta H_m(1/T_2 - 1/T_1)$ y

$$\ln\frac{1{,}00\ \text{torr}}{0{,}100\ \text{torr}} = -\frac{\Delta_{vap}H_m}{1{,}987\ \text{cal/mol-K}}\left(\frac{1}{2078\ \text{K}} - \frac{1}{1879\ \text{K}}\right),$$

que da $\Delta_{vap}H_m = 89{,}79$ kcal/mol.

Al utilizar (7.21) para el líquido entre $T_{tr} = 1725$ K y 1606 °C obtenemos

$$\ln\frac{0{,}100\ \text{torr}}{P_{tr}} = -\frac{89790\ \text{cal/mol}}{1{,}987\ \text{cal/mol-K}}\left(\frac{1}{1879\ \text{K}} - \frac{1}{1725\ \text{K}}\right), \text{que da } P_{tr} = 0{,}0117\ \text{torr}.$$

Los caminos sólido → gas y sólido → líquido → gas en el punto triple dan $\Delta_{sub}H = \Delta_{fus}H + \Delta_{vap}H$.

Por tanto $\Delta_{sub}H = 4{,}2_5$ kcal/mol + 89,79 kcal/mol = 94,0$_4$ kcal/mol. Utilizamos (7.21) para el sólido:

$$\ln\frac{P}{0{,}0117\ \text{torr}} = -\frac{94040\ \text{cal/mol}}{1{,}987\ \text{cal/mol-K}}\left(\frac{1}{1473\ \text{K}} - \frac{1}{1725\ \text{K}}\right), = -4{,}694P = 1{,}1 \times 10^{-4}\ \text{torr}.$$

## Sección 7.4 Transiciones de fase sólido-sólido

**7.36** A 1000 K y 1 bar, el valor de $V_m$ del grafito es 1,97 cm³/mol mayor que el del diamante, y $\Delta_f G_{di} = 6{,}07$ kJ/mol. Calcule la presión del punto a 1000 K sobre la curva del cambio de fase diamante–grafito.

Cuando dos formas están en equilibrio, sus potenciales químicos son iguales. Queremos hacer $G_{m,di} = G_{m,gr}$. Para cada forma, $dG_m = -S_m\,dT + V_m\,dP = V_m\,dP$ a $T$ constante. Los sólidos son casi incompresibles, por tanto despreciamos el cambio de $V_m$ con $P$. Para cada forma, $\Delta G_m = V_m\,\Delta P$ ó $G_m(P_2) = G_m(P_1) + V_m\,\Delta P$, donde $P_1 = 1$ bar. Considerando $G_{m,di}(P_2) = G_{m,gr}(P_2)$, obtenemos $G_{m,di}(P_1) + V_{m,di}\,\Delta P = G_{m,gr}(P_1) + V_{m,gr}\,\Delta P$ y $\Delta P = [G_{m,gr}(P_1) - G_{m,di}(P_1)]/(V_{m,di} - V_{m,gr}) = -\Delta_f G_{di}/(V_{m,di} - V_{m,gr})$, puesto que $P_1 = 1$ bar $= P^\circ$. Si $V_m = M/\rho$, obtenemos $\Delta P = [(-6070\text{ J/mol})/(-1{,}97\text{ cm}^3\text{/mol})](82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm})/(8{,}314\text{ J}) = 30400$ atm y $P_2 = 30400$ atm.

**7.37** La forma estable del estaño a temperatura y presión ambiente es el estaño blanco, que posee una estructura cristalina metálica. Cuando el estaño se usa en la construcción en climas fríos, se puede convertir de forma gradual en la forma alotrópica gris, cuya estructura es no metálica. Utilice los datos del Apéndice para calcular la temperatura por debajo de la cual el estaño gris es la forma estable a 1 bar. Indique cualquier aproximación hecha.

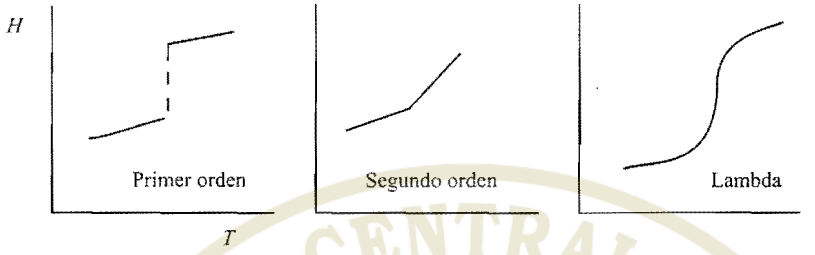
Cuando el estaño gris (g) es más estable que el blanco ($w$), tenemos $\mu_g < \mu_w$ y $G_{m,g} < G_{m,w}$. Tenemos $dG_m = -S_m\,dT + V_m\,dP = -S_m\,dT$ a $P$ constante igual a 1 bar. Los datos del Apéndice muestran que $S_{m,w} > S_{m,g}$, luego $G_{m,w}$ disminuye más rápidamente que $G_{m,g}$ a medida que $T$ aumenta, y $G_{m,w}$ aumenta más rápidamente que $G_{m,g}$ a medida que $T$ disminuye. A temperatura $T_{eq}$ con $G_{m,g} = G_{m,w}$, las dos formas están en equilibrio. Por debajo de $T_{eq}$, tenemos $G_{m,g} < G_{m,w}$ y el estaño gris es más estable. Sean $T_1 = 25^\circ$C, $T_2 = T_{eq}$, y $\Delta T = T_{eq} - 25^\circ$C. Tenemos $\Delta G_{m,g} = G_{m,g}(T_{eq}) - G_{m,g}(25^\circ\text{C})$ y $\Delta G_{m,w} = G_{m,w}(T_{eq}) - G_{m,w}(25\text{ C})$, luego $G_{m,g}(T_{eq}) = G_{m,w}(T_{eq})$ es $G_{m,g}(25^\circ\text{C}) + \Delta G_{m,g} = G_{m,w}(25^\circ) + \Delta G_{m,w}$ ó $\Delta G_{m,g} - \Delta G_{m,w} = G_{m,w}(25\text{ C}) - G_{m,g}(25^\circ\text{C}) = 0 - 0{,}13$ kJ/mol, donde se utilizaron los datos del Apéndice. Puesto que $\Delta G_m = -\int_{T_1}^{T_2} S_m\,dT$ a $P$ constante, tenemos $\Delta G_{m,g} - \Delta G_{m,w} = -\int_{T_1}^{T_2}(S_{m,g} - S_{m,w})\,dT \approx (S_{m,w} - S_{m,g})(T_2 - T_1) = (51{,}55 - 44{,}14)\text{(J/mol-K)}(T_2 - 25^\circ\text{C})$, si despreciamos la dependencia con $T$ de $S_{m,g} - S_{m,w}$. Entonces $-130$ J/mol $\approx (7{,}41\text{ J/mol-K})(T - 25^\circ\text{C})$ y $T_{eq} - 25^\circ\text{C} \approx -17{,}5$ K $= -17{,}5^\circ$C, luego $T_{eq} \approx 7\ \frac{1}{2}^\circ$C.

**7.38** En el Ejemplo 7.7 de la Sección 7.4, encontramos que la presión de la transición grafito–diamante a 25°C es 15100 bar. A 25°C, el grafito es más compresible que el diamante. Si se tuviera en cuenta este hecho, ¿obtendríamos una presión de transición mayor o menor que 15100 bar?

En el Ejemplo 7.7, suponemos que $V_{m,gr} - V_{m,di}$ es independiente de la presión. A 25°C y 1 atm, $V_{m,gr} = 5{,}34$ cm³/mol y $V_{m,di} = 3{,}41$ cm³/mol. Puesto que el grafito es más compresible que el diamante, a medida que $P$ aumenta, $V_{m,gr}$ disminuye más rápidamente que $V_{m,di}$ y la diferencia $V_{m,gr} - V_{m,di}$ disminuye a medida que $P$ aumenta. Debido a que esta diferencia de volumen tiene lugar en el denominador de la expresión para $P_2 - P_1$, $P_2 - P_1$ será mayor que la cantidad calculada en el Ejemplo 7.7 y $P_2$ será mayor que 15100 bar.

## Sección 7.5 Transiciones de fase de orden superior

**7.39** Esboce una gráfica de $H$ frente a $T$ para (*a*) una transición de primer orden; (*b*) una transición de segundo orden; (*c*) una transición lambda donde $C_p$ es infinita a $T_\lambda$. [*Sugerencia*: Utilice la Ecuación (4.30)]. Repita el problema con la gráfica de $S$ frente a $T$




$C_p = (\partial H/\partial T)_p = T(\partial S/\partial T)_p$. Puesto que $C_p > 0$, tanto $H$ como $S$ aumentan a medida que $T$ aumenta. Una transición de primer orden tiene $\Delta H > 0$ y $\Delta S > 0$, y por tanto, observamos un salto brusco en $H$ y en $S$ en la temperatura de transición $T_{trs}$. Una transición de segundo orden tiene $\Delta H = 0$ y $\Delta C_p \neq 0$, por tanto no hay un salto brusco en $H$ pero sí un cambio rápido en la pendiente $\partial H/\partial T = C_p$ a $T_{trs}$. Una transición lambda tiene $\Delta H = 0$ y si $C_p \to \infty$ a $T_{trs}$ la curva $H$ vs. $T$ tiene un punto de inflexión (pendiente infinita) a $T_{trs}$. Como $(\partial S/\partial T)_p = C_p/T$, las curvas $S$ vs. $T$ se parecen a las curvas $H$ vs. $T$.

**7.40** Para el latón-$\beta$, llamemos posiciones $C_0$ a las que ocupan los átomos de Cu a $T = 0$, y llamemos $Z_0$ a las posiciones ocupadas por Zn a $T = 0$. A cualquier temperatura $T$, sea $r$ el número de átomos en posiciones correctas (un átomo de Cu en una posición $C_0$ o uno de Zn en una posición $Z_0$), y sea $w$ el número de átomos en posiciones erróneas (Cu en una posición $Z_0$ o Zn en una posición $C_0$). Se define el *parámetro de orden de largo alcance*, $\sigma_l$, como $\sigma_l \equiv (r - w)/(r + w)$. (*a*) ¿Cuánto vale $\sigma_l$ a $T = 0$? (*b*) ¿Cuánto vale $\sigma_l$ si todos los átomos se encuentran en posiciones erróneas? ¿Esta situación sería muy ordenada o muy desordenada? (*c*) ¿Cuánto vale $\sigma_l$ a $T_\lambda$, donde el número de átomos en posiciones correctas es igual al de átomos en posiciones erróneas? (*d*) ¿Cuánto vale $\sigma_l$ en cada uno de los dibujos de la Figura 7.12? Sea $n_p$ el número total de pares de átomos contiguos en el latón-$\beta$, y sea $n_{cp}$ el número de pares de átomos contiguos correctos (Cu–Zn ó Zn–Cu). Se define el *parámetro de orden de corto alcance*, $\sigma_s$, como $\sigma_s \equiv 2n_{cp}/n_p - 1$. (*e*) ¿Cuánto vale $\sigma_s$ a $T = 0$? (*f*) ¿Cuánto vale $\sigma_s$ en el límite $T \to \infty$ de desorden absoluto? (g) ¿Cuánto vale $\sigma_s$ en cada uno de los dibujos de la Figura 7.12? *Nota*: Cuente únicamente los pares de átomos contiguos; éstos son pares con un átomo en el centro de un cuadrado y otro en la esquina de ese cuadrado. (*h*) Dibuje $\sigma_l$ y $\sigma_s$ frente a $T/T_\lambda$ utilizando los resultados de este problema y la información de la Sección 7.5.

**(a)** A $T = 0$, $w = 0$ y $\sigma_l = r/r = 1$.

**(b)** Si $r = 0$, $\sigma_l = -w/w = -1$. Este es un estado muy ordenado: intercambiando átomos Cu y Zn, cada Cu está rodeado únicamente por átomos Zn.

**(c)** Si $r = w$, entonces $\sigma_l = 0$.

**(d)** En el diagrama superior de la Figura 7.12 ($T = 0$), $w = 0$ y $\sigma_l = 1$. En el diagrama inferior, comparando con el diagrama superior da $r = 16$, $w = 16$, y $\sigma_l = (16 - 16)/(16 + 16) = 0$.

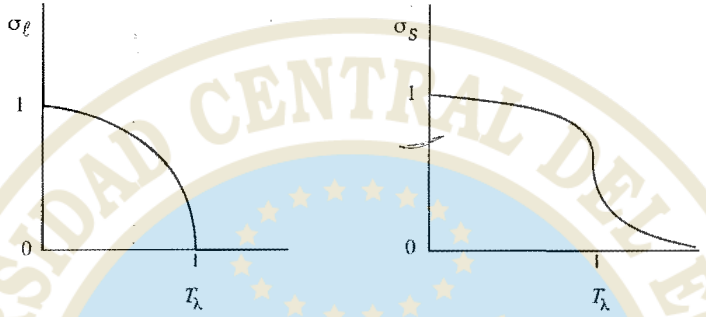
**(e)** A $T = 0$, $n_{cp} = n_p$ y $\sigma_s = 2 - 1 = 1$.

**(f)** A medida que $T \to \infty$, $n_{cp} = \frac{1}{2}n_p$ y $\sigma_s = 2(\frac{1}{2}) - 1 = 0$.

**(g)** En la figura superior ($T = 0$), $n_{cp} = n_p$ y $\sigma_s = 1$. En la figura inferior: $n_p = 4(3) + 2 + 4(3) + 2 + 4(3) + 2 + 7 = 49$, y $n_{cp} = 2 + 2 + 2 + 1 + 2 + 1 + 3 + 1 + 3 + 2 + 3 + 1 + 2 + 1 + 2 + 1 = 29$, donde se hizo

el recuento mirando los vecinos a los átomos situados en las filas, 2, 4, 6, y 8. De ahí que $\sigma_s = 2(29)/49 - 1 = 0{,}18$.

**(h)** En la Sección 7.5, ambas curvas tienen una pendiente infinita en $T_\lambda$:




**7.41** Explique lo que ocurre en la transición lambda orden-desorden del HI(*s*). (*Sugerencia:* Esta molécula es polar).

A 0 K, el ordenamiento más estable del cristal se obtiene situando el extremo negativo de cada molécula junto al extremo positivo de la molécula contigua. A medida que $T$ aumenta, el cristal se vuelve más desordenado hasta que haya una posibilidad del 50% de que el extremo negativo de una molécula se sitúe junto al extremo positivo de la molécula contigua.

**7.42** En el intervalo $T_\lambda - 10^{-2}\ \text{K} < T < T_\lambda - 10^{-6}\ \text{K}$, los valores medidos para $C_p$ en el He líquido se ajustan a la relación [J.A. Lipa y col., *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 944 (1996)]

$$C_p/(\text{J/mol-K}) = (A'/\alpha)t^{-\alpha}(1 + Dt^{1/2} + Et) + B$$

donde $A' = 5{,}7015$; $\alpha = -0{,}01285$; $D = -0{,}0228$; $E = 0{,}323$; $B = 456{,}28$; y $t \equiv 1 - T/T_\lambda$. En el intervalo $T_\lambda + 10^{-6}\ \text{K} > T > T_\lambda + 10^{-8}\ \text{K}$, la misma ecuación es válida, si se sustituye $A'$ por $A = 6{,}094$ y $t$ por $s \equiv T/T_\lambda - 1$. (*a*) Suponga que estas expresiones son válidas hasta $T_\lambda$ y calcule $C_p$ en $T_\lambda$. (*b*) Calcule $\partial C_p/\partial T$ en $T_\lambda$. (*c*) Utilice una hoja de cálculo u otro programa para representar gráficamente $C_p$ frente a $(T - T_\lambda)/T_\lambda$ en la región próxima a $T_\lambda$. ($\alpha$ se denomina *exponente crítico*. Existe una teoría importante dedicada a la predicción de $\alpha$ y otros exponentes críticos en transiciones de fase continuas. Vea J.J. Binney y col., *The Theory of Critical Phenomena*, Oxford, 1992).

**(a)** A $T = T_\lambda$ tenemos $t = 0$. Para $T < T_\lambda$, tenemos $t > 0$. A medida que la cantidad positiva $t$ se aproxima a cero, $t^{-\alpha} = t^{0.01285}$ se aproxima a cero y $C_p$/(J/mol-K) se aproxima a $B$. Del mismo modo, $s$ es positivo para $T > T_\lambda$ y $s^{-\alpha} \to 0$ a medida que la cantidad positiva $s$ tiende a 0. De ahí que $C_p = 456$ J/mol-K a $T_\lambda$.

**(b)** Si $T < T_\lambda$, $\partial C_p/\partial T = (\partial C_p/\partial t)(\partial t/\partial T) = -(\partial C_p/\partial t)/T_\lambda =$ $-(A'/\alpha)[-\alpha t^{-\alpha-1} + D(0.5-\alpha)t^{-0.5-\alpha} + E(1-\alpha)t^{-\alpha}]/T_\lambda$. Tenemos $\alpha = -0{,}013$, entonces $-\alpha - 1 < 0$, $-0{,}5 - \alpha < 0$, y $-\alpha > 0$. Cuando la cantidad positiva $t$ tiende a 0, $1/t^{\alpha+1} \to 1/0 = \infty$ y $1/t^{0.5+\alpha} \to \infty$.

La cantidad $1/t^{\alpha+1} \approx 1/t^{0,99}$ tiende a infinito más rápidamente que $1/t^{0,5+\alpha} \approx 1/t^{0,49}$ y el coeficiente $A'$ es positivo, por lo tanto $\partial C_p/\partial T \to +\infty$ cuando $t \to 0$ y $T \to T_\lambda$ (desde abajo). Lo mismo ocurre para $s$.

## Problemas Generales

**7.43** ¿Quién tiene mayor presión de vapor a –20 °C, el hielo o el agua líquida subenfriada? Explíquelo.

Puesto que el hielo es la fase estable a –20 °C, tenemos $\mu_{\text{hielo}} < \mu_{\text{liq,se}}$, donde se = subenfriado. La condición de equilibrio de fase da $\mu_{\text{hielo}} = \mu_{\text{vapor sobre hielo}}$ y $\mu_{\text{liq. se}} = \mu_{\text{vapor sobre liq.se}}$; por tanto $\mu_{\text{vapor sobre hielo}} < \mu_{\text{vapor sobre liq.se}}$.
Si $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)$ [Usando la Ecuación (6.4)] para los vapores da $\mu_i^\circ + RT \ln (P_{i,\text{sobre hielo}} < \mu_i^\circ + RT \ln (P_{i,\text{sobre liq,se}})$, luego $\ln (P_{i,\text{sobre hielo}}) < \ln (P_{i,\text{sobre liq,se}})$ y $P_{i,\text{sobre hielo}} < P_{i,\text{sobre liq,se}}$.

**7.44** En el punto triple sólido–líquido–vapor de una sustancia pura, ¿qué curva tiene mayor pendiente, la sólido–vapor o la líquido–vapor? Explique su respuesta.

$dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$. Puesto que el $V$ del sólido líquido es despreciable comparado con el $V$ del gas, tenemos un alto grado de precisión, $\Delta V_{\text{solid}\to\text{vapor}} = \Delta V_{\text{liq}\to\text{vapor}}$. Tal y como se muestra en el Problema 7.32, $\Delta_{\text{sub}}H_m$ es mayor que $\Delta_{\text{vap}}H_m$ en $\Delta_{\text{fus}}H_m$, que no es despreciable. Por lo tanto $\Delta H_{\text{sólido}\to\text{gas}} > \Delta H_{\text{liq}\to\text{gas}}$ y $(dP/dT)_{\text{sólido}\to\text{gas}} > (dP/dT)_{\text{liq}\to\text{gas}}$. La línea sólido–vapor tiene una pendiente mayor.

**7.45** Un vaso de precipitados, que se encuentra a nivel del mar, contiene agua pura. Calcule la diferencia entre el punto de congelación del agua en la superficie y el del agua que se encuentra 10 cm por debajo de la superficie.

La presión debida a 10 cm de agua viene dada por (1,9) como $P = \rho g h$ = [1,00 ($10^{-3}$ kg)/($10^{-6}$ $m^3$)] (9,80 $m/s^2$)(0,10 m) = 980 $N/m^2$ = (980 $J/m^3$)(82,06 × $10^{-6}$ $m^3$ atm)/(8,314 J) = 0,009$_7$ atm, donde se utilizaron (2,7), (2,14), (1,19) y (1,20). La presión total a 10 cm por debajo de la superficie es 1,009$_7$ atm y la ecuación (7.24) y los datos del Ejemplo (7.5) dan

$$0{,}009_7 \text{ atm} = \frac{79.7 \text{ cal}}{-0{,}091 \text{ cm}^3} \frac{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}}{1{,}987 \text{ cal}} \frac{T_2 - 273{,}15 \text{ K}}{273{,}15 \text{ K}}$$

$T_2 - 273{,}15 \text{ K} = -7{,}3 \times 10^{-5}$ K.

**7.46** En el fondo del océano en la sima de las Galápagos existen fuentes hidrotérmicas de las que emana agua calentada a 350 °C, a una profundidad de 3000 m. ¿Hervirá este agua o permanecerá líquida a esa profundidad? La presión de vapor del agua es 163 atm a 350 °C. (El calor de este agua es utilizado como fuente de energía por las bacterias oxidantes de los sulfuros que se encuentran en los tejidos de los gusanos tubulares que viven en el fondo del océano).

Despreciando el cambio en la densidad del agua con la presión y el cambio en $g$ debido a la profundidad, obtenemos como presión a 3000 m: $P = \rho g h$ = (1,0 $g/cm^3$) (1 kg/$10^3$ g)($10^6$ $cm^3$/1 $m^3$)(9,8 $m/s^2$)(3000 m) = (2,9 × $10^7$ Pa)(1 atm/1,01 × $10^5$ Pa) = 290 atm. $P$ supera la presión de vapor del agua a 350 °C y la fase estable es agua líquida.

**7.47** En el Problema 4.29*b* encontramos que $\Delta G$ vale –2,76 cal/g en la transformación del agua subenfriada a hielo, cuando ambos se encuentran a –10 °C y 1 atm. La presión de vapor del hielo es 1,950 torr a –10 °C. Calcule la

presión de vapor del agua subenfriada a −10°C. Desprecie el efecto de los cambios de presión sobre $G_m$ en las fases condensadas.

Llamamos *se* agua líquida subenfriada. Todas las ecuaciones de este problema son para −10°C. La condición de equilibrio de fases y la ecuación (6.4) dan $\mu_{\text{hielo}} = \mu_{\text{vapor sobre hielo}} = \mu_i^\circ + RT$ ln (1,950 torr/750 torr) y $\mu_{se} = \mu_{\text{vapor sobre se}} = \mu_i^\circ + RT \ln (P_i/750 \text{ torr})$. La resta da $\mu_{\text{hielo}} - \mu_{se} = RT$ ln (1,95 torr/$P_i$). Sin embargo, el Problema 4.29*b* da $\mu_{\text{hielo}} - \mu_{se} = G_{m,\text{hielo}} - G_{m,se} =$ (−2,76 cal/g)(18,0 g/mol) = −49,7 cal/mol. (Esta relación se mantiene a 1 atm, pero el efecto de la presión en las propiedades termodinámicas del líquido y del sólido es pequeño y se puede despreciar). Por lo tanto, −49,7 cal/mol = $RT$ ln (1,95 torr/$P_i$) = (1,987 cal/mol-K)(263,1 K) ln (1,95 torr/$P_i$). Obtenemos 1,95 torr/$P_i$ = 0,909$_3$ y $P_i$ = 2,14 torr. (El valor experimental es 2,15 torr).

**7.48** La presión de vapor del agua líquida a 0,01°C es 4,585 torr. Calcule la presión de vapor del hielo a 0,01°C.

0,01°C es la temperatura del punto triple, por lo tanto el hielo tiene una presión de vapor de 4,585 torr a 0,01°C.

**7.49** (*a*) Considere un sistema bifásico, donde una fase está constituida por el líquido A puro y la segunda fase es una mezcla de gases ideales compuesta por el vapor de A y un gas inerte B (que se supone insoluble en el líquido A). La presencia del gas B modifica $\mu_A^l$, el potencial químico del líquido A, ya que B aumenta la presión total ejercida sobre la fase líquida. Sin embargo, como se ha supuesto que el vapor es ideal, la presencia de B no afecta a $\mu_A^g$, el potencial químico de A en la fase vapor [véase la Ecuación (6.4)]. Como consecuencia de su efecto sobre $\mu_A^l$, el gas B afecta a la posición del equilibrio líquido–vapor, y su presencia modifica la presión de vapor de equilibrio de A. Imagine un cambio isotérmico infinitesimal $dP$ en la presión total $P$ del sistema. Demuestre que da lugar a un cambio $dP_A$ en la presión de vapor de A, que viene dado por

$$\frac{dP_A}{dP} = \frac{V_{m,A}^l}{V_{m,A}^g} = \frac{V_{m,A}^l P_A}{RT} \quad \text{a } T \text{ const.} \quad (7.25)$$

La ecuación (7.25) se suele denominar ecuación de Gibbs. Como $V_{m,A}^l$ es mucho menor que $V_{m,A}^g$, la presencia del gas B a presiones bajas o moderadas tiene sólo un efecto pequeño sobre la presión de vapor de A. (*b*) La presión de vapor del agua a 25°C es 23,76 torr. Calcule la presión de vapor del agua a 25°C en presencia de 1 atm de un gas ideal inerte insoluble en agua.

**(a)** El estado inicial (estado 1) tiene presiones parciales $P_A$ y $P_B$ sobre el líquido A, el líquido está sujeto a una presión $P = P_A + P_B$. El estado final (estado 2) tiene presiones parciales $P_A + dP_A$ y $P_B + dP_B$ sobre el líquido A, que experimenta una presión $P + dP$, donde $dP = dP_A + dP_B$. Consideremos que los cambios en los potenciales químicos del líquido y vapor A, que van del estado 1 al estado 2, son $d\mu(A^l)$ y $d\mu(A^g)$. Las condiciones de equilibrio de fase para los estados 1 y 2 son $\mu_1(A^l) = \mu_1(A^g)$ y $\mu_2(A^l) = \mu_2(A^g) = \mu_1(A^l) + d\mu(A^l) = \mu_1(A^g) + d\mu(A^g)$. Así $d\mu(A^l) = d\mu(A^g)$. Tenemos $d\mu(A^l) = dG_m(A^l) = -S_m(A^l)\,dT + V_m(A^l)\,dP = V_m(A^l)\,dP$, ya que $T$ es constante. También, $\mu(A^g) = \mu^\circ(A^g) + RT \ln (P_A/\text{bar})$ y $d\mu(A^g) = (RT/P_A)\,dP_A$ a $T$ constante. De ahí, $V_m(A^l)\,dP = (RT/P_A)\,dP_A = V_m(A^g)\,dP_A$. (C.Q.D).

**(b)** $dP_A/P_A = [V_m(A^l)/RT]\,dP$. La integración considerando $V_m(A^l)$ constante da ln $(P_{A,2}/P_{A,1}) = [V_m(A^l)/RT](P_2 - P_1)$. Por tanto, ln$(P_{A,2}/23{,}76 \text{ torr}) = (18{,}1 \text{ cm}^3/\text{mol})$ (1 atm)/(82,06 cm$^3$–atm/mol–K)(298 K) = 0,000740 y $P_{A,2}/23{,}76$ torr = 1,000740, $P_{A,2}$ = 23,78 torr.

**7.50** La presión de vapor del agua a 25°C es 23,766 torr. Calcule $\Delta G^\circ_{298}$ para el proceso $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$. Suponga que el vapor es ideal. Compare su resultado con el valor que se calcula a partir de los datos del Apéndice.

Utilice el camino a 25°C: liq(1 bar) $\xrightarrow{a}$ liq(23,766 torr) $\xrightarrow{b}$ vap(23,766 torr) $\xrightarrow{c}$ vap(1 bar).
Tenemos $dG_m = -S_m\,dT + V_m\,dP = V_m\,dP$ a $T$ constante. Para el líquido, $\Delta G_{m,a} =$

$$V_m\,\Delta P, \text{ y} \Delta G_a = (18{,}1\ \text{cm}^3/\text{mol})(-0.956\ \text{atm})\frac{8{,}314\ \text{J}}{82{,}06\ \text{cm}^3\ \text{atm}} = -1{,}8\ \text{J/mol}$$

El proceso b es un proceso de equilibrio a $T$ y $P$ constantes, así que $\Delta G_b = 0$. Para el proceso c, $\Delta G_c = \int_1^2 V_m\,dP = \int_1^2 (RT/P)\,dP = RT \ln (P_2/P_1) = (8{,}3145\ \text{J/mol-K})(298{,}15\ \text{K})$
$\ln (750{,}062/23{,}766) = 8557{,}2\ \text{J/mol}. \Delta G_a + \Delta G_b + \Delta G_c = 8555{,}4\ \text{J/mol}.$
A partir de los datos del Apéndice, $\Delta G/(\text{J/mol}) = -228572 + 237129 = 8557.$

**7.51** El benceno sigue la regla de Trouton, y su punto de ebullición normal es 80,1°C. (*a*) Utilice (7.22) para deducir una ecuación que dé la presión de vapor del benceno en función de $T$. (*b*) Calcule la presión de vapor del $C_6H_6$ a 25°C. (*c*) Calcule el punto de ebullición del $C_6H_6$ a 620 torr.

**(a)** La regla de Trouton es $\Delta H_m/T_b = 10{,}5R = c$. La sustitución en la Ecuación (7.22) da
$\ln (P/\text{atm}) = -(c/R)(T_b/T) + c/R = -(10{,}5R/R)T_b/T + 10{,}5R/R = 10{,}5(1 - T_b/T)$.
$P/\text{atm} = \exp\{10{,}5[1 - (353{,}2_5\ \text{K})/T]\}$.

**(b)** $P/\text{atm} = \exp\,[10{,}5(1 - 353{,}2_5/298{,}15)] = 0{,}1436$ y $P = 109$ torr.

**(c)** $\ln (620/760) = 10{,}5(1 - 353{,}2_5/T)$ y $T = 346{,}_3\ \text{K} = 73{,}_4$°C.

**7.52** Algunos valores para la presión de vapor del $H_2O(l)$ son 4,258 torr a –1,00°C; 4,926 torr a 1,00°C; 733,24 torr a 99,00°C; y 787,57 torr a 101,00°C. (*a*) Calcule $\Delta H_m$, $\Delta S_m$ y $\Delta G_m$ para el equilibrio de vaporización del $H_2O(l)$ a 0°C y a 100°C. Explique por qué el valor calculado para $\Delta_{vap}H_m$ a 100°C difiere ligeramente del valor verdadero. (*b*) Calcule $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ para la vaporización del $H_2O(l)$ a 0°C; utilice aproximaciones razonables. La presión de vapor del agua a 0°C es 4,58 torr.

**(a)** Usando (7.21) a 0°C da: $\ln (4{,}926/4{,}258) = -[\Delta H_m/(1{,}987/\text{cal/mol-K})][(274{,}15\ \text{K})^{-1} - (272{,}15\ \text{K})^{-1}]$ y $\Delta H_{m,273} = 10{,}80$ kcal/mol = 45,20 kJ/mol. De la misma manera, $\Delta H_{m,373} = 9{,}89$ kcal/mol = 41,37 kJ/mol. Entonces $\Delta S_{m,273} = \Delta H_{m,273}/T = (10800\ \text{cal/mol})/(273{,}1\ \text{K}) = 39{,}5$ cal/mol-K = 165 J/mol-K; $\Delta S_{m,373} = \Delta H_{m,373}/T = 26{,}5$ cal/mol-K = 111 J/mol-K. $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = 0$, como debe ser en los procesos de equilibrio a $T$ y $P$ constantes. El $\Delta H_m$ calculado a 100°C presenta un pequeño error, ya que las aproximaciones utilizadas para llegar a la Ecuación (7.21) son menos precisas cuanto mayor es la temperatura de vaporización y cuanto más cerca está la temperatura al punto crítico; por ejemplo, $H_2O(g)$ es más denso y, por tanto, menos ideal a 1 atm y 373 K que a 5 torr y 0°C.

**(b)** $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ son para el proceso líq → gas ideal a 1 bar. Considere que $P$ es la presión de vapor a 0°C. Un camino conveniente es el siguiente a 0°C:
liq($P^\circ$) $\xrightarrow{1}$ liq($P$) $\xrightarrow{2}$ vap($P$) $\xrightarrow{3}$ vap($P^\circ$) $\xrightarrow{4}$ vap ideal ($P^\circ$)Puesto que los cambios de presión moderados tienen un escaso efecto en las propiedades termodinámicas del líquido, podemos considerar $\Delta H_1 = 0$, $\Delta S_1 = 0$. La no idealidad del gas es pequeña a 1 bar, así que $\Delta H_4 = 0$, $\Delta S_4 = 0$. Puesto que el vapor es casi ideal, y $H$ de un gas ideal depende únicamente de $T$, tenemos $\Delta H_3 = 0$.

Por lo tanto, $\Delta H^\circ_{273} = \Delta H_{m,2} = 45{,}20$ kJ/mol. Utilizando (3.25), (3.29), y la ley de Boyle, da $\Delta S^\circ_{273} = \Delta S_{m,2} + \Delta S_{m,3} = \Delta H_{m,2}/T + R \ln (P/P^\circ) = (45200 \text{ J/mol})/(273 \text{ K}) + (8{,}314 \text{ J/mol-K}) \ln (4{,}58/750) = 123{,}2$ J/mol-K.

**7.53** Se prepara una disolución mezclando $n^e_A$ moles del disolvente A con $n^e_B$ moles del soluto B. La e viene de estequiométrico, indicando que estos números de moles no son los que van a encontrarse necesariamente en la disolución, ya que A y B pueden participar en reacciones en la disolución. En la disolución, A y B reaccionan para formar E y F de acuerdo a

$$a\,A + b\,B \rightleftharpoons e\,E + f\,F$$

Si $b = 0$, esta reacción podría ser la disociación o la asociación del disolvente; si $b \neq 0$, la reacción podría ser la solvatación del soluto B. No se añade ninguna cantidad de E ó F desde el exterior. Por lo tanto, $C_{ind} = C - r - a = 4 - 1 - 1 = 2$.

Sean $dn^e_A$ y $dn^e_B$ los moles de A y B que se añaden a la disolución desde el exterior. Esta adición desplaza el equilibrio químico hacia la derecha, y el avance de la reacción se modifica en $d\xi$. Como $dn_j = \nu_j\,d\xi$ en la reacción, el cambio real en el número de moles de A es $dn_A = dn^e_A + \nu_A\,d\xi = dn^e_A - a\,d\xi$. La magnitud $\sum_i \mu_i dn_i$ que aparece en la ecuación de Gibbs para $dG$ es $\sum_i \mu_i dn_i = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_E dn_E + \mu_F dn_F$. (*a*) Demuestre que

$$\sum_i \mu_i dn_i = \mu_A dn^e_A + \mu_B dn^e_B$$

suponiendo que se mantiene el equilibrio químico. Por lo tanto, podemos extender la suma sólo a los componentes independientes A y B e ignorar la solvatación, la asociación o la disociación. (*b*) Utilice el resultado del apartado (*a*) para demostrar que

$$\mu_A = (\partial G/\partial n^e_A)_{T,P,n^e_B}$$

**(a)** $dn_A = dn^s_A - a\,d\xi$, $dn_B = dn^s_B - b\,d\xi$, $dn_E = e\,d\xi$, $dn_F = f\,d\xi$. Entonces $\sum_i \mu_i\,dn_i = \mu_A(dn^s_A - a\,d\xi) + \mu_B(dn^s_B - b\,d\xi) + \mu_E e\,d\xi + \mu_F f\,d\xi = \mu_A\,dn^s_A + \mu_B\,dn^s_B + (-a\mu_A - b\mu_B + e\mu_E + f\mu_F)\,d\xi = \mu_A\,dn^s_A + \mu_B\,dn^s_B$, ya que la condición de equilibrio para la reacción es $\sum_i \nu_i\mu_i = -a\mu_A - b\mu_B + e\mu_E + f\mu_F = 0$.

**(b)** $dG = -S\,dT + V\,dP + \sum_i \mu_i\,dn_i = -S\,dT + V\,dP + \mu_A\,dn^s_A + \mu_B\,dn^s_B$; a $T$, $P$ y $n^s_B$ constantes, $dG = \mu_A\,dn^s_A$ y $\mu_A = (\partial G/\partial n^s_A)_{T,P,n^s_B}$.

**7.54** Para presiones inferiores a $10^4$ atm, ¿cuáles de las siguientes fases pueden existir a temperaturas arbitrariamente próximas al cero absoluto: (*a*) $H_2O(s)$; (*b*) $H_2O(l)$, (*c*) $H_2O(g)$?

**(a)** y **(c)**. Ver Figura 7.1a.

**7.55** ¿Verdadero o falso? (*a*) En un sistema de un componente, el número máximo de fases que pueden coexistir en equilibrio es tres. (*b*) La ecuación $dP/dT = \Delta H/(T\,\Delta V)$ es exacta. (*c*) La ecuación $d\ln P/dT = \Delta H_m/(RT^2)$ es exacta. (*d*) Cuando tres fases coexisten en equilibrio en un sistema de un componente, una de las fases debe ser un gas, otra debe ser un líquido, y la restante debe ser un sólido. (*e*) En un sistema de un componente, la fase más estable a una $T$ y $P$ dadas es la fase con menor $G_m$. (*f*) El $H_2O$ sólida no puede existir a 100 °C como una fase estable. (*g*) En una sustancia pura, la presión de vapor del sólido es igual a la presión de vapor del líquido en la temperatura del punto triple. (*h*) El agua líquida no puede existir a 1 atm y 150 K. (*i*) si las fases $\alpha$ y $\beta$ de un sistema cerrado se encuentran en equilibrio, entonces $\mu^\alpha$ debe ser igual a $\mu^\beta$.

# GASES REALES

# 8

## Sección 8.2 Ecuaciones de estado de un gas ideal

**8.1** Indique las unidades en el SI para (*a*) las constantes *a* y *b* de la Ecuación de Van der Waals; (*b*) *a* y *b* de la Ecuación de Redlich-Kwong; (*c*) $B(T)$ en la Ecuación del virial.

**(a)** Pa $m^6/mol^2$ y $m^3/mol$; **(b)** Pa $K^{1/2}$ $m^6/mol^2$ y $m^3/mol$; **(c)** $m^3/mol$.

**8.2** Verifique que las Ecuaciones de Van der Waals, del virial y de Redlich-Kwong se reducen a la expresión $PV = nRT$ en el límite de densidad cero.

Como $\rho \rightarrow 0$, $V_m \rightarrow \infty$. En la Ecuación (8.2), $-b$ puede despreciarse frente a $V_m$ para dar $P = RT/V_m - a/V_m^2 = (1/V_m)(RT - a/V_m)$. Cuando $V_m \rightarrow \infty$, $RT - a/V_m$ tiende a $RT$ y $P \rightarrow RT/V_m$. (Nótese que es más difícil utilizar (1.39) para conseguir el comportamiento límite ya que tanto $P$ como $a/V_m^2$ tienden a 0). En (8.4), los términos $B/V_m$, $C/V_m^2$, ... cada uno tiende a 0, dando $PV_m = RT$. Cuando se resuelve (8.3) para $P$ y se desprecia $b$ comparado con $V_m$, obtenemos $P = RT/V_m - a/V_m^2 T^{1/2} = (1/V_m)(RT - a/V_m T^{1/2}) \rightarrow RT/V_m$.

**8.3** Para el $C_2H_6$ a 25°C, $B = -186$ $cm^3/mol$ y $C = 1{,}06 \times 10^4$ $cm^6/mol^2$. (*a*) Utilice la Ecuación del virial (8.4) para calcular la presión ejercida por 28,8 g de $C_2H_6(g)$ en un recipiente de 999 $cm^3$ a 25°C. Compárela con el resultado del gas ideal. (*b*) Utilice la Ecuación del virial (8.5) para calcular el volumen ocupado por 28,8 g de $C_2H_6$ a 16,0 atm y 25°C. Compárelo con el resultado del gas ideal.

**(a)** $n = (28{,}8\text{ g})/(30{,}07\text{ g/mol}) = 0{,}958$ mol; $V_m = V/n = (999\text{ cm}^3)/(0{,}958\text{ mol}) = 1043\text{ cm}^3/\text{mol}$.

$$P = \frac{(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298{,}1\text{ K})}{1043\text{ cm}^3/\text{mol}} \times \left(1 - \frac{186\text{ cm}^3/\text{mol}}{1043\text{ cm}^3/\text{mol}} + \frac{1{,}06 \times 10^4\text{ cm}^6/\text{mol}^2}{(1043\text{ cm}^3/\text{mol})^2}\right) = 19{,}5\text{ atm}$$

El gas ideal $P$ es $P = RT/V_m = 23{,}5$ atm.

**(b)** $B' = B/RT = (-186\text{ cm}^3/\text{mol})/(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298{,}1\text{ K}) = -0{,}00760\text{ atm}^{-1}$;
$C' = (C - B^2)/R^2T^2 = (1{,}06 \times 10^4\text{ cm}^6/\text{mol}^2 - 186^2\text{ cm}^6/\text{mol}^2)/(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})^2(298{,}1\text{ K})^2 = -4{,}01 \times 10^{-5}\text{ atm}^{-2}$. $V_m = [(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298{,}1\text{ K})/(16{,}0\text{ atm})] \times [1 - (0{,}00760\text{ atm}^{-1})(16{,}0\text{ atm}) - (4{,}01 \times 10^{-5}\text{ atm}^{-2})(16{,}0\text{ atm})^2] = 1327\text{ cm}^3/\text{mol}$.
$V = nV_m = (0{,}958\text{ mol})V_m = 1272\text{ cm}^3$. También, $V_{m,\text{ideal}} = 1529\text{ cm}^3/\text{mol}$ y $V_{\text{ideal}} = 1465\text{ cm}^3$.

**8.4** Utilice el siguiente método para verificar la relación (8.6) entre los coeficientes del virial. Despeje $P$ en la Ecuación (8.4), sustituya el resultado en el lado derecho de (8.5), y compare los coeficientes de cada potencia de $1/V_m$ con los de (8.4).

La Ecuación (8.4) da $P = RT(1/V_m + B/V_m^2 + C/V_m^3 + \cdots)$. La sustitución en el lado derecho de (8.5) da $PV_m = RT[1 + B'RT(1/V_m + B/V_m^2 + C/V_m^3 + \cdots) + C'R^2T^2(1/V_m^2 + 2B/V_m^3 + \cdots) + \cdots]$. Comparamos esta expresion para $PV_m$ con (8.4); igualando los coeficientes $1/V_m$, obtenemos $B = B'RT$. Igualando los coeficientes, $1/V_m^2$, obtenemos $C = B'RTB + C'R^2T^2 = B'^2R^2T^2 + C'R^2T^2 = R^2T^2(B'^2 + C')$.

**8.5** Utilice la Ecuación (8.7) y los datos de la Sección 8.2 para calcular $V_m$ del Ar($g$) a 200 K y 1 atm.

$V_m = RT/P + B = (82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(200\ \text{K})/(1\ \text{atm}) - 47\ \text{cm}^3/\text{mol} = 16{,}36\ \text{L}$.

**8.6** A 25°C, $B = -42\ \text{cm}^3/\text{mol}$ para el $CH_4$ y $B = -732\ \text{cm}^3/\text{mol}$ para el $n$-$C_4H_{10}$. Para una mezcla compuesta por 0,0300 moles de $CH_4$ y 0,0700 moles de $n$-$C_4H_{10}$ a 25°C, contenida en un recipiente de 1,000 L, calcule la presión utilizando la Ecuación del virial y (*a*) la aproximación $B_{12} \approx \frac{1}{2}(B_1 + B_2)$; (*b*) el hecho de que en esta mezcla $B_{12} = -180\ \text{cm}^3/\text{mol}$. Compare sus resultados con los correspondientes a la Ecuación de estado del gas ideal.

**(a)** $B_{12} \approx (B_1 + B_2)/2 = -387\ \text{cm}^3/\text{mol}$. Supongamos que el gas 1 sea $CH_4$. Entonces $x_1 = 0{,}0300/0{,}1000 = 0{,}300$ y $x_2 = 0{,}700$. La Ecuación al final de la Sección 8.2 da $B \approx (0{,}300)^2(-42\ \text{cm}^3/\text{mol}) + 2(0{,}300)(0{,}700)(-387\ \text{cm}^3/\text{mol}) + (0{,}700)^2(-732\ \text{cm}^3/\text{mol}) = -525\ \text{cm}^3/\text{mol}$. $V/n_{tot} = 10000\ \text{cm}^3/\text{mol}$. $P = [(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(298{,}1\ \text{K})/(10000\ \text{cm}^3/\text{mol})] \times [1 - (525\ \text{cm}^3/\text{mol})/(1000\ \text{cm}^3/\text{mol})] = 2{,}32\ \text{atm}$.

**(b)** Con $B_{12} = -180\ \text{cm}^3/\text{mol}$, obtenemos $B = -438\ \text{cm}^3/\text{mol}$ y $P = 2{,}34\ \text{atm}$. Además, $P_{ideal} = RT/(V/n_{tot}) = 2{,}45\ \text{atm}$.

## Sección 8.4 Datos críticos y Ecuaciones de estado

**8.7** En el etano, $P_c = 48{,}2\ \text{atm}$ y $T_c = 305{,}4\ \text{K}$. Calcule la presión ejercida por 74,8 g de $C_2H_6$ en un recipiente de 200 $\text{cm}^3$ a 37,5°C utilizando (*a*) la ley de los gases ideales; (*b*) la Ecuación de Van der Waals; (*c*) la Ecuación de Redlich-Kwong; (*d*) la Ecuación del virial, sabiendo que para el etano $B = -179\ \text{cm}^3/\text{mol}$ y $C = 10400\ \text{cm}^6/\text{mol}^2$ a 30°C, y $B = -157\ \text{cm}^3/\text{mol}$ y $C = 9650\ \text{cm}^6/\text{mol}^2$ a 50°C.

$n = (74{,}8\ \text{g})/(30{,}07\ \text{g/mol}) = 2{,}48_8\ \text{mol}$. $V_m = V/n = (200\ \text{cm}^3)/(2{,}48_8\ \text{mol}) = 80{,}4\ \text{cm}^3/\text{mol}$.

**(a)** $$P = \frac{RT}{V_m} = \frac{(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(310{,}6\ \text{K})}{80{,}4\ \text{cm}^3/\text{mol}} = 317\ \text{atm}$$

**(b)** Las Ecuaciones (8.18) y (8.2) dan

$$a = \frac{27(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})^2(305{,}4\ \text{K})^2}{64(48{,}2\ \text{atm})} = 5{,}50 \times 10^6\ \text{cm}^6\ \text{atm mol}^{-2}$$

$$b = \frac{(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(305{,}4\ \text{K})}{8(48{,}2\ \text{atm})} = 65{,}0\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}$$

$$P = \frac{(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(310{,}6\ \text{K})}{80{,}4\ \text{cm}^3/\text{mol} - 65{,}0\ \text{cm}^3/\text{mol}} - \frac{5{,}50 \times 10^6\ \text{cm}^6\text{-atm/mol}^2}{(80{,}4\ \text{cm}^3/\text{mol})^2}$$

$P = 1655\ \text{atm} - 851\ \text{atm} = 804\ \text{atm}$

**(c)** Las Ecuaciones (8.20), (8.21), y (8.3) dan

$$a = \frac{0{,}4275(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})^2(305{,}4\ \text{K})^{5/2}}{48{,}2\ \text{atm}} = 9{,}73 \times 10^7\ \text{cm}^6\text{-atm-K}^{1/2}/\text{mol}^2$$

$$b = \frac{0{,}08664(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(305{,}4\ \text{K})}{48{,}2\ \text{atm}} = 45{,}0\ \text{cm}^3/\text{mol}$$

$P = RT/(V_m - b) - a/V_m(V_m + b)T^{1/2} = 720\ \text{atm} - 548\ \text{atm} = 172\ \text{atm}$

**(d)** La interpolación a 37½°C da: $B = -179\ \text{cm}^3/\text{mol} + (7{,}5/20)(22\ \text{cm}^3/\text{mol}) = -171\ \text{cm}^3/\text{mol}$ y $C = 10119\ \text{cm}^6/\text{mol}^2$.
$P = [(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(310{,}6\ \text{K})/(80{,}4\ \text{cm}^3/\text{mol})] \times [1 - (171\ \text{cm}^3/\text{mol})/(80{,}4\ \text{cm}^3/\text{mol}) + (10119\ \text{cm}^6/\text{mol}^2)/(80{,}4\ \text{cm}^3/\text{mol})^2] = 139\ \text{atm}$.
Nota: La presión observada es de 135 atm.

**8.8** En una mezcla compuesta por 0,0786 moles de $C_2H_4$ y 0,1214 moles de $CO_2$ en un recipiente de 700,0 $\text{cm}^3$ a 40°C, calcule la presión utilizando (*a*) la Ecuación del gas ideal; (*b*) la Ecuación de Van der Waals, los datos de la Tabla 8.1 y los datos críticos del $C_2H_4$, $T_c = 282{,}4$ K, $P_c = 49{,}7$ atm; (*c*) el factor de compresibilidad experimental, $Z = 0{,}9689$.

$n_{tot} = 0{,}2000$ mol, $V/n_{tot} = 3500\ \text{cm}^3/\text{mol}$.

**(a)** $P = RT/V_m = (82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(313{,}1\ \text{K})/(3500\ \text{cm}^3/\text{mol}) = 7{,}34$ atm.

**(b)** Supongamos que el gas 1 sea $C_2H_4$. Para $C_2H_4$, $a_1 = 27R^2T_c^2/64P_c = 4{,}56 \times 10^6\ \text{cm}^6\ \text{atm/mol}^2$, $b_1 = RT_c/8P_c = 58{,}3\ \text{cm}^3/\text{mol}$. Para $CO_2$, encontramos $a_2 = 3{,}61 \times 10^6\ \text{cm}^6\ \text{atm/mol}^2$ y $b_2 = 42.9\ \text{cm}^3/\text{mol}$. También, $x_1 = 0{,}0786/0{,}200 = 0{,}393$, $x_2 = 0{,}607$.
Partiendo del último párrafo de la Sección 8.2, $a = [(0{,}393)^2(4{,}56 \times 10^6) + 2(0{,}393)(0{,}607)(4{,}56 \times 10^6 \times 3{,}61 \times 10^6)^{1/2} + (0{,}607)^2(3{,}61 \times 10^6)](\text{cm}^6\text{-atm/mol}^2) = 3{,}97 \times 10^6\ \text{cm}^6\text{-atm/mol}^2$;
$b = 0{,}393(58{,}3\ \text{cm}^3/\text{mol}) + 0{,}607(42{,}9\ \text{cm}^3/\text{mol}) = 49{,}0\ \text{cm}^3/\text{mol}$.
$P = (82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(313{,}1\ \text{K})/[(3500 - 49)\text{cm}^3/\text{mol}] - (3{,}97 \times 10^6\ \text{cm}^6\text{-atm/mol}^2)/(3500\ \text{cm}^3/\text{mol})^2 = 7{,}12$ atm.

**(c)** $Z = PV_m/RT$; $P = ZRT/V_m = 0{,}9689(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K}) \times (313{,}1\ \text{K})/(3500\ \text{cm}^3/\text{mol}) = 7{,}11$ atm.

**8.9** Demuestre que si se suprimen todos los términos posteriores a $C/V_m^2$ en la Ecuación del virial (8.4), esta Ecuación predice $Z_c = \frac{1}{3}$.

$P = RT/V_m + RTB(T)/V_m^2 + RTC(T)/V_m^3$. $(\partial P/\partial V_m)_T = 0 = -RT/V_m^2 - 2RTB/V_m^3 - 3RTC/V_m^4$. $(\partial^2 P/\partial V_m^2)_T = 0 = 2RT/V_m^3 + 6RTB/V_m^4 + 12RTC/V_m^5$. $RT_c V_{m,c}^2 + 2RT_c BV_{m,c} + 3RT_c C = 0$ (1) $2RT_c V_{m,c}^2 + 6RT_c BV_{m,c} + 12RT_c C = 0$ (2) Reste dos veces la Ecuación (1) de la Ecuación (2) para obtener $B = -3C/V_{m,c}$ a $T = T_c$. La sustitución de esta expresión para $B$ en la Ecuación (1) da $C(T_c) = V_{m,c}^2/3$.
También, $B(T_c) = -3C(T_c)/V_{m,c} = -V_{m,c}$. Tenemos $Z_c = P_c V_{m,c}/RT_c = 1 + B(T_c)/V_{m,c} + C(T_c)/V_{m,c}^2 = 1 - 1 + 1/3 = 1/3$.

**8.10** (*a*) Calcule las constantes $a$ y $b$ de Van der Waals del Ar Partiendo de los datos de la Tabla 8.1 (*b*) Utilice la Ecuación (8.9) para calcular el segundo coeficiente del virial $B$ de la Ecuación de Van der Waals del Ar a 100, 200, 300, 500 y 1000 K, y compare sus resultados con los valores experimentales de la Sección 8.2.

**(a)** Partiendo de (8.18), $b = RT_c/8P_c$ = (82,06 cm³-atm/mol-K)(150,9 K)/8(48,3 atm) = 32,0 cm³/mol;
$a = 27R^2T_c^2/64P_c$ = 27(82,06 cm³-atm/mol-K)²(150,9 K)²/64(48,3 atm) = 1,34 × 10⁶ cm⁶ atm/mol²

**(b)** La comparación de (8.9) con (8.4) da según el cálculo de Van der Waals $B = b - a/RT$.
$B_{100\,K}$ = 32,0 cm³/mol − (1,34 × 10⁶ cm⁶-atm/mol²)/(82,06 cm³-atm/mol-K)(100 K) = −131 cm³/mol.
También, $B_{200\,K}$ = −49,6 cm³/mol, $B_{300\,K}$ = −22,4 cm³/mol, $B_{500\,K}$ = −0,7 cm³/mol, $B_{1000\,K}$ =15,7 cm³/mol.
Los resultados coinciden con los valores experimentales de la Sección 8.2.

**8.11** La Ecuación (4.58) da $U_{m,intermol.} = -a/V_m$ para un fluido que obedece la Ecuación de Van der Waals. Suponiendo que $U_{m,intermol.} \approx 0$ en fase gaseosa, podemos utilizar $a/V_{m,pen,liq}$ para estimar $\Delta U_m$ del proceso de vaporización en el punto de ebullición normal (pen). La temperatura y la densidad en el punto de ebullición normal son 77,4 K y 0,805 g/cm³ para el $N_2$ y 188,1 K y 1,193 g/cm³ para el HCl. Utilice las constantes de Van der Waals recogidas en la Sección 8.4 para estimar $\Delta_{vap}H_{m,pen}$ del $N_2$, HCl y $H_2O$. Compare su resultado con los valores experimentales 1,33 kcal/mol para el $N_2$, 3,86 kcal/mol para el HCl y 9,7 kcal/mol para el $H_2O$.

Tenemos $\Delta_{vap}U_m \approx a/V_m = a\rho/M$ y $\Delta_{vap}H_m \approx a\rho/M + RT$. Para $N_2$ en su punto de ebullición normal, $\Delta_{vap}H_m \approx$ (1,35 × 10⁶ cm⁶ atm/mol²)(0,805 g/cm³)/(28 g/mol) + $RT$ = (3,9 × 10⁴ cm³ atm/mol) (1,987 cal/82,06 cm³ atm) + (1,987 cal/mol-K)(77,4 K) = 1,1 kcal/mol. Para HCl, $\Delta_{vap}H_m \approx$ (3,65 × 10⁶ cm⁶ atm/mol²)(1,193 g/cm³)/(36,5 g/mol) + $RT$ = 2,89 kcal/mol + 0,37 kcal/mol = 3,3 kcal/mol. Para $H_2O$, $\Delta_{vap}H_m \approx$(5,46 × 10⁶ cm⁶ atm/mol²)(0,96 g/cm³)/(18 g/mol) + $RT$ = 7,8 kcal/mol. Los resultados coinciden con los valores experimentales.

## Sección 8.5 Cálculos en el equilibrio líquido-vapor

**8.12** Utilice la hoja de cálculo de la Figura 8.6 para obtener estimaciones basadas en la Ecuación de Redlich-Kwong para la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados del propano a −20 C.

$T$ en la celda D2 está cambiada. La nueva gráfica muestra que necesitamos comenzar partiendo de un valor menor de $V_m$, así que se reduce el valor en A9 hasta que la gráfica comienza en un valor sustancialmente positivo para $P$. Un valor inicial de $V_m$ de 84 cm³/mol parece ser el apropiado. El valor máximo de $P$ es cercano a 12 atm, así que la presión de vapor está entre 0 y 12 atm; calculando el promedio de estos valores, partimos de una aproximación inicial de 6 atm en C3. Los valores de las columnas A y B muestran que 6 atm se corresponden con 2900 cm³/mol y para un valor entre 84 y 89 atm, así que utilizamos 2900 y 86 cm³/mol como los valores iniciales para $V_m^v$ y $V_m^l$.
Las limitaciones del Sover para C3, E3, y G3 han de ser modificadas apropiadamente. El Solver da 3,01 atm, 6375 cm³/mol, y 86,0 cm³/mol como presión de vapor, y volúmenes molares.

**8.13** Utilice una hoja de cálculo y los datos de la Tabla 8.1 para calcular las estimaciones de Redlich-Kwong para la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados del $CO_2$ a 0 C. Los valores experimentales son 34,4 atm, 47,4 cm³/mol y 452 cm³/mol.

Partiendo de la Tabla 8.1 y las Ecuaciones (8.20) y (8.21):

$b$ = 0,08664(82,06 cm³-atm/mol-K)(304,2 K)/(72,88 atm) = 29,68 cm³/mol,
$a$ = 0,42748(82,06 cm³-atm/mol-K)²(304,2 K)$^{2,5}$/(72,88 atm) = 6,375 × 10$^7$ K$^{1/2}$ cm$^6$ atm/mol².
Estos valores se introducen en C1 y E1 de la hoja de cálculo de la Figura 8.6 y se cambia la temperatura en D2. El nuevo gráfico no muestra un mínimo, indicando que debemos partir de un valor menor de $V_m$ en A9. Parece que 50 o 55 cm³/mol son aceptables. El máximo local de $P$ es a 48 atm, así que la presión de vapor está entre 0 y 48 atm, y utilizamos 24 atm como valor inicial. Los valores de las columnas A y B muestran que 24 atm se corresponden con volúmenes molares de aproximadamente 60 y 760 cm³/mol, así que utilizamos éstos como aproximaciones iniciales de $V_m$. Las limitaciones del Solver para C3, E3, y G3 han de ser modificadas apropiadamente. El Solver da 38,7 atm, 57,2 cm³/mol, y 390 cm³/mol.

**8.14** Utilice la Ecuación de Van der Waals para estimar la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados del propano a 25 °C.

La Tabla 8.1 y la Ecuación (8.18) dan $b$ = (82,06 cm³-atm/mol-K)(369,8 K)/8(41,9 atm) = 90,5 cm³/mol, $a$ = 27(82,06 cm³-atm/mol-K)²(369,8 K)²/64(41,9 atm) = 9,27 × 10$^6$ cm$^6$ atm/mol².
Cuando se sustituye la expresión de Van der Waals para $P$ en (8.24), obtenemos

$$P(V_m^v - V_m^l) = \int_{V_m^l}^{V_m^v} [RT/(V_m - b) - a/V_m^2)]\, dV_m, \text{ que da}$$

$$P = \frac{1}{V_m^v - V_m^l}\left[ RT \ln\frac{V_m^v - b}{V_m^l - b} + a\left(\frac{1}{V_m^v} - \frac{1}{V_m^l}\right)\right] \qquad (8.25)\ \text{vdW}$$

La hoja de cálculo de la Figura 8.6 se modifica cambiando los valores de $a$ y $b$, cambiando (de forma eficiente) las fórmulas en B9, B10,... por las expresiones Van der Waals para $P$, utilizando el lado derecho de la Ecuación (8.25) vdW (dada arriba) en C4, y utilizando el lado derecho de la segunda Ecuación de (8.2) reemplazando $V_m$ por $V_m^l$ o $V_m^v$, en E4, y G4, respectivamente. Las limitaciones de Solver para C3, E3, y G3 han de ser modificadas apropiadamente. La gráfica muestra que $P$ es demasiado alto a 95 cm³/mol, y un valor inicial apropiado de $V_m$ es 130 cm³/mol. El valor máximo local de $P$ está en 22 atm, y 11 atm es un valor inicial razonable para la presión de vapor. Los valores de las columnas A y B muestran que 11 atm se corresponden con más o menos 145 and 1885 cm³/mol, y éstos son valores iniciales razonables para $V_m$. El Solver da 16,6$_5$ atm , 141,5 cm³/mol, y 1093 cm³/mol.

**8.15** La **Ecuación de Soave-Redlich-Kwong** es

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)},$$

donde $b = 0{,}08664RT_c/P_c$ (como en la Ecuación de Redlich-Kwong) y $a(T)$ es la siguiente función de la temperatura:

$$a(T) = 0{,}42748(R^2T_c^2/P_c)\left\{1 + m - \left[1 - (T/T_c)^{0.5}\right]\right\}^2$$

$$m \equiv 0{,}480 + 1{,}574\omega - 0{,}176\omega^2$$

La magnitud $\omega$ es el **factor acéntrico** del gas, definido como

$$\omega \equiv -1 - \log_{10}(P_{vp}/P_c)\big|_{T/T_c = 0.7}$$

donde $P_{pv}$ es la presión de vapor del líquido cuando $T = 0{,}7T_c$. El factor acéntrico es próximo a cero en gases con moléculas aproximadamente esféricas de baja polaridad. En el Apéndice A del libro de *Reid, Prausnitz y Poling* hay una tabla de valores de $\omega$. La Ecuación de Soave-Redlich-Kwong tiene dos parámetros $a$ y $b$, pero la evaluación de estos parámetros requiere conocer tres propiedades del gas: $T_c$, $P_c$ y $\omega$. Para el propano, $\omega = 0{,}153$. (*a*) Demuestre que $a(T) = 1{,}08_2 \times 10^7$ atm cm$^6$ mol$^{-2}$ para el propano a 25°C. (*b*) Utilice la Ecuación de Soave-Redlich-Kwong para calcular la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados del propano a 25°C. Se puede utilizar la hoja de cálculo de Redlich-Kwong de la Figura 8.6 si se borran los factores $T^{1/2}$ en los denominadores de todas las fórmulas.

**(a)** $m = 0{,}480 + 1{,}574(0{,}153) - 0{,}176(0{,}153)^2 = 0{,}717$.

$$a = \frac{0{,}42748(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})^2(369{,}8\ \text{K})^2}{41{,}9\ \text{atm}}\left\{1+0{,}717\left[1-\left(\frac{298{,}15\ \text{K}}{369{,}8\ \text{K}}\right)^{1/2}\right]\right\}^2$$

$a = 1{,}08_2 \times 10^7$ cm$^6$ atm/mol$^2$

**(b)** Cambiamos el valor $a$ en C1 y eliminamos los factores $T^{1/2}$ en los denominadores de las fórmulas en las celdas C4, E4, G4, B9, B10, ... (haga esto de forma eficiente). El Solver da 9,47 atm, 97,6 cm$^3$/mol, y 2144 cm$^3$/mol.

**8.16** La **Ecuación de Peng-Robinson** es

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m+b)+b(V_m-b)}$$

donde

$$b = 0{,}07780RT_c/P_c$$

$$a(T) = 0{,}45724(R^2T_c^2/P_c)\left\{1+k\left[1-(T/T_c)^{1/2}\right]\right\}^2$$

$$k \equiv 0{,}37464 + 1{,}54226\omega - 0{,}26992\omega^2$$

donde $\omega$ está definido en el Problema 8.15. (*a*) Utilice los datos del Problema 8.15 para demostrar que, para el propano a 25°C, $a(T) = 1{,}13_3 \times 10^7$ atm cm$^6$ mol$^{-2}$. (*b*) Utilice la Ecuación de Peng-Robinson para predecir la presión de vapor y los volúmenes molares del líquido y el vapor saturados del propano a 25°C. Necesitará la integral

$$\int \frac{1}{x^2+sx+c}\,dx = \frac{1}{(s^2-4c)^{1/2}}\ln\frac{2x+s-(s^2-4c)^{1/2}}{2x+s+(s^2-4c)^{1/2}}$$

**(a)** Utilizando $\omega = 0{,}153$, encontramos $k = 0{,}604$. Partiendo de $T_c = 369{,}8$ K, $P_c = 41{,}9$ atm, y $k = 0{,}604$, obtenemos $b = 56{,}3_5$ cm$^3$/mol y $a = 1{,}13_3 \times 10^7$ atm cm$^6$/mol$^2$.

**(b)** Cuando se sustituye la expresión Peng-Robinson para $P$ en (8.24), obtenemos

$$P(V_m^v - V_m^l) = \int_{V_m^l}^{V_m^v}\{RT/(V_m-b) - a/[V_m(V_m+b)+b(V_m-b)]\}\,dV_m$$

Utilizando la integral dada con $s = 2b$ y $c = -b^2$, obtenemos

$$P = \frac{1}{V_m^v - V_m^l}\left[RT\ln\frac{V_m^v-b}{V_m^l-b} - \frac{a}{b\sqrt{8}}\ln\left(\frac{V_m^v+(1-\sqrt{2})b}{V_m^v+(1+\sqrt{2})b}\cdot\frac{V_m^l+(1+\sqrt{2})b}{V_m^l+(1-\sqrt{2})b}\right)\right] \quad \text{(PR)}$$

La hoja de cálculo de la Figura 8.6 se modifica cambiando los valores $a$ y $b$, cambiando (de forma eficiente) las fórmulas en B9, B10,... a la expresión Peng-Robinson para $P$, utilizando el lado derecho de la Ecuación (PR) (dada arriba) en C4, y utilizando el lado derecho de la Ecuación Peng-Robinson reemplazando $V_m$ por $V_m^l$ ó $V_m^v$, en E4 y G4, respectivamente. Un valor inicial adecuado es 85 cm³/mol en A9. El máximo de $P$ es 18 atm, y tomamos 9 atm como el valor inicial para la presión de vapor. Esta $P$ se corresponde con 86 y 2260 cm³/mol, que son los valores iniciales para los volúmenes molares. El Solver da 9,38 atm, 2143 y 86.1 cm³/mol.

**8.17** Para calcular $\Delta_{vap}H_m$ a partir de una Ecuación de estado cúbica, integramos la expresión $(\partial U_m/\partial V_m)_T = T(\partial P/\partial T)_{V_m} - P$ [Ecuación (4.47)] a lo largo del recorrido JKLMN de la Figura 8.5 para obtener

$$\Delta_{vap}U_m \equiv U_m^v - U_m^l = \int_{V_m^l}^{V_m^v}\left[T\left(\frac{\partial P_{ede}}{\partial T}\right)_{V_m} - P_{ede}\right]dV_m, \quad T \text{ const.}$$

donde $P_{ede}$ y $(\partial P_{ede}/\partial T)_{V_m}$ se calculan a partir de la Ecuación de estado. Depués utilizamos

$$\Delta_{vap}H_m = \Delta_{vap}U_m + P(V_m^v - V_m^l)$$

donde la presión de vapor $P$ y los volúmenes molares saturados se obtienen de la Ecuación de estado, como en la Sección 8.5. (*a*) Demuestre que la Ecuación de Redlich-Kwong conduce a

$$\Delta_{vap}H_m = \frac{3a}{2bT^{1/2}}\ln\frac{V_m^v(V_m^l+b)}{V_m^l(V_m^v+b)} + P(V_m^v - V_m^l)$$

(*b*) Calcule $\Delta_{vap}H_m$ para el propano a 25°C utilizando la Ecuación de Redlich-Kwong y los resultados del Ejemplo 8.1.

**(a)** Para $P = RT/(V_m - b) - a/[V_m(V_m+b)T^{1/2}]$,

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V_m} - P = T\left(\frac{R}{V_m - b} + \frac{a}{2V_m(V_m+b)T^{3/2}}\right) - \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m+b)T^{1/2}}\right) = \frac{3a}{2V_m(V_m+b)T^{1/2}}$$

Entonces, utilizando $\int[\upsilon(\upsilon+b)]^{-1}d\upsilon = b^{-1}\ln[\upsilon/(\upsilon+b)]$, obtenemos

$$\Delta_{vap}U_m = \int_{V_m^l}^{V_m^v}\frac{3a}{2V_m(V_m+b)T^{1/2}}dV_m = \frac{3a}{2bT^{1/2}}\ln\frac{V_m^v(V_m^l+b)}{V_m^l(V_m^v+b)}$$

y la suma de $P\,\Delta V$ da el resultado deseado.

**(b)** El ejemplo 8.1 daba $V_m^v = 1823$ cm³/mol and $V_m^l = 100{,}3$ cm³/mol. Entonces $P(V_m^v - V_m^l) =$ (10,85 atm)(1723 cm³/mol) = $1{,}869 \times 10^4$ cm³ atm/mol =1894 J/mol. Tenemos

$$\Delta_{vap}U_m = \frac{3(1{,}807\times10^8\ \text{cm}^6\ \text{atm K}^{1/2}/\text{mol}^2)}{2(62{,}7\ \text{cm}^3/\text{mol})(298{,}15\ \text{K})^{1/2}}\ln\frac{1823(100+63)}{100{,}3(1823+63)} = 1{,}13\times10^5\ \text{cm}^3\ \text{atm/mol} =$$

$1{,}14_6 \times 10^4$ J/mol. Entonces $\Delta_{vap}H =$ (11460 + 1894) J/mol = 13,3 kJ/mol.
(El valor experimental es 14,8 kJ/mol.)

**8.18** Para el éter dietílico, $P_c$ = 35,9 atm y $T_c$ = 466,7 K. La presión negativa más baja a la que se ha observado que se puede someter el éter dietílico líquido a 403 K es –14 atm. Utilice una hoja de cálculo para representar la isoterma de Redlich-Kwong a 403 K; encuentre el mínimo de presión (punto K de la Figura 8.5) del líquido sobrecalentado, y compárelo con el valor –14 atm.

Utilizando (8.20) y (8.21) se obtiene $a = 3{,}77 \times 10^8$ cm$^6$ atm K$^{1/2}$/mol$^2$ y $b$ = 92,4 cm$^3$/mol. Puede utilizarse la hoja de cálculo de la Figura 8.6 cambiando $a$, $b$, y $T$. Se obtiene una presión mínima de –14,5 atm a 210 cm$^3$/mol.

## Sección 8.7 Ley de los estados correspondientes

**8.19** Verifique la Ecuación reducida de Van der Waals (8.29) sustituyendo en (8.2) las expresiones (8.18) para $a$ y $b$, y (8.19) para $R$.

$$(P + 27R^2T_c^2/64P_cV_m^2)(V_m - RT_c/8P_c) = RT$$
$$[P + (27T_c^2/64P_cV_m^2)(64P_c^2V_{m,c}^2/9T_c^2)][(V_m - V_{m,c}/3) = (8P_cV_{m,c}/3T_c)T$$
$$(P + 3P_c/V_r^2)(V_m - V_{m,c}/3) = 8P_cV_{m,c}T_r/3$$
$$(P_r + 3/V_r^2)(V_r - 1/3) = 8T_r/3$$

**8.20** La Ecuación de estado de Berthelot para gases es

$$(P + a/TV_m^2)(V_m - b) = RT$$

($a$) Demuestre que los parámetros de la Ecuación de Berthelot son $a = 27R^2T_c^3/64P_c$ y $b = RT_c/8P_c$. ($b$) ¿Qué valor se predice para $Z_c$? ($c$) Escriba la Ecuación de Berthelot en forma reducida.

**(a)** $P = RT/(V_m - b) - a/TV_m^2$. Las condiciones del punto crítico $(\partial P/\partial V_m)_T = 0$ y $(\partial^2 P/\partial V_m^2)_T = 0$ conducen a $RT_c/(V_{m,c} - b)^2 = 2a/T_cV_{m,c}^3$ y $RT_c/(V_{m,c} - b)^3 = 3a/T_cV_{m,c}^4$.

Dividiendo de la primera Ecuación por la segunda da $V_{m,c} - b = 2V_{m,c}/3$ y $V_{m,c} = 3b$. Sustituyendo en la primera Ecuación da $RT_c/4b^2 = 2a/27b^3T_c$ y $T_c = (2/3)(2a/3bR)^{1/2}$. La sustitución en la Ecuación de Berthelot en el punto crítico da

$$P_c = \frac{R}{2b}\frac{2}{3}\left(\frac{2a}{3bR}\right)^{1/2} - \frac{a}{9b^2}\frac{3}{2}\left(\frac{3bR}{2a}\right)^{1/2} = \frac{\sqrt{2}\,a^{1/2}R^{1/2}}{12\sqrt{3}\,b^{3/2}}$$

La división de esta Ecuación de $P_c$ por la expresión anterior de $T_c$ da $P_c/T_c = R/8b$, así que $b = RT_c/8P_c$. La expresión anterior de $P_c$ da

$$a = \frac{144 \times 3}{2}\frac{P_c^2b^3}{R} = \frac{216P_c^2R^3T_c^3}{8^3P_c^3R} = \frac{27}{64}\frac{R^2T_c^3}{P_c}$$

**(b)** $$Z_c = \frac{P_cV_{m,c}}{RT_c} = \frac{\sqrt{2}}{12\sqrt{3}}\frac{a^{1/2}R^{1/2}}{b^{3/2}}\frac{3b}{R}\frac{3}{2}\left(\frac{3bR}{2a}\right)^{1/2} = \frac{3}{8} = 0{,}375$$

**(c)** Sustituyendo $R = 8P_cV_{m,c}/3T_c$ y la expresión anterior para $a$ y $b$ en la Ecuación de Berthelot, y dividiendo por $P_cV_{m,c}$ da

$$\left(P+\frac{27}{64}\frac{R^2T_c^3}{P_c}\frac{1}{TV_m^2}\right)\left(V_m-\frac{RT_c}{8P_c}\right)=RT$$

$$\left(P+\frac{27}{64}\frac{64}{9}\frac{P_c^2V_{m,c}^2}{T_c^2}\frac{T_c^3}{P_c}\frac{1}{TV_m^2}\right)\left(V_m-\frac{8P_cV_{m,c}}{3T_c}\frac{T_c}{8P_c}\right)=\frac{8P_cV_{m,c}}{3T_c}T$$

$$\left(P_r+\frac{3}{V_r^2T_r}\right)\left(V_r-\frac{1}{3}\right)=\frac{8}{3}T_r$$

**8.21** Para el $C_2H_6$, $V_{m,c}$ = 148 cm³/mol. Utilice la Ecuación de Van der Waals reducida (8.29) para contestar al Problema 8.7. Fíjese que el resultado es muy distinto al del Problema 8.7*b*.

Partiendo de (8.29), $P_r = 8T_r/3(V_r - \frac{1}{3}) - 3/V_r^2$. $T_r = T/T_c = 310{,}6/305{,}4 = 1{,}017$; $V_r = V_m/V_{m,c} = V/nV_{m,c} = (200\text{ cm}^3)/(2{,}488\text{ mol})(148\text{ cm}^3/\text{mol}) = 0{,}543$. Entonces $P_r = 8(1{,}017)/3(0{,}543 - 0{,}333) - 3/(0{,}543)^2 = 2{,}75 = P/P_c$ y $P = 2{,}75P_c = 132\frac{1}{2}$ atm.

**8.22** Para los gases que cumplen la ley de los estados correspondientes, el segundo coeficiente del virial $B$ se representa de forma muy precisa por medio de la Ecuación (*McGlashan*, pág. 203)

$$BP_c/RT_c = 0{,}597 - 0{,}462e^{0.7002T_c/T}$$

Utilice esta Ecuación y los datos de la Tabla 8.1 para calcular $B$ del Ar a 100, 200, 300, 500 y 1000 K, y compare los resultados con los valores experimentales de la Sección 8.2.

$B = (82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(150{,}9\text{ K})(48.3\text{ atm})^{-1}[0{,}597 - 0{,}462e^{0.7002(150.9\text{ K})/T}] =$ $[153{,}1 - 118{,}4e^{(105.66\text{ K})/T}]$ cm³/mol. At $T$ = 100, 200, 300, 500, y 1000 K, tenemos (en cm³/mol) $-187._5$, $-47._7$, $-15._3$, $6._8$, $21._5$. El resultado coincide con el valor experimental.

## Sección 8.8
## Diferencias entre las propiedades termodinámicas del gas real y del gas ideal

**8.23** Utilice la Ecuación del virial en la forma (8.5) para demostrar que, a $T$ y $P$,

$$H_m^{id} - H_m = RT^2\left[\frac{dB^\dagger}{dT}P + \frac{1}{2}\frac{dC^\dagger}{dT}P^2 + \cdots\right]$$

$$S_m^{id} - S_m = R\left[\left(B^\dagger + T\frac{dB^\dagger}{dT}\right)P + \frac{1}{2}\left(C^\dagger + T\frac{dC^\dagger}{dT}\right)P^2 + \cdots\right]$$

$$G_m^{id} - G_m = -RT\left[B^\dagger P + \frac{1}{2}C^\dagger P^2 + \cdots\right]$$

Como se apunta en la Sección 8.8, a $T$ y $P^\circ$, $H_m^{id} - H_m = \int_0^{P^\circ}[T(\partial V_m/\partial T)_P - V_m]\,dP$. La derivada de (8.5) da $(\partial V_m/\partial T)_P = RP^{-1}(1 + B^\dagger P + C^\dagger P^2 + \cdots) + RTP^{-1}(PB^{\dagger\prime} + P^2C^{\dagger\prime} + \cdots)$, donde el signo (′) indica la derivada con respecto a $T$. El uso de (8.5) da $T(\partial V_m/\partial T)_P - V_m = RT^2P^{-1}(PB^{\dagger\prime} + P^2C^{\dagger\prime} + \cdots)$. Por tanto $H_m^{id} - H_m = \int_0^{P^\circ} RT^2(B^{\dagger\prime} + PC^{\dagger\prime} + \cdots)\,dP = RT^2[P^\circ B^{\dagger\prime} + \frac{1}{2}(P^\circ)^2C^{\dagger\prime} + \cdots]$. $S_m^{id} - S_m = \int_0^{P^\circ}[(\partial V_m/\partial T)_P - R/P]\,dP = \int_0^{P^\circ}[R(B^\dagger + C^\dagger P + \cdots) + RT(B^{\dagger\prime} + PC^{\dagger\prime} + \cdots)]\,dP = R(B^\dagger + TB^{\dagger\prime})P^\circ + \frac{1}{2}R(C^\dagger + TC^{\dagger\prime})(P^\circ)^2 + \cdots$.

Finalmente, $G_m^{id} - G_m = (H_m^{id} - H_m) - T(S_m^{id} - S_m)$.
Usando los resultados anteriores da $G_m^{id} - G_m = -RT[B'P + \frac{1}{2}C'(P)^2 + \cdots]$.

**8.24** (*a*) Utilice los resultados del Problema 8.23 y las Ecuaciones (8.9) y (8.6) para demostrar que, para un gas de Van der Waals a $T$ y $P$, $H_m^{id} - H_m = (2a/RT - b)P + \cdots$ y $S_m^{id} - S_m = (a/RT^2)P + \cdots$. (*b*) Para el $C_2H_6$, $T_c = 305{,}4$ K y $P_c = 48{,}2$ atm. Calcule los valores de $H_m^{id} - H_m$ y $S_m^{id} - S_m$ predichos por la Ecuación de Van der Waals para el $C_2H_6$ a 298 K y 1 bar. (A 1 bar, las potencias de $P$ mayores que la primera pueden despreciarse cometiendo un error despreciable.) Compare sus resultados con los valores experimentales 15 cal/mol y 0,035 cal/(mol K).

**(a)** La comparación de (8.9) con (8.4) da que la estimación de Van der Waals de los coeficientes del virial son $B = b - a/RT$, $C = b^2$, ... El uso de (8.6) da $B' = b/RT - a/R^2T^2$, ... . La derivada da $B'' = -b/RT^2 + 2a/R^2T^3$, ... . La sustitución por los resultados del Problema 8.23 da $H_m^{id} - H_m = RT^2(-b/RT^2 + 2a/R^2T^3)P^2 + \cdots = (2a/RT - b)P^2 + \cdots$ y da $S_m^{id} - S_m = (a/RT^2)P^2 + \cdots$.

**(b)** Partiendo de (8.18), $a = 27R^2T_c^2/64P_c = 5{,}50 \times 10^6$ cm$^6$ atm/mol$^2$ y $b = RT_c/8P_c = 65{,}0$ cm$^3$/mol. Entonces $H_m^{id} - H_m = (0{,}987 \text{ atm}) \times [2(5{,}50 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm/mol}^2)/(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298 \text{ K}) - 65{,}0 \text{ cm}^3\text{/mol}] = (379 \text{ cm}^3\text{-atm/mol})(1{,}987 \text{ cal}/82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = 9{,}2$ cal/mol.
También $S_m^{id} - S_m = [(5{,}50 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm/mol}^2)/(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298 \text{ K})^2](0{,}987 \text{ atm}) = (0{,}74 \text{ cm}^3 \text{ atm/mol-K})(1{,}987 \text{ cal}/82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}) = 0{,}018$ cal/mol-K. Estos son sustancialmente menores que los valores experimentales.

**8.25** Aunque el comportamiento global de la Ecuación de Berthelot (Problema 8.20) es bastante pobre, proporciona estimaciones bastante buenas de $H_m^{id} - H_m$ y $S_m^{id} - S_m$ para muchos gases a presiones bajas. Desarrolle la Ecuación de Berthelot en serie del virial y utilice la aproximación del Problema 8.24*a* para demostrar que la Ecuación de Berthelot a $T$ y $P$ da: $H_m^{id} - H_m = (3a/RT^2 - b)P + \cdots$ y $S_m^{id} - S_m = (2a/RT^3)P + \cdots$. (*b*) Desprecie los términos posteriores a $P$ y utilice los resultados del Problema 8.20*a* para demostrar que la Ecuación de Berthelot predice $H_m^{id} - H_m \approx 81RT_c^3P/64T^2P_c - RT_cP/8P_c$ y $S_m^{id} - S_m \approx 27RT_c^3P/32T^3P_c$. (*c*) Utilice la Ecuación de Berthelot para calcular $H_m^{id} - H_m$ y $S_m^{id} - S_m$ para el $C_2H_6$ a 298 K y 1 bar y compare sus resultados con los valores experimentales. Véanse los datos en el Problema 8.24*b*. (*d*) Utilice la Ecuación de Berthelot para calcular $S_m^{id} - S_m$ del $SO_2$ ($T_c = 430{,}8$ K, $P_c = 77{,}8$ atm) a 298 K y 1 atm.

**(a)** La Ecuación de Berthelot cuando se resuelve para $P$ y se multiplica por $V_m/RT$ es $PV_m/RT = V_m/(V_m - b) - a/RTV_m = 1/(1 - b/V_m) - a/RTV_m$. El uso de (8.8) con $x = b/V_m$ da $PV_m/RT = 1 + (b - a/RT^2)/V_m + B^2/V_m^2 + \cdots$. La comparación con (8.4) da que la estimación de Berthelot de los coeficientes del virial son $B = b - a/RT^2$, $C = b^2$, ... . Usando (8.6) da $B' = b/RT - a/R^2T^3$, ... . La derivada da $B' = -b/RT^2 + 3a/R^2T^4$. Usando de los resultados del Problema 8.23 da $H_m^{id} - H_m = (3a/R^2 - b)P^2 + \cdots$ y $S_m^{id} - S_m = (2a/RT^3)P^2 + \cdots$.

**(b)** La sustitución de las expresiones $a$ y $b$ del Problema 8.20a da $H_m^{id} - H_m = (81RT_c^3/64P_cT^2 - RT_c/8P_c)P^2 + \cdots$ y $S_m^{id} - S_m = (27RT_c^3/32P_cT^3)P^2 + \cdots$.

**(c)** La sustitución de los resultados de (b) da
$S_m^{id} - S_m = (27/32)(1{,}987 \text{ cal/mol-K})(305{,}4 \text{ K}/298 \text{ K})^3(0{,}987/48{,}2) = 0{,}037$ cal/mol-K y
$H_m^{id} - H_m = 15$ cal/mol. El acuerdo con los datos experimentales es excelente.

**(d)** $S_m^{id} - S_m = (27/32)(1{,}987 \text{ cal/mol-K})(430{,}8/298)^3(1/77{,}8) = 0{,}065 \text{ cal/mol-K}$.

**8.26** (*a*) Sea $V_m$ el volumen molar de un gas real a $T$ y $P$ y sea $V_m^{id}$ el volumen molar del gas ideal a $T$ y $P$. En el proceso (5.13), fíjese que $V_m \to \infty$ cuando $P \to 0$. Utilice una modificación del proceso (5.13) en el que se sustituye el paso (*c*) por dos pasos, una contracción desde volumen molar infinito hasta volumen molar $V_m$, seguida por un cambio de volumen molar desde $V_m$ hasta $V_m^{id}$, para demostrar que

$$A_m^{id}(T,P) - A_m(T,P) = \int_\infty^{V_m} \left( P' - \frac{RT}{V_m'} \right) dV_m' - RT \ln \frac{V_m^{id}}{V_m}$$

donde la integral se calcula a $T$ constante y $V_m^{id} \equiv RT/P$. La utilización de esta fórmula resulta conveniente en Ecuaciones como la de Redlich-Kwong y Van der Waals, que dan $P$ en función de $V_m$. No se necesitan fórmulas para $S_m^{id} - S_m$ y $H_m^{id} - H_m$, ya que estas diferencias se deducen fácilmente a partir de $A_m^{id} - A_m$, utilizando $(\partial A_m/\partial T)_V = -S_m$ y $A_m = U_m - TS_m = H_m - PV_m - TS_m$. (*b*) Para la Ecuación de Redlich-Kwong demuestre que, a $T$ y $P$, $A_m^{id} - A_m = RT \ln(1 - b/V_m) + (a/bT^{1/2}) \ln(1 + b/V_m) - RT \ln(V_m^{id}/V_m)$. (*c*) A partir de (*b*), deduzca las expresiones de $S_m^{id} - S_m$ y $U_m^{id} - U_m$ para un gas de Redlich-Kwong.

**(a)** Utilizamos el siguiente camino isotérmico (*rg* = gas real, *ig* = gas ideal):
$rg(V_m) \xrightarrow{1} rg(V_m = \infty) \xrightarrow{2} ig(V_m = \infty) \xrightarrow{3} ig(V_m) \xrightarrow{4} ig(V_m, id)$ Partiendo de $dA_m = -S_m\,dT - P\,dV_m$, tenemos $(\partial A_m/\partial V_m)_T = -P$. Entonces $\Delta A_{m,1} = -\int_{V_m}^{\infty} P\,dV_m' = \int_{\infty}^{V_m} P\,dV_m'$; $\Delta A_{m,2} = 0$ (ya que $\Delta U_2 = 0$ y $\Delta S_2 = 0$, como se indica en el Capítulo 5); $\Delta A_{m,3} = -\int_{\infty}^{V_m} P_{id}\,dV_m' = -\int_{\infty}^{V_m} (RT/V_m')\,dV_m'$; $\Delta A_{m,4} = -\int_{V_m}^{V_m^{id}} (RT/V_m')\,dV_m' = -RT \ln(V_m^{id}/V_m)$. $A_{m,id}(T,P) - A_m(T,P) = \Delta A_{m,1} + \Delta A_{m,2} + \Delta A_{m,3} + \Delta A_{m,4} = \int_{\infty}^{V_m} (P - RT/V_m')\,dV_m' - RT \ln(V_m^{id}/V_m)$.

**(b)** Resolviendo (8.3) para $P$ y sustituyéndolo en el resultado de (a), tenemos $A_m^{id} - A_m = \int_{\infty}^{V_m} [RT/(V_m' - b) - a/V_m'(V_m' + b)T^{1/2} - RT/V_m']\,dV_m' - RT \ln(V_m^{id}/V_m) = [RT \ln(V_m' - b) - (a/T^{1/2})(-1/b) \ln(1 + b/V_m') - RT \ln V_m']_{\infty}^{V_m} - RT \ln(V_m^{id}/V_m) = [RT \ln(1 - b/V_m') + (a/bT^{1/2}) \ln(1 + b/V_m')]_{\infty}^{V_m} - RT \ln(V_m^{id}/V_m) = RT \ln(1 - b/V_m) + (a/bT^{1/2}) \ln(1 + b/V_m) - RT \ln(V_m^{id}/V_m)$

**(c)** $S_m^{id} - S_m = -(\partial/\partial T)_V (A_m^{id} - A_m) = -R \ln(1 - b/V_m) + (a/2bT^{3/2}) \ln(1 + b/V_m) + R \ln(V_m^{id}/V_m)$.
$U_m^{id} - U_m = (A_m^{id} - A_m) + T(S_m^{id} - S_m) = (3a/2bT^{3/2}) \ln(1 + b/V_m)$.

**8.27** Utilice la Ecuación de los estados correspondientes del Problema 8.22 para $B$, los datos del Problema 8.24 y los resultados del Problema 8.23 para estimar $H_m^{id} - H_m$ y $S_m^{id} - S_m$ del $C_2H_6$ a 298 K y 1 bar, y compare sus resultados con los valores experimentales.

La derivada da $dB/dT = (RT_c/P_c)(-0{,}462)(-0{,}7002T_c/T^2)e^{0{,}7002T_c/T} = 0{,}3235(RT_c^2/P_cT^2)\,e^{0{,}7002T_c/T}$.
Partiendo de (8.6), $B^* = B/RT$ y $dB^*/dT = (dB/dT)/RT - B/RT^2$. La sustitución de $T_c = 305{,}4$ K, $P_c = 48{,}2$ atm, y $T = 298$ K en las ecuaciones para $B$ y $dB/dT$ da $B = -182$ cm$^3$/mol y $dB/dT = 1{,}186$ cm$^3$/mol-K.
Entonces $B^* = B/RT = -0{,}00744$ atm$^{-1}$ y $dB^*/dT = (1{,}186 \text{ cm}^3\text{/mol-K})/(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298 \text{ K}) + (182 \text{ cm}^3\text{/mol})/(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298 \text{ K})^2 = 7{,}35 \times 10^{-5}$ atm$^{-1}$ K$^{-1}$.
Partiendo del Problema 8.23, $H_m^{id} - H_m = RT^2P^*\,dB^*/dT =$
$(1{,}987 \text{ cal/mol-K})(298 \text{ K})^2(750/760)\text{atm}(7{,}35 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 13$ cal/mol y $S_m^{id} - S_m =$
$RP^*(B^* + T\,dB^*/dT) = (1{,}987 \text{ cal/mol-K})(0{,}987 \text{ atm})[-0{,}00744 + 298(7{,}35 \times 10^{-5})]\text{atm}^{-1} = 0{,}028$ cal/mol-K.

## Sección 8.9 Series de Taylor

**8.28** Utilice (8.32) para verificar el desarrollo en serie de Taylor (8.8) para $1/(1-x)$.

$f(x) = (1-x)^{-1}, f'(x) = (1-x)^{-2}, f''(x) = 2(1-x)^{-3}, f'''(x) = 3 \cdot 2(1-x)^{-4}, \ldots . f(0) = 1, f'(0) = 1, f''(0) = 2, f'''(0) = 3 \cdot 2, \ldots f(x) = 1 + (x-0) + 2(x-0)^2/2! + 3 \cdot 2(x-0)^3/3! + \cdots = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots$

**8.29** Verifique el desarrollo en serie de Taylor (8.36) para $\ln x$.

$f(x) = \ln x, f'(x) = 1/x, f''(x) = -1/x^2, f'''(x) = 2/x^3, f^{(iv)}(x) = -3 \cdot 2/x^4, \ldots f(1) = 0, f'(1) = 1, f''(1) = -1, f'''(1) = 2, f^{(iv)}(1) = -3 \cdot 2, \ldots . \ln x = 0 + (x-1) - (x-1)^2/2! + 2(x-1)^3/3 \cdot 2 - 3 \cdot 2 (x-1)^4/4 \cdot 3 \cdot 2 + \cdots = (x-1) - (x-1)^2/2 + (x-1)^3/3 - (x-1)^4/4 + \cdots$

**8.30** Verifique el desarrollo en serie de Taylor (8.37) para $e^x$.

$f(x) = e^x, f'(x) = e^x, f''(x) = e^x, \cdots . f(0) = 1, f'(0) = 1, f''(0) = 1, \cdots e^x = 1 + x + x^2/2! + x^3/3! + \cdots$

**8.31** Deduzca el desarrollo en serie de Taylor (8.38) para cos $x$ derivando (8.35).

$(d/dx)(\text{sen } x) = \cos x = 1 - 3x^2/3! + 5x^4/5! - \cdots = 1 - x^2/2! + x^4/4! - \cdots .$

**8.32** Utilice (8.35) para calcular el seno de 35° con cuatro cifras significativas. Antes de empezar, decida si el valor de $x$ en (8.35) se expresa en grados o en radianes.

$x$ está en radianes; 35° = 0.610865 rad. La sustitución en (8.35) da sen 35° = 0.5736.

**8.33** Este problema es sólo para aquéllos para quienes sea familiar el concepto de plano complejo (en el que las partes real e imaginaria de un número se representan en los ejes horizontal y vertical). Se puede demostrar que el *radio de convergencia c* en (8.34) de la serie de Taylor (8.32) es igual a la distancia entre el punto $a$ y la singularidad del plano complejo más próxima a $a$ (vea *Sokolnikoff y Redheffer*, Sección 8.10). Determine el radio de convergencia del desarrollo en serie de Taylor de $1/(x^2 + 4)$ alrededor de $a = 0$.

La función $1/(x^2 + 4)$ tiene singularidades en $x = 2i$ y $x = -2i$ (donde $x^2 + 4 = 0$).
La distancia entre el origen (*punto a*) y cada una de estas singularidades es 2, por lo tanto $b = 2$.

**8.34** Utilice una calculadora programable o un ordenador para calcular la serie truncada de Taylor de $e^x, \Sigma_{n=0}^{m} x^n / n!$, para $m = 5$, 10 y 20, y (*a*) $x = 1$; (*b*) $x = 10$. Compare los resultados de cada uno de estos casos con $e^x$.

**(a)** $\Sigma_{n=0}^{5} 1^n/n! = 2{,}7166667$, $\Sigma_{n=0}^{10} 1^n/n! = 2{,}7182818$, $\Sigma_{n=0}^{20} 1^n/n! = 2{,}7182818$. El valor exacto es $e = 2{,}7182818$.

**(b)** Para $x = 10$, encontramos 1477,6667, 12842,305, y 21991,482 para $n = 5$, 10, y 20. El valor exacto es $e^{10} = 22026{,}466$. (Para $n = 30$, encontramos 22026,464.) Un programa en BASIC es

```
10 INPUT "X=";X
20 FOR M = 5 TO 20 STEP 5
70 S = S + X^N/NF
80 NEXT N
```

```
30 S = 1                          90 PRINT "M=";M;" SUM=";S
40 NF = 1                         100 NEXT M
50 FOR N = 1 TO M                 110 END
60 NF = N*NF
```

## Problemas Generales

**8.35** El punto de ebullición normal del benceno es 80 °C. La densidad del benceno líquido a 80 °C es 0,81 g/cm³. Estime $P_c$, $T_c$ y $V_{m,c}$ para el benceno.

De la Sección 8.3, $T_c \approx 1{,}6T_b = 1{,}6(353\text{ K}) = 565\text{ K}$; $V_{m,c} \approx 2{,}7V_{m,b} = 2{,}7(78\text{ g/mol})/(0{,}81\text{ g/cm}^3) = 260\text{ cm}^3\text{/mol}$. De la Sección 8.4, $Z_c$ normalmente está entre 0,25 y 0,30, así que tomaremos $Z_c = P_c V_{m,c}/RT_c \approx 0{,}275$. Entonces

$$P_c \approx 0{,}275\frac{RT_c}{V_{m,c}} \approx \frac{(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(565\text{ K})0{,}275}{260\text{ cm}^3\text{/mol}} = 49\text{ atm}$$

(Los valores experimentales son 562 K, 259 cm³/mol, 48 atm).

**8.36** La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,766 torr. Calcule $\Delta G^\circ_{298}$ para el proceso $H_2O(l) \rightarrow H_2O(g)$; no suponga vapor ideal; en su lugar, utilice los resultados del Problema 8.24*a* y los datos de la Sección 8.4 para tener en cuenta la no idealidad. Compare su resultado con el del Problema 7.50 y con el valor determinado a partir de los datos de $\Delta_f G^\circ_{298}$ del Apéndice.

Utilice el camino isotérmico: liq(1 bar) $\xrightarrow{a}$ liq(23,766 torr) $\xrightarrow{b}$ vap(23,766 torr) $\xrightarrow{c}$ vap ideal (23,766 torr) $\xrightarrow{d}$ vap ideal (1 bar). Para el proceso (a), el Problema 7.50 da $\Delta G_{m,a} = -1{,}8$ J/mol.

Para el proceso (b), $\Delta G_{m,b} = 0$, ya que éste es un proceso reversible a $T$ y $P$ constantes.

Para el proceso (c), el Problema 8.24a da $\Delta G_{m,c} = \Delta H_{m,c} - T\Delta S_{m,c} \approx (a/RT - b)P =$

$$\left[\frac{5{,}47\times10^6\text{ cm}^6\text{-atm/mol}^2}{(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298\text{ K})} - 30{,}5\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}\right]\frac{23{,}766}{760}\text{atm} = 6{,}04\frac{\text{cm}^3\text{ atm}}{\text{mol}}\frac{8{,}314\text{ J}}{82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm}} = 0{,}6\text{ J/mol}$$

Para el proceso (d), el Problema 7.50 da $\Delta G_{m,d} = 8557{,}2$ J/mol. El $\Delta G_m$ neto es 8556,0 J/mol comparable con 8555,4 J/mol en el Problema 7.50 y 8557 J/mol de los datos del Apéndice.

**8.37** (*a*) Utilice la Ecuación del virial (8.5) para demostrar que

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{C_{P,m}}\left(\frac{dB'}{dT} + \frac{dC'}{dT}P + \frac{dD'}{dT}P^2 + \cdots\right)$$

$$\lim_{P\to0}\mu_{JT} = (RT^2/C_{P,m})(dB'/dT) \neq 0$$

Por lo tanto, incluso siendo cero el coeficiente de Joule–Thomson de un gas ideal, el coeficiente de Joule–Thomson de un gas real no se anula en el límite de presión cero. (*b*) Utilice (8.4) para demostrar que, en un gas real, $(\partial U/\partial V)_T \rightarrow 0$ cuando $P \rightarrow 0$.

**(a)** El uso de las Ecuaciones (4.52) y (8.5) da $\mu_{JT} = (1/C_{P,m})[T(\partial V_m/\partial T)_P - V_m] =$
$C_{P,m}^{-1}\{T[(R/P)(1 + B'P + C'P^2 + \cdots) + (RT/P)(P\,dB'/dT + P^2\,dC'/dT + \cdots)] - (RT/P)(1 + B'P + C'P^2 + \cdots)\} =$
$(RT^2/C_{P,m})(dB'/dT + P\,dC'/dT + P^2\,dD'/dT + \cdots)$ $\lim_{P\to 0} \mu_{JT} = (RT^2/C_{P,m})dB'/dT$

**(b)** Las Ecuaciones (4.47) y (8.4) dan $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P =$

$$T\left[\frac{R}{V_m}\left(1 + \frac{B}{V_m} + \cdots\right) + \frac{RT}{V_m}\left(\frac{1}{V_m}\frac{dB}{dT} + \cdots\right)\right] - \frac{RT}{V_m}\left(1 + \frac{B}{V_m} + \cdots\right) =$$

$$\frac{RT^2}{V_m}\left(\frac{1}{V_m}\frac{dB}{dT} + \cdots\right).$$ Cuando $P \to 0$, $V_m \to \infty$ y $(\partial U/\partial V)_T \to 0$.

**8.38** Utilice la Ecuación del virial (8.4) para demostrar que, para un gas real,

$$\lim_{P\to 0}(V_m - V_m^{id}) = B(T)$$

Partiendo de (8.4), $V_m - V_m^{id} = (RT/P)(1 + B/V_m + C/V_m^2 + \cdots) - RT/P = RT(B/PV_m + C/PV_m^2 + \cdots)$.
En el límite $P \to 0$, tenemos $PV_m = RT$ y $V_m - V_m^{id} \to B + C/V_m + \cdots \to B$, ya que $V_m \to \infty$ cuando $P \to 0$.

**8.39** A $P$ bajas, se pueden omitir todos los términos salvo el primero en el desarrollo en serie de $\mu_{JT}$ del Problema 8.37. (*a*) Demuestre que la Ecuación de Van der Waals (8.9) predice $\mu_{JT} = (2a/RT - b)/C_{P,m}$ a $P$ baja. (*b*) A temperaturas bajas, el término atractivo $2a/RT$ es mayor que el término repulsivo $b$, y el valor de $\mu_{JT}$ de $P$ bajas es positivo. A temperaturas elevadas, $b > 2a/RT$, y $\mu_{JT} < 0$. La temperatura a la cual $\mu_{JT}$ se anula en el límite $P \to 0$ es la temperatura de inversión de baja presión, $T_{i,P\to 0}$. Para el $N_2$, utilice los datos de la SEcuación 8.4 y los del Apéndice para calcular las predicciones de la Ecuación de Van der Waals para $T_{i,P\to 0}$ y para $\mu_{JT}$ a 298 K y baja $P$. Compare estos resultados con los valores experimentales 638 K y 0,222 K/atm. (Se pueden obtener resultados mejores con una Ecuación de estado más exacta la de Redlich-Kwong, por ejemplo.)

**(a)** Al igual que en el Problema 8.24, la Ecuación de Van der Waals da $B' = b/RT - a/R^2T^2$ y $B'' = -b/RT^2 + 2a/R^2T^3$. La sustitución en la Ecuación del Problema 8.37a, despreciando todos los términos excepto el primero da $\mu_{JT} = (2a/RT - b)/C_{P,m}$ como la estimación de $\mu_{JT}$ a $P$ baja.

**(b)** A la temperatura de inversión, a $P$ baja, $\mu_{JT}$ es cero, así que $(2a/RT - b)/C_{P,m} = 0$ y $T_{i,P\to 0} = 2a/bR = 2(1{,}35 \times 10^6 \text{ atm cm}^6 \text{ mol}^{-2})/(38{,}6 \text{ cm}^3/\text{mol})(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K}) = 852$ K, donde se utilizaron los valores $a$ y $b$ de $N_2$ de la Sección 8.4. El cálculo de $\mu_{JT}$ a baja $P$ y 298-K es =

$$\mu_{JT} = \left[\frac{2(1{,}35 \times 10^6 \text{ atm cm}^6 \text{ mol}^{-2})}{(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298 \text{ K})} - 38{,}6 \text{ cm}^3/\text{mol}\right]\frac{1}{6{,}96 \text{ cal/mol-K}} =$$

$$(10{,}3 \text{ cm}^3 \text{ K/cal})\frac{1{,}987 \text{ cal}}{82{,}06 \text{ cm}^3 \text{ atm}} = 0{,}250 \text{ K/atm}$$

donde $C_P$ procede del Apéndice y se utilizaron (1.19) y (1.21). El resultado comparado con $\mu_{JT}$ experimental es bueno, pero $T_i$ no está bien predicho.

**8.40** Para cada uno de los pares siguientes, establezca cuál de las especies tiene la mayor constante $a$ de Van der Waals, la mayor constante $b$ de Van der Waals, la mayor $T_c$ y el mayor $\Delta_{vap}H_m$ en el punto de ebullición normal. (*a*) He ó Ne; (*b*) $C_2H_6$ ó $C_3H_8$; (*c*) $H_2O$ ó $H_2S$.

**(a)** El mayor tamaño de un átomo de neón implica que Ne tiene atracciones intermoleculares más

fuertes que He, así que Ne tiene $a$ mayor, mayor $T_c$, y mayor $\Delta_{vap}H_m$. Los átomos Ne son mayores así que Ne tiene mayor valor $b$.

**(b)** $C_3H_8$ tiene atracciones intermoleculares más fuertes y mayor tamaño, y por ello tiene mayores $a$, $T_c$, $\Delta_{vap}H_m$, y $b$.

**(c)** Debido a los enlaces de hidrógeno, $H_2O$ tiene más fuertes atracciones intermoleculares, y por tanto mayores $a$, $T_c$, y $\Delta_{vap}H_m$. La molécula $H_2S$ es mayor que la molécula $H_2O$, por lo tanto $H_2S$ tiene mayor $b$.

**8.41** La Ecuación de Van der Waals es cúbica en $V_m$, por lo que es bastante tedioso despejar $V_m$ a $T$ y $P$ dados. Una forma de calcular $V_m$ es mediante aproximaciones sucesivas. Escribimos $V_m = b + RT/(P + a/V_m^2)$. Para obtener una estimación inicial $V_{m0}$ de $V_m$, despreciamos $a/V_m^2$ para obtener $V_{m0} = b + RT/P$. Una estimación mejorada es $V_{m1} = b + RT/(P + a/V_{m0}^2)$. Partiendo de $V_{m1}$ obtenemos $V_{m2}$, etc. Utilice aproximaciones sucesivas para determinar $V_m$ de Van der Waals para el $CH_4$ a 273 K y 100 atm, sabiendo que $T_c$ = 190,6 K y $P_c$ = 45,4 atm para el $CH_4$. (El cálculo resulta más entretenido si se hace en una calculadora programable.) Compare el resultado con el $V_m$ experimental que se saca de la Figura 8.1.

Partiendo de (8.18), $b = RT_c/8P_c$ = (82,06 cm³-atm/mol-K)(190,6 K)/8(45,4 atm) = 43,1 cm³/mol;
$a = 27R^2T_c^2/64P_c = 2{,}27 \times 10^6$ cm⁶ atm mol⁻².
$V_{m,0} = b + RT/P$ = 43,1 cm³/mol + (82,06 cm³-atm/mol-K)(273 K)/(100 atm) = 267 cm³/mol.
$V_{m,1} = b + RT/(P + a/V_{m,0}^2)$ =

$$43{,}1 \text{ cm}^3/\text{mol} + \frac{(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-/mol-K})(273 \text{ K})}{100 \text{ atm} + (2{,}27 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm/mol}^2)/(267 \text{ cm}^3/\text{mol})^2}$$

$V_{m,1}$ = 213 cm³/mol. $V_{m,2} = b + RT/(P + a/V_{m,1}^2)$ = 192 cm³/mol; $V_{m,3}$ = 182 cm³/mol. Cálculos sucesivos dan (en cm³/mol): 176, 172, 170, 169, 168, 167, 166,6, 166, y 166. Partiendo de la Figura 8.1a, para $CH_4$ a 100 atm y 0°C, $Z = 0{,}78_5 = PV_m/RT$ y $V_m = 0{,}78_5 RT/P = 0{,}78_5$(82,06 cm³-atm/mol-K)(273 K)/(100 atm) = 176 cm³/mol. Un programa de BASIC es

```
10 DIM V(100)
20 INPUT "A=";A
22 INPUT "B=";B
24 INPUT "P=";P
26 INPUT "T=";T
30 R = 82.06
40 V(1) = B + R*T/P
50 FOR I = 1 TO 99
60 V(I+1) = B + R*T/(P + A/V(I)^2)
70 PRINT "I=";I;" V=";V(I+1)
80 IF ABS(V(I+1) - V(I))/V(I) < 1E-5
   THEN STOP
90 NEXT I
95 END
```

**8.42** Utilice la Figura 8.10 para determinar $V_m$ del $CH_4$ a 286 K y 91 atm. Use los datos del Problema 8.41.

$T_r = T/T_c$ = (286 K)/(190,6 K) = 1,50 y $P_r = P/P_c$ = (91 atm)/(45,4 atm) = 2,00.
Con estos valores de $T_r$ y $P_r$, la Figura 8.10 da $Z = 0{,}83 = PV_m/RT$ y $V_m = ZRT/P$ = 0,83(82,06 cm³-atm/mol-K)(286 K)/(91 atm) = 214 cm³/mol.

**8.43** En el Problema 7.33 se utilizó la Ecuación de Antoine para determinar $\Delta_{vap}H_m$ del $H_2O$ a 100°C. El resultado era poco exacto por haber despreciado la no idealidad del gas. Vamos a obtener ahora un resultado más exacto. Para el $H_2O$ a 100°C, el segundo coeficiente del virial es −452 $cm^3$/mol. (*a*) Utilice la Ecuación de Antoine y los datos del Problema 7.33 para determinar $dP/dT$ para el $H_2O$ a 100°C, siendo $P$ la presión de vapor. (*b*) Utilice la Ecuación de Clapeyron $dP/dT = \Delta H_m/(T\Delta V_m)$ para determinar $\Delta_{vap}H_m$ del $H_2O$ a 100°C; calcule $\Delta V_m$ utilizando la Ecuación del virial truncada (8.7) y el volumen molar del líquido saturado a 100°C, que es 19 $cm^3$/mol. Compare su resultado con el valor aceptado, 40,66 kJ/mol.

**(a)** Como en el Problema 7.33b, $d \ln P/dT = (1/P)(dP/dT) = 0{,}035687$/K y $dP/dT =$ (0,035687/K)(1 atm) = 0,035687 atm/K a 100°C.

**(b)** $\Delta V_m = (82{,}058\ cm^3\text{-atm/mol-K})(373{,}15\ K)/(1\ atm) - 452\ cm^3/mol - 19\ cm^3/mol = 30149\ cm^3/mol$. Entonces $\Delta H_m + (T\Delta V_m)(dP/dT) = (373{,}15\ K)(30149\ cm^3/mol)(0{,}035687\ atm/K) = (4{,}0148 \times 10^5\ cm^3\text{-atm/mol})(8{,}3145\ J/82{,}058\ cm^3\text{-atm}) = 40{,}68_0$ kJ/mol.

**8.44** Algunos datos de $V_m$ frente a $P$ para el $CH_4(g)$ a −50°C son

| $P$/atm | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
|---|---|---|---|---|---|
| $V_m$/($cm^3$/mol) | 3577 | 1745 | 828 | 365 | 206 |

Para la Ecuación del virial (8.4), despreciando los términos posteriores a $C$, utilice una hoja de cálculo para determinar los valores de $B$ y $C$ que minimizan las sumas de los cuadrados de las desviaciones entre las presiones calculadas y las presiones observadas.

Las celdas para $B$ y $C$ están especificadas. Podemos establecer un valor inicial de cero para cada una de ellas. Los valores experimentales de $P$ y $V_m$ se introducen en las columnas A y B. Las fórmulas para calcular $P$ partiendo de la Ecuación (8.4) se introducen en la columna C. En la columna D, se calculan los cuadrados de las desviaciones entre las presiones de las columnas A y B. Se calcula en una celda la suma de los cuadrados de las desviaciones, y se pide al Solver que minimice esta suma variando $B$ y $C$. El resultado es $B = -83{,}12\ cm^3/mol$ y $C = 3330\ cm^6/mol^2$, con un excelente ajuste de los datos.

**8.45** ¿Verdadero o falso? (*a*) El parámetro $a$ en la Ecuación de Van der Waals tiene el mismo valor para todos los gases. (*b*) El parámetro $a$ en la Ecuación de Van der Waals del $N_2$ tiene el mismo valor que $a$ en la Ecuación de Redlich-Kwong del $N_2$.

**(a)** F; **(b)** F.

# DISOLUCIONES

# 9

## Sección 9.1 Composición de la disolución

**9.1** Escriba las unidades en el SI para cada una de las siguientes magnitudes relacionadas con la composición de una disolución: (a) $c_i$; (b) $m_i$ (molalidad); (c) $x_i$.

**(a)** mol/m$^3$; **(b)** mol/kg; **(c)** sin unidades.

**9.2** ¿Cuál de las tres magnitudes delProblema 9.1 cambia cuando $T$ cambia? ¿Y cuando $P$ cambia?

$c_i$; $c_i$.

**9.3** Calcule el número de moles del soluto HCl en cada una de las siguientes disoluciones acuosas: (*a*) 145 mL de una disolución de HCl con molaridad 0,800 moles/dm$^3$; (*b*) 145 g de una disolución de HCl al 10,0 % en peso; (*c*) 145 g de una disolución cuya molalidad en HCl es 4,85 moles/kg.

**(a)** $n_i = c_i V = (0{,}800 \text{ mol/L})(0{,}145 \text{ L}) = 0{,}116$ mol.

**(b)** (145 g) × 10,0% = 14,5 g; 0,398 mol.

**(c)** $m_i = n_i/w_A = n_i/(w - w_i) = n_i/(w - n_i M_i)$, donde $w$ es la masa de la disolución, $w_i$ es la masa de HCl, $n_i$ es el número de moles de HCl, y $M_i$ es la masa molar de HCl. Despejando $n_i$, tenemos $n_i = m_i w/(1 + m_i M_i) = (4{,}85 \text{ mol/kg})(0{,}145 \text{ kg})/[1 + (4{,}85 \text{ mol/kg})(0{,}03646 \text{ kg/mol})] = 0{,}598$ mol HCl. Alternativamente, una disolución de 1000 g de disolvente tiene 4,85 mol HCl, que es 176,8$_3$ g de HCl. El porcentaje de peso de HCl es [176,8$_3$/(1000 + 176,8$_3$)]100% = 15,03%. El 15,03% de 145 g es 21,7$_9$ g de HCl, que son 0,598 mol HCl.

**9.4** En una disolución acuosa de $CH_3OH$ con un 30% de $CH_3OH$ en peso, la molaridad de $CH_3OH$ a 20 C y 1 atm es 8,911 mol/dm$^3$. (*a*) Calcule la densidad de la disolución a 20 C y 1 atm. (*b*) Calcule la molalidad del $CH_3OH$. (*c*) Calcule la concentración másica del $CH_3OH$.

**(a)** Todas las cantidades implicadas son intensivas, así que podemos utilizar cualquier cantidad de disolución conveniente. Tomemos 1 dm$^3$ de disolución. La cantidad de disolución es 8,911 moles de $CH_3OH$, que son 285,5 g de $CH_3OH$. Puesto que la disolución es al 30% $CH_3OH$, la masa de la disolución es (100/30)(285,5 g) = 951,8 g. Su densidad es (951,8 g)/(1 dm$^3$) = 0,9518 g/cm$^3$.

**(b)** $m_i = n_i/w_A = (8{,}911 \text{ mol})/(951{,}8 \text{ g} - 285{,}5 \text{ g}) = 0{,}01337$ mol/g = 13,37 mol/kg.

**(c)** $\rho_{CH_3OH} = m_{CH_3OH}/V = (285{,}5 \text{ g})/(1 \text{ dm}^3) = 285{,}5$ g/L.

**9.5** Calcule la molalidad y la fracción molar de una disolución acuosa de $NH_3$ con un 0,800% de $NH_3$ en peso.

Tomemos 1000 g de disolución, que contienen (0,800 %)(1000 g) = 8,00 g de $NH_3$ y 1000 g – 8 g = 992 g de agua. Esto es $0{,}469_7$ moles de $NH_3$ y 55,06 moles de agua.
Entonces $m_i = n_i/w_A = (0{,}469_7 \text{ mol})/(992 \text{ g}) = 0{,}000474 \text{ mol/g} = 0{,}474 \text{ mol/kg}$.
Del mismo modo, $x_i = 0{,}469_7/(0{,}469_7 + 55{,}06) = 0{,}00846$.

**9.6** Cuando se disuelven 2,296 moles de CsCl en 450 mL de agua y la disolución resultante se diluye hasta un volumen de 1,0000 L a 20°C y 1 atm, la densidad de la disolución final es 1,2885 g/cm³. Calcule la molalidad del CsCl en la disolución final.

La masa de la disolución es $m = \rho V = (1{,}2885 \text{ g/cm}^3)(1000 \text{ cm}^3) = 1288{,}5$ g.
La masa de CsCl es (2,296 mol) × (168,358 g/mol) = 386,6 g.
La masa del disolvente es 1288,5 g – 386,6 g = 901,9 g.
La molalidad es (2,296 mol)/(0,9019 kg) = 2,546 mol/kg.

**9.7** La densidad de una disolución de KI(*ac*) con molalidad 1,506 moles/kg es 1,1659 g/cm³ a 20°C y 1 atm. Calcule la molaridad del KI.

Todas las cantidades implicadas son intensivas, así que podemos tomar cualquier cantidad de disolución. Tome una cantidad de disolución que contenga un kg de agua y, por tanto, 1,506 mol de KI. La masa de la disolución es 1000 g + (1,506 mol)(166,00 g/mol) = 1250,0 g. El volumen de la disolución es $V = m/\rho = (1250{,}0 \text{ g})/(1{,}1659 \text{ g/cm}^3) = 1072{,}1 \text{ cm}^3$. La molaridad es (1,506 mol)/(1,0721 L) = 1,405 mol/L.

**9.8** Demuestre que, en una disolución muy diluida de densidad $\rho$ con fracción molar del disolvente próxima a 1, la concentraciones molares y las molalidades de los solutos son $c_i \approx \rho x_i/M_A$ y $m_i \approx x_i/M_A$, y que $c_i \approx \rho m_i$.

$c_i = n_i/V = n_i/(w/\rho) = \rho n_i/w$, donde $w$ es la masa de la disolución. Puesto que la disolución es muy diluida, tenemos $w = w_i + w_A \approx w_A = n_A M_A$, donde A es el disolvente.
Entonces $c_i = \rho n_i/n_A M_A$. Tambien, $x_i = n_i/(n_A + n_i) \approx n_i/n_A$, así que $c_i \approx \rho x_i/M_A$. Para hallar la molalidad, tenemos $m_i = n_i/w_A = n_i/n_A M_A \approx x_i/M_A$. A partir de $c_i \approx \rho x_i/M_A$ y $m_i \approx x_i/M_A$, obtenemos $c_i \approx \rho m_i$.

**9.9** Demuestre que $m_B = (1000 n_B / n_A M_{r,A})$ moles/kg, siendo $m_B$ la molalidad del soluto B y $M_{r,A}$ el peso molecular (masa molecular relativa) del disolvente.

Tal y como se indica en la Ecuación (1.4), $M_A = M_{r,A} \times 1$ g/mol, así que $m_B = n_B/n_A M_A = n_B/(n_A M_{r,A} \text{ g/mol}) = n_B/(n_A M_{r,A} 10^{-3} \text{ kg/mol}) = (1000\, n_B/n_A M_{r,A}) \text{ mol/kg}$.

## Sección 9.2 Magnitudes molares parciales

**9.10** ¿Verdadero o falso? (*a*) $\overline{V}_i \equiv (\partial V_i / \partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. (*b*) El volumen de una disolución a $T$ y $P$ es igual a la suma de los volúmenes de sus componentes puros a $T$ y $P$. (*c*) $\overline{V}_i$ en una disolución debe ser igual a $\overline{V}^*_{m,i}$. (*d*) Las unidades de $\overline{V}_i$ en el SI son m³/mol. (*e*) Si se tira por el desagüe la mitad de una disolución, los volúmenes molares parciales del resto de la disolución son iguales a los de la disolución original. (*f*) El volumen de una disolución no puede ser inferior al volumen del disolvente puro empleado para preparar la disolución. (*g*) $\overline{H}_i \equiv (\partial H_i / \partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$. (*h*) $\mu_i$ es una magnitud molar parcial. (*i*) En una disolución de agua y etanol, cada una de las magnitudes $\overline{V}_i$, $\overline{S}_i$, y $\overline{G}_i$ es función de $T$, $P$ y $x_{H_2O}$, y de ninguna otra variable.

**(a)** F **(b)** F; **(c)** F; **(d)** V; **(e)** V; **(f)** F; **(g)** F; **(h)** V; **(i)** V.

**9.11** A 25°C y 1 atm, una disolución de NaCl en agua de molalidad 0,5000 moles/kg tiene $\overline{V}_{NaCl} = 18,63$ cm³/mol y $\overline{V}_{H_2O} = 18,062$ cm³/mol. Calcule el volumen que ocupa a 25 °C y 1 atm una disolución preparada disolviendo 0,5000 moles de NaCl en 1000,0 g de agua.

$V = n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2 = (0,500 \text{ mol})(18,63 \text{ cm}^3/\text{mol}) + (55,51 \text{ mol})(18,062 \text{ cm}^3/\text{mol}) = 1011,9 \text{ cm}^3$.

**9.12** En una disolución acuosa de NaCl de molaridad 0,1000 moles/kg, a 25°C y 1 atm, $\overline{C}_{P,H_2O} = 17,992$ cal/(mol K) y $\overline{C}_{P,NaCl} = -17,00$ cal/(mol K). Calcule $C_P$ para 1000,0 g de dicha disolución. Fíjese que esta cantidad de disolución *no* contiene 0,1000 moles de NaCl.

$C_P = n_1\overline{C}_{P1} + n_2\overline{C}_{P2}$. Una cantidad de 0,1000-mol/kg de disolución que contiene 1000 g de disolvente tiene 0,1000 mol (que son 5,844 g) de NaCl y un porcentaje de peso NaCl de $[5,844/(5,844 + 1000)]100\% = 0,581\%$. Considerando el 0,581% de 1000 g da 5,81 g de NaCl en 1000 g de disolución, que son 0,0994 moles de NaCl. El porcentaje de agua es $100 - 0,581 = 99,419\%$. La masa de $H_2O$ es 994,19 g, que son 55,186 moles $H_2O$. Por tanto, $C_P = (55,186 \text{ mol})(17,992 \text{ cal/mol-K}) + (0,0994 \text{ mol})(-17,00 \text{ cal/mol-K}) = 991,22 \text{ cal/K}$.

**9.13** A 25°C y 1 atm, una disolución de 72,061 g de $H_2O$ y 192,252 g de $CH_3OH$ ocupa un volumen de 307,09 cm³. En esta disolución, $\overline{V}_{H_2O} = 16,488$ cm³/mol. Calcule $\overline{V}_{CH_3OH}$ en esta disolución.

$V = n_1\overline{V}_1 + n_2\overline{V}_2 = 307,09 \text{ cm}^3 = [(72,061/18,0153) \text{ mol}](16,488 \text{ cm}^3/\text{mol}) +$ $[(192,252/32,0422) \text{ mol}]\,\overline{V}_{CH_3OH}$ y $\overline{V}_{CH_3OH} = 40,19$ cm³/mol.

**9.14** La densidad de una disolución metanol-agua con un 12,000% de metanol en peso es 0,97942 g/cm³ a 15°C y 1 atm. Una disolución con un 13% en peso de metanol tiene una densidad de 0,97799 g/cm³ a estas $T$ y $P$. Como el cambio en la composición de la disolución es pequeño, es posible estimar $\overline{V}_A$ a partir de

$$\overline{V}_A \equiv (\partial V/\partial n_A)_{T,P,n_B} \approx (\Delta V/\Delta n_A)_{T,P,n_B}$$

Calcule $\overline{V}(CH_3OH)$ para una disolución metanol-agua a 15°C y 1 atm que tiene un $12\frac{1}{2}$ % en peso de $CH_3OH$. Después, calcule $\overline{V}(H_2O)$ para esta disolución.

Considere que cada disolución contiene 1000 g de $H_2O$ ($n_{H_2O}$ constante). La masa de la disolución será $w$. Para la disolución al 12%: $(1000 \text{ g})/w = 0,88000$ y $w = 1136,36$ g; esta disolución contiene 136,36 g de $CH_3OH$, que son 4,2557 moles de $CH_3OH$; la disolución tiene $V = (1136,36 \text{ g})/(0,97942 \text{ g/cm}^3) = 1160,24$ cm³. Para la disolución al 13%: $(1000 \text{ g})/w = 0,87000$ y $w = 1149,43$ g; esta disolución tiene 149,43 g de $CH_3OH$, que son 4,6636 moles de $CH_3OH$; el volumen de la disolución es $V = (1149,43 \text{ g})/(0,97799 \text{ g/cm}^3) = 1175,30$ cm³.
Tenemos $\overline{V}_{CH_3OH} \approx (\Delta V/\Delta n_{CH_3OH})_{T,P,n_{H_2O}} = (15,06 \text{ cm}^3)/(0,4079 \text{ mol}) = 36,9_2 \text{ cm}^3/\text{mol}$.
Para hallar $\overline{V}_{H_2O}$, consideramos ahora disoluciones con 100 g de $CH_3OH$ ($n_{CH_3OH}$ constante) y hacemos los cálculos de la misma manera que para las disoluciones de $n_{H_2O}$ constante. Para la disolución al 12%, encontramos $n_{H_2O} = 40,706$ mol y $V = 850,84$ cm³.
Para la disolución al 13%, hallamos $n_{H_2O} = 37,148$ mol y $V = 786,54$ cm³. De ahí que $\overline{V}_{H_2O} \approx (\Delta V/\Delta n_{H_2O})_{T,P,n_{CH_3OH}} = (-64,30 \text{ cm}^3)/(-3,558 \text{ mol}) = 18,07 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

**9.15** Utilice la Figura 9.3 para determinar (*a*) la molalidad a la cual $\bar{V}_{MgSO_4} = 0$ ; (*b*) el volumen molar parcial del $MgSO_4(ac)$ en el límite de una disolución infinitamente diluida; (*c*) $\bar{V}$ del $MgSO_4$ y $\bar{V}$ del $H_2O$ en una disolución de $MgSO_4(ac)$ de molalidad 0,05 moles/kg.

**(a)** $\bar{V}$ de $MgSO_4$ a una composición dada, es igual a la pendiente de la Figura 9.3 para dicha composición. La pendiente es cero en el mínimo, para $n_{MgSO_4} = 0{,}07$ moles en 1000 g de agua, que es una molalidad de 0,07 mol/kg.

**(b)** La dilución infinita corresponde a $n_{MgSO_4} \to 0$. Trazando la tangente en la curva a $n_{MgSO_4} = 0$, observamos que la pendiente es $-3{,}_5$ cm³/mol, que es $\bar{V}^\infty$ de $MgSO_4$.

**(c)** Trazando la tangente a la curva en $n_{MgSO_4} = 0{,}05$ mol, encontramos que su pendiente es $-0{,}5_4$ cm³/mol = $\bar{V}_{MgSO_4}$. $V = n_{H_2O}\bar{V}_{H_2O} + n_{MgSO_4}\bar{V}_{MgSO_4} = 1001{,}69_7$ cm³ = (55,509 mol)$\bar{V}_{H_2O}$ + (0,05 mol)($-0{,}5_4$ cm³/mol) y $\bar{V}_{H_2O} = 18{,}04_6$ cm³/mol.

**9.16** En condiciones de dilución infinita, los iones de un electrólito se encuentran separados infinitamente y no interaccionan entre sí. Por tanto, $\bar{V}_i^\infty$ de un electrólito fuerte en disolución es la suma de los valores de $\bar{V}^\infty$ de los iones. Algunos valores de $\bar{V}_i^\infty$ para disoluciones acuosas a 25 °C y 1 atm son 16,6 cm³/mol para el NaCl, 38,0 cm³/mol para el $KNO_3$ y 27,8 cm³/mol para el $NaNO_3$. (*a*) Calcule $\bar{V}_i^\infty$ para el KCl en agua a 25 °C y 1 atm. (*b*) Calcule $(\partial\mu_i/\partial P)_{T,n_i}^\infty$ para el KCl en agua a 25 °C.

$\bar{V}_{NaCl}^\infty = \bar{V}^\infty(Na^+) + \bar{V}^\infty(Cl^-)$, $\bar{V}_{KNO_3}^\infty = \bar{V}^\infty(K^+) + \bar{V}^\infty(NO_3^-)$, y $\bar{V}_{NaNO_3}^\infty = \bar{V}^\infty(Na^+) + \bar{V}^\infty(NO_3^-)$. Entonces $\bar{V}_{KCl}^\infty = \bar{V}^\infty(K^+) + \bar{V}^\infty(Cl^-) = \bar{V}_{KNO_3}^\infty + \bar{V}_{NaCl}^\infty - \bar{V}_{NaNO_3}^\infty = (38{,}0 + 16{,}6 - 27.8)$ cm³/mol = 26,8 cm³/mol.

**9.17** Demuestre que la energía interna de una fase satisface la relación $U = -PV + TS + \Sigma_i n_i\mu_i$. La demostración es muy breve.

La sustitución de $G = \sum_i n_i\mu_i$ en $G \equiv U + PV - TS$ da el resultado deseado.

**9.18** Escriba la Ecuación que define la energía de Helmholtz molar parcial del componente *i* en una disolución e indique claramente a qué magnitud se refiere cada uno de los símbolos que aparece en su definición.

$\bar{A}_i = (\partial A/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$, donde $A$ es la energía de Helmholtz de la disolución, $n_i$ es el número de moles de *i* en la disolución, $T$ y $P$ son la temperatura y la presión, y $n_{j\neq i}$ indica que todos los números molares excepto *i* se mantienen fijos.

**9.19** Demuestre que $\bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i$.

$H \equiv U + PV$. La diferenciación parcial da $(\partial H/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} = (\partial U/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} + P(\partial V/\partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}$, por tanto $\bar{H}_i = \bar{U}_i + P\bar{V}_i$.

**9.20** (*a*) Utilice las expresiones $G = \sum_i n_i\mu_i$, $\mu_i = \mu_i + RT\ln(P_i/P^\circ)$ [Ecuaciones (9.23) y (6.4)] y la Ecuación (4.65) aplicada a un gas puro *i* para demostrar que el valor de $G$ de una mezcla de gases ideales a la temperatura $T$ viene dado por $\sum G = \sum_i G_i^*(T, P_i, n_i)$, siendo $P_i$ y $n_i$ la presión parcial y número de moles del gas *i* en la mezcla, y $G_i^*$ la energía de Gibbs de los $n_i$ moles del gas puro *i* a la temperatura $T$ y la presión $P_i$. (Este resultado se mencionó en la Sección 6.1). (*b*) Utilice $(\partial G/\partial T)_{P,n_i} = -S$ y el resultado de (*a*) para demostrar que en una

mezcla de gases ideales $S = \sum_i S_i^*(T, P_i, n_i)$. (*c*) Utilice $G = H - TS$ para demostrar que, en una mezcla de gases ideales, $H = \sum_i H_i^*(T, n_i)$. (*d*) Demuestre que, para una mezcla de gases ideales, $C_P = \sum_i C_{P,i}^*(T, n_i)$ y $U = \sum_i U_i^*(T, n_i)$. (*e*) Calcule $C_p$ a 25 C y 500 torr para una mezcla de 0,100 moles de $O_2(g)$ y 0,300 moles de $CO_2(g)$, utilizando los datos del Apéndice. Indique las aproximaciones realizadas.

(a) $G = \sum_i n_i\mu_i = \sum_i n_i[\mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)]$. Tomando $P_i = P^\circ$ y $P_2 = P_i$ en (4.65), tenemos para $n_i$ moles de gas puro *i*: $G_i^*(T, P_i, n_i) - G_i^*(T, P^\circ, n_i) = n_i RT \int_{P^\circ}^{P_i} P^{-1}dP = n_i RT \ln (P_i/P^\circ)$.
Entonces $G_i^*(T, P_i, n_i) = G_i^*(T, P^\circ, n_i) + n_i RT \ln (P_i/P^\circ) = n_i G_{m,i}^*(T, P^\circ) + n_i RT \ln (P_i/P^\circ) = n_i[\mu_i^\circ + RT \ln (P_i/P^\circ)]$, puesto que $G_{m,i}^* = \mu_i$ para una sustancia pura.
De ahí que la suma anterior para *G* de la mezcla sea $G = \sum_i G_i^*(T, P_i, n_i)$.

(b) $S = -(\partial/\partial T)_{P,n_i} G = \sum_i [-(\partial G_i^*/\partial T)_{P,n_i}] = \sum_i S_i^*(T, P_i, n_i)$, donde se utilizó (4.51).

(c) $H = G + TS = \sum_i G_i^* + T\sum_i S_i^* = \sum_i (G_i^* + TS_i^*) = \sum_i H_i^*(T, n_i)$, donde $P_i$ no aparece ya que *H* es independiente de *P* para un gas ideal.

(d) $C_P = (\partial H/\partial T)_{P,n_i} = (\partial/\partial T)_{P,n_i} \sum_i H_i^* = \sum_i (\partial H_i^*/\partial T)_{n_i} = \sum_i C_{P,i}^*(T, n_i)$. $U = H - PV = \sum_i H_i^* - P(\sum_i n_i RT/P) = \sum_i (H_i^* - n_i RT) = \sum_i (H_i^* - P_i V) = \sum_i U_i^*(T, n_i)$.

(e) Suponiendo que la mezcla es ideal, obtenemos $C_P = \sum_i C_{P,i}^*(T, n_i) = C_{P,O_2}^* + C_{P,CO_2}^* = n_{O_2} C_{P,m,O_2}^* + n_{CO_2} C_{P,m,CO_2}^*$ = (0,100 mol)(29,355 J/mol-K) + (0,300 mol)(37,11 J/mol-K) = 14,07 J/K.

## Sección 9.3 Magnitudes de mezcla

**9.21** Verifique que se cumple (9.35) para $(\partial \Delta_{mez} G/\partial T)_{P,n_i}$.

Tomando $\partial/\partial T$ de (9.32), tenemos $(\partial \Delta_{mez} G/\partial T)_{P,n_i} = (\partial/\partial T)_{P,n_i} \sum_i n_i(\bar{G}_i - G_{m,i}^*) = \sum_i n_i[(\partial \bar{G}_i/\partial T)_{P,n_i} - (\partial G_{m,i}^*/\partial T)_{P,n_i}] = \sum_i n_i(-\bar{S}_i + S_{m,i}^*) = \sum_i n_i S_{m,i}^* - \sum_i n_i \bar{S}_i = S^* - S = -\Delta_{mez} S$, donde se utilizó (9.30).

## Sección 9.4 Determinación de magnitudes molares parciales

**9.22** Utilice la Figura 9.9 para calcular el volumen de una disolución formada por 20,0 g de $H_2O$ y 45,0 g de $C_2H_5OH$, a 20 °C y 1 atm.

$n(H_2O) = 1{,}11_0$ mol y $n(C_2H_5OH) = 0{,}977$ mol. $x(C_2H_5OH) = 0{,}977/2{,}087 = 0{,}468$.
Para esta composición, la Figura 9.9 da $\bar{V}(H_2O) = 16{,}8$ cm³/mol, $\bar{V}(C_2H_5OH) = 57{,}0$ cm³/mol.
$V = \bar{V}_1 n_1 + \bar{V}_2 n_2 = (16{,}8 \text{ cm}^3/\text{mol})(1{,}11 \text{ mol}) + (57{,}0 \text{ cm}^3/\text{mol})(0{,}977 \text{ mol}) = 74{,}3 \text{ cm}^3$.

**9.23** Utilice la Figura 9.8 para determinar los volúmenes molares parciales cuando la fracción molar del etanol es 0,400.

Trazamos la tangente en $x_{etanol} = 0.4$. Esta línea corta al eje $x_{etanol} = 0$ en $-1{,}1$ cm³/mol = $\bar{V}_{H_2O} - \bar{V}_{m,H_2O}^* = \bar{V}_{H_2O} - 18{,}05$ cm³/mol, y $\bar{V}_{H_2O} = 16{,}9_5$ cm³/mol.
La tangente corta al eje $x_{etanol} = 1$ en $-1{,}1_5$ cm³/mol = $\bar{V}_{etanol} - \bar{V}_{m,etanol}^* = \bar{V}_{etanol} - 58{,}4$ cm³/mol, y $\bar{V}_{etanol} = 57{,}3$ cm³/mol.

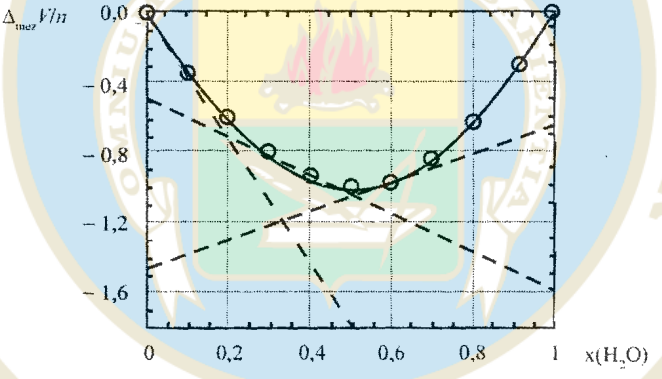
**9.24** Las densidades del $H_2O$ y del $CH_3OH$ a 25 °C y 1 atm son 0,99705 y 0,78706 g/cm³, respectivamente. Algunos datos de $\Delta_{mez}V/n$ frente a $x_{H_2O}$ para disoluciones de estos dos compuestos, a 25 °C y 1 atm, son:

| $(\Delta_{mez}V/n)/(cm^3/mol)$ | −0,34 | −0,60 | −0,80 | $-0,94_5$ | −1,01 | −0,98 | −0,85 | $-0,61_5$ | −0,31 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{H_2O}$ | 0,1 | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 0,8 | 0,9 |

Utilice el método de la ordenada (Figura 9.8) para calcular los volúmenes molares parciales correspondientes a los valores de $x_{H_2O}$ siguientes: (*a*) 0; (*b*) 0,4; (*c*) 0,6.

Los volúmenes molares puros son $V^*_{m,H_2O} = M/\rho = (18{,}015\ g/mol)/(0{,}99705\ g/cm^3) = 18{,}07\ cm^3/mol$; $V^*_{m,CH_3OH} = 40{,}71\ cm^3/mol$. Representamos $\Delta_{mez}V/n$ vs. $x_{H_2O}$ (igual que la Figura 9.7).

**(a)** Trazando la tangente en $x_{H_2O} = 0$, observamos como corta la línea $x_{H_2O} = 1$ en −3,6 cm³/mol. (Con una elección razonable de la escala, la intersección tiene lugar fuera de la hoja y se puede calcular por exptrapolación). Por lo tanto, a $x_{H_2O} = 0$, $\bar{V}_{H_2O} - V^*_{m,H_2O} = -3{,}6\ cm^3/mol = \bar{V}_{H_2O} - 18{,}1\ cm^3/mol$ y $\bar{V}_{H_2O} = 14{,}5\ cm^3/mol$. Naturalmente, $\bar{V}_{CH_3OH} = V^*_{m,CH_3OH} = 40{,}7\ cm^3/mol$ a $x_{H_2O} = 0$.




**(b)** La tangente en $x_{H_2O} = 0{,}4$ corta la línea $x_{H_2O} = 0$ en −0,5 cm³/mol y $x_{H_2O} = 1$ en −1,6 cm³/mol, por tanto $\bar{V}_{CH_3OH} - V^*_{m,CH_3OH} = -0{,}5\ cm^3/mol$ y $\bar{V}_{CH_3OH} = 40.2\ cm^3/mol$; del mismo modo, $\bar{V}_{H_2O} = 16{,}5\ cm^3/mol$.

**(c)** $\bar{V}_{CH_3OH} - V^*_{m,CH_3OH} = -1{,}4_5\ cm^3/mol$ y $\bar{V}_{CH_3OH} = 39{,}2_5\ cm^3/mol$; $\bar{V}_{H_2O} - V^*_{m,H_2O} = -0{,}7\ cm^3/mol$ y $\bar{V}_{H_2O} = 17{,}4\ cm^3/mol$.

**9.25** Sea $V$ el volumen de una disolución acuosa de NaCl a 25 °C y 1 atm que contiene 1000 g de agua y $n_B$ moles de NaCl. Se puede encontrar la siguiente fórmula empírica que reproduce correctamente los datos experimentales:

$V = a + bn_B + cn_B^{3/2} + kn_B^2$ cuando $n_A M_A = 1$ kg

$a = 1002{,}96\ cm^3$, $b = 16{,}6253\ cm^3/mol$

$c = 1{,}7738\ cm^3/mol^{3/2}$, $k = 0{,}1194\ cm^3/mol^2$

(*a*) Demuestre que el volumen molar parcial $\bar{V}_B$ del NaCl es $\bar{V}_B = b + (3c/2)n_B^{1/2} + 2kn_B$ cuando $n_A M_A = 1$ kg

(*b*) Calcule $\bar{V}_{NaCl}$ para una disolución con molalidad de NaCl $m_B = 1{,}0000$ mol/kg.

(*c*) Utilice (9.16) para demostrar que el volumen molar parcial del agua en la disolución es

$\bar{V}_A = (M_A/1000\text{ g})(a - \frac{1}{2}cn_B^{3/2} - kn_B^2)$ cuando $n_A M_A = 1$ kg

(*d*) Demuestre que los resultados de los apartados (*a*) y (*c*) se pueden escribir en la forma

$\bar{V}_B = b + (3c/2)(m_B/\text{kg})^{1/2} + 2km_B$ kg

$\bar{V}_A = (M_A/1000\text{ g})(a - \frac{1}{2}cm_B^{3/2}\text{ kg}^{3/2} - km_B^2\text{ kg}^2)$

Dado que $\bar{V}_A$, $\bar{V}_B$ y $m_B$ son magnitudes intensivas, no es necesario especificar $n_A$ en estas Ecuaciones.

(*e*) Calcule $\bar{V}_{H_2O}$ para una disolución con $m_B = 1{,}0000$ moles/kg. (*f*) Calcule $\bar{V}^{\infty}_{NaCl}$.

**(a)** $\bar{V}_B = (\partial V/\partial n_B)_{T,P,n_A} = b + (3/2)cn_B^{1/2} + 2kn_B$ para $n_A M_A = 1$ kg.

**(b)** Para $m_B = 1$ mol/kg, tenemos $n_B = 1$ mol en una disolución con $n_A M_A = 1$ kg.
$\bar{V}_B = 16{,}6253\text{ cm}^3/\text{mol} + 1{,}5(1{,}7738\text{ cm}^3/\text{mol}^{3/2})(1{,}0000\text{ mol})^{1/2} + 2(0{,}1194\text{ cm}^3/\text{mol}^2)(1{,}0000\text{ mol}) = 19{,}5248\text{ cm}^3/\text{mol}$.

**(c)** $V = n_A\bar{V}_A + n_B\bar{V}_B$ y $n_A\bar{V}_A = V - n_B\bar{V}_B = a + bn_B + cn_B^{3/2} + kn_B^2 - n_B b - 1{,}5\,cn_B^{3/2} - 2\,kn_B^2 = a - \frac{1}{2}cn_B^{3/2} - kn_B^2$. Puesto que $n_A = (1\text{ kg})/M_A$, obtenemos $\bar{V}_A = (M_A/1000\text{ g})(a - \frac{1}{2}cn_B^{3/2} - kn_B^2)$ para $n_A M_A = 1$ kg.

**(d)** $m_B = n_B/n_A M_A = n_B/(1\text{ kg}) = n_B/\text{kg}$ y $n_B = m_B$ kg. Sustituyendo en los resultados de (a) y (c) da las Ecuaciones deseadas.

**(e)** $\bar{V}_{H_2O} = (18{,}0152\text{ g/mol})[1002{,}96\text{ cm}^3 - \frac{1}{2}(1{,}7738\text{ cm}^3/\text{mol}^{3/2}) \times (1\text{ mol/kg})^{3/2}\text{ kg}^{3/2} - (0{,}1194\text{ cm}^3/\text{mol}^2)(1\text{ mol/kg})^2\text{ kg}^2]/(1000\text{ g}) = 18{,}050\text{ cm}^3/\text{mol}$.

**9.26** Demuestre la validez del método de la ordenada (Figura 9.7) en la determinación de volúmenes molares parciales de una disolución con dos componentes siguiendo el procedimiento siguiente. (Todas las Ecuaciones de este problema corresponden a $T$ y $P$ constantes). (*a*) Sea $z \equiv \Delta_{mez}V/n$, donde $n = n_A + n_B$. Verifique que $V = (n_A + n_B)z + n_A V^*_{m,A} + n_B V^*_{m,B}$. (*b*) Calcule $(\partial/\partial n_A)_{n_B}$ de la Ecuación de (*a*) para demostrar que $\bar{V}_A = n(\partial z/\partial n_A)_{n_B} + z + V^*_{m,A}$. (*c*) Utilice la relación $(\partial z/\partial n_A)_{n_B} = (dz/dx_B)(\partial x_B/\partial n_A)_{n_B}$ [Ecuación (1.35)] y el resultado de (*b*) para demostrar que $dz/dx_B = (V^*_{m,A} - \bar{V}_A + z)/x_B$. Además, explique por qué se puede suprimir el subíndice $n_B$ en $(\partial z/\partial x_B)_{n_B}$. Sea $y = mx_B + b$ la Ecuación de la recta tangente a la curva de $z$ frente a $x_B$ en el punto en que $x_B = x'_B$ y $z = z'$, y sean $\bar{V}'_A$ y $\bar{V}'_B$ los volúmenes molares parciales en $x'_B$. Recuerde que, para la línea recta $y = mx_B + b$, la pendiente es $m$ y la ordenada en $x_B = 0$ es $b$. La pendiente $m$ viene dada por el resultado del apartado (*c*) como $m = (V^*_{m,A} - \bar{V}'_A + z')/x'_B$. Además, como la recta tangente pasa por el punto $(x'_B, z')$, tenemos $z' = mx'_B + b = (V^*_{m,A} - \bar{V}'_A + z') + b$. Por consiguiente, $b = \bar{V}'_A - V^*_{m,A}$, que es lo que queríamos demostrar. (*d*) Compruebe que la ordenada de la recta tangente en $x_B = 1$ da $\bar{V}'_B - V^*_{m,B}$.

**(a)** $z \equiv \Delta_{mez}V/n = (V - V^*)/(n_A + n_B)$, luego $V - V^* = (n_A + n_B)z$ y $V = (n_A + n_B)z + V^* = (n_A + n_B)z + n_A V^*_{m,A} + n_B V^*_{m,B}$.

**(b)** Considerando $(\partial/\partial n_A)_{n_B,T,P}$ del resultado de (a) da $(\partial V/\partial n_A)_{n_B,T,P} \equiv \bar{V}_A$ para el lado izquierdo y $z + (n_A + n_B)(\partial z/\partial n_A)_{n_B} + V^*_{m,A}$ para el lado derecho. (Nótese que $V^*_{m,A}$ es constante a $T$ y $P$ fijas y, es independiente de $n_A$). Igualando estas expresiones, obtenemos $\bar{V}_A = z + n(\partial z/\partial n_A)_{n_B} + V^*_{m,A}$

**(c)** La Ecuación (1.35) da $(\partial z/\partial n_A)_{n_B} = (dz/dx_B)(\partial x_B/\partial n_A)_{n_B}$. Puesto que $x_B = n_B/(n_A + n_B)$, tenemos $(\partial x_B/\partial n_A)_{n_B} = -n_B/(n_A + n_B)^2 = -x_B/(n_A + n_B) = -x_B/n$. El resultado de (b) da $(\partial z/\partial n_A)_{n_B} = (\bar{V}_A - V^*_{m,A} - z)/n$. La sustitución de estas expresiones para $\partial x_B/\partial n_A$ y $\partial z/\partial n_A$ en $\partial z/\partial n_A = (dz/dx_B)(\partial x_B/\partial n_A)$, da $dz/dx_B = (V^*_{m,A} - \bar{V}_A + z)/x_B$. Se puede suprimir el subíndice $n_B$ de $(\partial z/\partial x_B)_{n_B}$ porque $z \equiv (V - V^*)/n$ es una cantidad intensiva y por tanto, es una función de $x_B$ solamente y es independiente del tamaño del sistema, y por tanto independiente de $n_B$.

**(d)** La cantidad representada $\Delta_{mez}V/n$ es simétrica en A y B. Puesto que la intersección para $x_B = 0$ es $\bar{V}_A - V^*_{m,A}$, la simetría A-B implica que la intersección para $x_A = 0$ es $\bar{V}_B - V^*_{m,B}$. Sin embargo, $x_A = 0$ es $x_B = 1$.

**9.27** Para el Ejemplo 9.6 de las disoluciones de $H_2SO_4$, utilice la Figura 9.13 para calcular los calores diferenciales de disolución cuando $x_{H_2SO_4} = 0{,}4$ y $x_{H_2SO_4} = 0{,}333$.

La tangente a la curva $\Delta_{mez}H/n$ frente a $x_{H_2SO_4}$ en $x_{H_2SO_4} = 0{,}4$ interseccíona a $x_{H_2SO_4} = 0$ en $-13{,}0$ kJ/mol $= \Delta H_{diH,H_2O}$ y a $x_{H_2SO_4} = 1$ en $-16{,}4$ kJ/mol $= \Delta H_{diH,H_2SO_4}$. Trazando la tangente en $x_{H_2SO_4} = 0{,}333$, tenemos $\Delta H_{diH,H_2SO_4} = -9{,}3$ kJ/mol y $\Delta H_{diH,H_2SO_4} = -22{,}6$ kJ/mol.

**9.28** Demuestre que en una disolución de dos componentes, $\Delta H_{diH,B} = \left(\partial \Delta_{mez}H/\partial n_B\right)_{T,P,n_A}$

$\Delta_{mez}H = H - H^*$. $(\partial \Delta_{mez}H/\partial n_B)_{T,P,n_A} = (\partial H/\partial n_B)_{T,P,n_A} - (\partial H^*/\partial n_B)_{T,P,n_A}$. Pero por definición, $\bar{H}_B = (\partial H/\partial n_B)_{T,P,n_A}$. Del mismo modo, $H^* = n_A H^*_{m,A}(T,P) + n_B H^*_{m,B}(T,P)$, entonces $(\partial H^*/\partial n_B)_{T,P,n_A} = H^*_{m,B}$. Por lo tanto, $(\partial \Delta_{mez}H/\partial n_B)_{T,P,n_A} = \bar{H}_B - H^*_{m,B} = \Delta H_{diH,B}$, donde se utilizó (9.38).

**9.29** Las tablas NBS (Sec. 5.9) dan a 25°C $\Delta_f H_{NaCl(s)} = -411{,}153$ kJ/mol y los siguientes datos de $\Delta_f H$ aparente en kJ/mol para disoluciones acuosas de NaCl a 25°C:

| $n_{H_2O}/n_{NaCl}$ | 9 | 15 | 25 | 50 |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_f H_{NaCl(ac)}$ | −409,279 | −408,806 | −408,137 | −407,442 |

Calcule y represente $\Delta_{mez}H/n$ frente a $x_{NaCl}$ y utilice el método de la ordenada para determinar $\bar{H}_{NaCl} - H^*_{m,NaCl}$ y $\bar{H}_{H_2O} - H^*_{m,H_2O}$ cuando $x_{NaCl} = 0{,}05$, donde $H^*_{m,NaCl}$ corresponde al NaCl sólido.

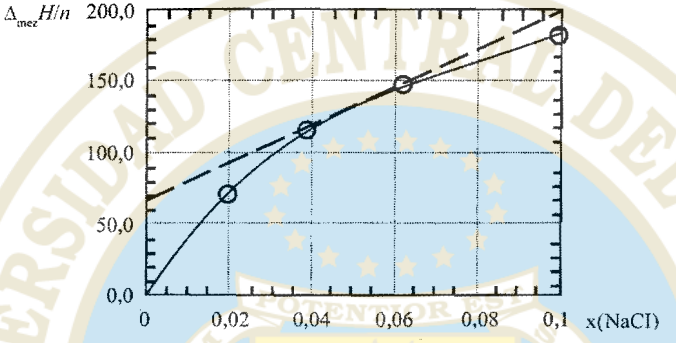
Restado $\Delta_f H_{NaCl(s)}$ de los valores aparentes $\Delta_f H^\circ$ da los siguientes calores integrados de disolución por mol de NaCl vs. $x_{NaCl}$:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta H_{int,NaCl}$/(kJ/mol) | 1,874 | 2,347 | 3,016 | 3,741 |
| $x_{NaCl}$ | 0,1 | 0,0625 | 0,03846 | 0,019608 |

Como observamos en el último ejemplo de la Sección 9.4, multiplicando $\Delta H_{int,NaCl}$ por $x_{NaCl}$ da $\Delta_{mez}H/n$:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $(\Delta_{mez}H/n)$/(J/mol) | 187,4 | 146,7 | 116,0 | 72,7, | 0 |
| $x_{NaCl}$ | 0,1 | 0,0625 | 0,03846 | 0,019608 | 0 |

Representamos $\Delta_{mez}H/n$ vs. $x_{NaCl}$ y trazamos la tangente en $x_{NaCl} = 0{,}05$. La tangente intersecciona con $x_{NaCl} = 0$ en 69 J/mol = $\bar{H}_{H_2O} - H^*_{m,H_2O}$ e intersecciona con $x_{NaCl} = 0{,}1$ en 198 J/mol. La extrapolación da la intersección con $x_{NaCl} = 1$ como [69 + 10(198 – 69)]J/mol = 1,36 kJ/mol = $\bar{H}_{NaCl} - H^*_{m,NaCl}$.



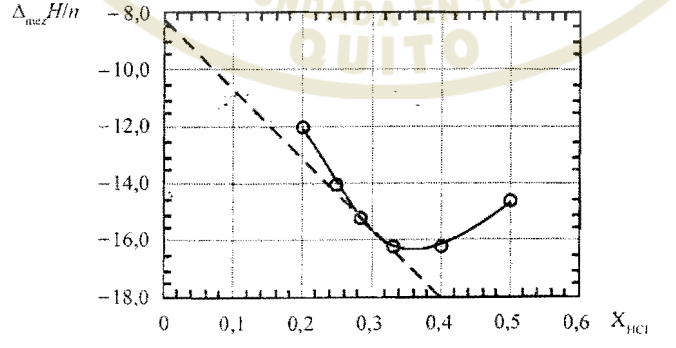

**9.30** Localice los datos de $\Delta_f H^\circ$ aparente para disoluciones de HCl en las tablas termodinámicas NBS y calcule $\Delta H_{dil}$ para el HCl y el $H_2O$ cuando $x_{HCl} = 0{,}30$, $T = 298$ K y $P = 1$ bar.

Las tablas NBS dan $\Delta_f H^\circ_{298} = -92{,}307$ kJ/mol para HCl(g) y $\Delta_f H^\circ_{298} = -121{,}55$ kJ/mol para HCl en 1 mol de $H_2O$. Por tanto, $\Delta H_{int,HCl} = -29.24$ kJ/mol para una disolución de $x_{HCl} = 0{,}500$.

A partir de la Ecuación (9.37), $\Delta_{mez}H = n_{HCl}\,\Delta H_{int,HCl}$ y $\Delta_{mez}H/n_{tot} = x_{HCl}\,\Delta H_{int,HCl} = -14{,}62$ kJ/mol a $x_{HCl} = 0{,}5$. Utilizando más datos (valores en kJ/mol)

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{HCl}$ | 0,500 | 0,400 | 0.333 | 0,286 | 0,250 | 0,200 |
| $\Delta H_{int,HCl}$ | –29,24 | –40,36 | –48,65 | –53,17 | –56,18 | –60,61 |
| $\Delta_{mez}H/n_{tot}$ | –14,62 | –16,15 | –16,22 | –15,19 | –14,05 | –12,12 |

Representamos $\Delta_{mez}H/n_{tot}$ vs. $x_{HCl}$ y trazamos la tangente en $x_{HCl} = 0.30$. Las intersecciones para $x_{HCl} = 0$ y $x_{HCl} = 1$ dan $\Delta H_{dil,H_2O} = -8.3$ kJ/mol y $\Delta H_{dil,HCl} = -32.6$ kJ/mol.



## Sección 9.5 Disoluciones ideales

**9.31** ¿Verdadero falso? (*a*) Las interacciones intermoleculares son despreciables en una disolución ideal. (*b*) Si B es uno de los componentes de una disolución ideal, entonces $\mu_B$ no puede ser mayor que $\mu_B^*$. (*c*) Si B es uno de los componentes de una disolución, entonces $\mu_B$ no puede ser mayor que $\mu_B^*$. (*d*) Una disolución de agua y etanol es casi ideal.

**(a)** F; **(b)** V; **(c)** V; **(d)** F.

**9.32** ¿Constituiría una disolución ideal una mezcla líquida de los dos isómeros ópticos del CHFClBr? Explique la respuesta.

No. Los modelos muestran que las fuerzas intermoleculares A-B son diferentes de las fuerzas intermoleculares A-A y B-B.

## Sección 9.6 Propiedades termodinámicas de las disoluciones ideales

**9.33** ¿Verdadero o falso? (*a*) A $T$ y $P$ constantes, $\Delta_{mez}G$ debe ser negativo en una disolución ideal. (*b*) A $T$ y $P$ constantes, $\Delta_{mez}G$ debe ser negativo en cualquier disolución. (*c*) A $T$ y $P$ constantes, $\Delta_{mez}S = \Delta_{mez}H/T$ en una disolución ideal. (*d*) En el equilibrio entre una disolución y su vapor, $\mu$ de la disolución debe ser igual a $\mu$ del vapor. (*e*) En el equilibrio entre una disolución ideal y un vapor ideal, $x_B^l$ debe ser igual a $x_B^v$. (*f*) En una disolución ideal, el volumen molar parcial de un componente es igual al volumen molar de la sustancia pura.

**(a)** V; **(b)** V; **(c)** F; **(d)** F; **(e)** F; **(f)** V.

**9.34** Indique las dos aproximaciones realizadas en la deducción de la ley de Raoult a partir de los potenciales químicos de la disolución ideal.

El vapor es ideal y se puede despreciar la dependencia con la presión de $\mu$ del líquido.

**9.35** Calcule $\Delta_{mez}G$, $\Delta_{mez}V$, $\Delta_{mez}S$ y $\Delta_{mez}H$ para el proceso de mezclar 100,0 g de benceno con 100,0 g de tolueno a 20 °C y 1 atm. Suponga una disolución ideal.

$n_{ben} = 1{,}280$ mol y $n_{tol} = 1{,}085$ mol. $x_{ben} = 0{,}5412$ y $x_{tol} = 0{,}4588$. La Ecuación (9.44) da
$\Delta_{mez}G = (1{,}987 \text{ cal/mol-K})(293{,}1 \text{ K}) \times [(1{,}280 \text{ mol}) \ln 0{,}5412 + (1{,}085 \text{ mol}) \ln 0{,}4588] = -950$ cal.
$\Delta_{mez}V = 0$, $\Delta_{mez}H = 0$. $\Delta_{mez}G = \Delta_{mez}H - T\Delta_{mez}S$, entonces $\Delta_{mez}S = (950 \text{ cal})/(293{,}1 \text{ K}) = 3{,}24$ cal/K.

**9.36** El benceno ($C_6H_6$) y el tolueno ($C_6H_5CH_3$) forman disoluciones casi ideales. A 20 °C, la presión de vapor del benceno es 74,7 torr, y la del tolueno 22,3 torr. (*a*) Calcule las presiones parciales del vapor en equilibrio a 20 °C con una disolución de 100,0 g de benceno y 100,0 g de tolueno. (*b*) Calcule las fracciones molares en la fase vapor que se encuentra en equilibrio con la disolución del apartado (*a*).

**(a)** $n_{ben} = (100{,}0 \text{ g})/(78{,}11 \text{ g/mol}) = 1{,}280$ mol. $n_{tol} = 1{,}085$ mol. $x_{ben} = 1{,}280/(1{,}280 + 1{,}085) = 0{,}5412$. $x_{tol} = 0{,}4588$. $P_{ben} = 0{,}5412(74{,}7 \text{ torr}) = 40{,}4$ torr. $P_{tol} = 0{,}4588(22{,}3 \text{ torr}) = 10{,}2$ torr.

**(b)** $P_{tot} = (40{,}4 + 10{,}2)$ torr $= 50{,}6$ torr. Si $P_i = x_i^v P$, es $x_{ben}^v = (40{,}4 \text{ torr})/(50{,}6 \text{ torr}) = 0{,}798$. $x_{tol}^v = 0{,}202$.

**9.37** A 100°C, las presiones de vapor del hexano y del octano son 1836 y 354 torr, respectivamente. Cierta mezcla líquida de estos dos componentes tiene una presión de vapor de 666 torr a 100°C. Calcule las fracciones molares en la mezcla líquida y en la fase vapor. Suponga una disolución ideal.

$P = P_{hex} + P_{oct} = x_{hex,l} P^*_{hex} + (1 - x_{hex,l}) P^*_{oct}$. $x_{hex,l} = (P - P^*_{oct})/(P^*_{hex} - P^*_{oct}) =$
(666 torr − 354 torr)/(1836 torr − 354 torr) = 0,211. $x_{oct,l} = 1 - 0{,}211 = 0{,}789$.
$P_{hex} = x_{hex,l} P^*_{hex} = 0{,}211(1836 \text{ torr}) = 387$ torr. $x_{hex,v} = P_{hex}/P = (387 \text{ torr})/(666 \text{ torr}) = 0{,}581$; $x_{oct,v} = 0{,}419$.

**9.38** Una disolución de hexano y heptano a 30°C, cuya fracción molar en hexano es 0,305, tiene una presión de vapor de 95,0 torr y una fracción molar de hexano en la fase vapor de 0,555. Calcule las presiones de vapor del hexano y heptano puros a 30°C. Especifique las aproximaciones realizadas.

$P_i = x_i^v P = x_i^l P_i^*$. $0{,}555(95{,}0 \text{ torr}) = 0{,}305 P^*_{hex}$ y $P^*_{hex} = 173$ torr.
$P = x_1^l P_1^* + x_2^l P_2^* = 95{,}0 \text{ torr} = 0{,}305 P^*_{hex} + 0{,}695 P^*_{hept} = 0{,}305(173 \text{ torr}) + 0{,}695 P^*_{hept}$ y $P^*_{hept} = 60{,}8$ torr.
Suponemos que es una disolución ideal, un vapor ideal, y que $\mu_B^*$ es independiente de la presión.

**9.39** (*a*) Utilice la ley de Raoult para demostrar que en una disolución ideal de B y C, la fracción molar de B en la fase vapor en equilibrio con la disolución es

$$x_B^v = \frac{x_B^l P_B^* / P_C^*}{1 + x_B^l (P_B^* / P_C^* - 1)}$$

(*b*) A 20°C, la presión de vapor del benceno ($C_6H_6$) es 74,7 torr y la del tolueno ($C_6H_5CH_3$) es 22,3 torr. Represente $x_B^v$ frente a $x_B^l$ para el benceno en disoluciones de benceno y tolueno (supuestas ideales) en equilibrio con su vapor a 20°C. Repítalo para el tolueno.

**(a)** $P_B = x_B^v P = x_B^l P_B^*$, entonces $x_B^v = x_B^l P_B^*/P$. También, $P = P_B + P_C = x_B^l P_B^* + x_C^l P_C^* = x_B^l P_B^* + (1 - x_B^l) P_C^*$, entonces $x_B^v = x_B^l P_B^*/(x_B^l P_B^* + P_C^* - x_B^l P_C^*) = (x_B^l P_B^*/P_C^*)/(x_B^l P_B^*/P_C^* + 1 - x_B^l)$.

**(b)** Si B es benceno, entonces $P_B^*/P_C^* = 74{,}7/22{,}3 = 3{,}35$ y la Ecuación de (a) da $x_{B,v} = 3{,}35\, x_B^l/(1 + 2{,}35\, x_B^l)$. Obtenemos

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_B^v$ | 0 | 0,456 | 0,691 | 0,834 | 0,931 | 1 |
| $x_B^l$ | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1 |

La representación se asemeja a la curva superior de la Figura 9.18b.
Para el tolueno (t), tenemos $x_t^v = 0{,}299\, x_t^l/(1 - 0{,}701\, x_t^l)$ y

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_t^v$ | 0 | 0,070 | 0,166 | 0,310 | 0,545 | 1 |
| $x_t^l$ | 0 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 1 |

**9.40** A 20°C y 1 atm, la densidad del benceno es 0,8790 g/cm³ y la del tolueno 0,8668 g/cm³. Calcule la densidad de una disolución de 33,33 g de benceno y 33,33 g de tolueno a 20°C y 1 atm. Suponga disolución ideal.

Para una disolución ideal, $V = V^* = n_1 V^*_{m1} + n_2 V^*_{m2} = n_1 M_1/\rho_1^* + n_2 M_2/\rho_2^* = m_1/\rho_1^* + m_2/\rho_2^* =$
(33,33 g)/(0,8790 g/cm³) + (33,33 g)/(0,8668 g/cm³) = 76,37 cm³.
Entonces $\rho = m/V = (66{,}66 \text{ g})/(76{,}37 \text{ cm}^3) = 0{,}8729$ g/cm³.

**9.41** (*a*) Demuestre que, en una disolución ideal, $\Delta_{mez}C_p = 0$. (*b*) A 25 °C y 1 atm, $C_{P,m} = 136$ J/(mol K) para el benceno ($C_6H_6$) y $C_{P,m} = 156$ J/(mol K) para el tolueno ($C_6H_5CH_3$). Calcule $C_p$ para una disolución de 100,0 g de benceno y 100,0 g de tolueno a 25 °C y 1 atm. Suponga disolución ideal.

**(a)** $\Delta_{mez}C_p = C_p - C_p^* = (\partial H/\partial T)_{P,n} - (\partial H^*/\partial T)_{P,n} = (\partial/\partial T)_{P,n}(H - H^*) = (\partial\, \Delta_{mez}H/\partial T)_{P,n} = 0$, puesto que $\Delta_{mez}H = 0$ para una disolución ideal.

**(b)** $C_p = C_p^* = n_1C_{P,m,1}^* + n_2C_{P,m,2}^* = [(100/78,11)\text{ mol}](136\text{ J/mol-K}) + (100/92,14)\text{mol}(156\text{ J/mol-K}) = 343\text{ J/mol-K}$.

**9.42** Dibuje las tangentes a la curva de $\Delta_{mez}G/n$ de la Figura 9.16 para calcular $\mu_A - \mu_i^*$ y $\mu_B - \mu_B^*$ cuando $x_B = 0,50$ y cuando $x_B = 0,25$. Compare sus resultados con los calculados a partir de $\mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i$.

Para $x_B = 0,50$, la tangente es horizontal y corta a los ejes $x_B = 0$ y $x_B = 1$ en $-0,41_5$ kcal/mol = $\mu_A - \mu_i^* = \mu_B - \mu_B^*$; el resultado es $\mu_i - \mu_i^* = RT\ln 0.5 = (1,987\text{ cal/mol-K})(298,1\text{ K})\ln 0,5 = -0,411$ kcal/mol. Para $x_B = 0,25$, el corte de la tangente con $x_B = 0$ es $-0,18_0$ kcal/mol $= \mu_A - \mu_i^*$ y con $x_B = 1$ es $-0,81_5$ kcal/mol $= \mu_B - \mu_B^*$; los valores resultantes son $\mu_A - \mu_i^* = RT\ln 0,75 = -0,170$ kcal/mol y $\mu_B - \mu_B^* = RT\ln 0,25 = -0,821$ kcal/mol.

**9.43** Deduzca las propiedades molares parciales (9.55) de la disolución ideal a partir de los potenciales químicos (9.42).

Partiendo de (9.30), (9.31), (9.42), y (9.28): $\bar{S}_i = -(\partial\mu_i/\partial T)_{P,n_i} = -(\partial\mu_i^*/\partial T)_{P,n_i} - R\ln x_i = S_{m,i}^* - R\ln x_i$. $\bar{V}_i = -(\partial\mu_i/\partial P)_{T,n} = (\partial\mu_i^*/\partial P)_T = V_{m,i}^*$. $\bar{H}_i = \mu_i + T\bar{S}_i = \mu_i^* + RT\ln x_i + TS_{m,i}^* - RT\ln x_i = H_{m,i}^*$ (porque $\mu_i^* = G_{m,i}^*$).

**9.44** Considere una mezcla de gases ideales a $T$ y $P$; demuestre que para un componente $i$, $\mu_i = \mu_i^*(T,P) + RT\ln x_i$. Por tanto, una mezcla de gases ideales es una disolución ideal. Por supuesto, una disolución ideal no es necesariamente una mezcla de gases ideales. Fíjese también en la diferente elección del estado estándar para un componente de una disolución ideal y para un componente de una mezcla de gases ideales.

$\mu_i = \mu_i^* + RT\ln(P_i/P^\circ) = \mu_i^* + RT\ln(x_iP/P^\circ) = \mu_i^* + RT\ln(P/P^\circ) + RT\ln x_i$.
Para $x_i = 1$, esta Ecuación es $\mu_i^* = \mu_i^* + RT\ln(P/P^\circ)$, entonces $\mu_i = \mu_i^* + RT\ln x_i$.

**9.45** Sean las fases $\alpha$ y $\beta$, cada una compuesta por los líquidos 1 y 2, que se encuentran en equilibrio entre sí. Demuestre que si las sustancias 1 y 2 forman disoluciones ideales, entonces $x_1^\alpha = x_1^\beta$ y $x_2^\alpha = x_2^\beta$. Es decir, las dos fases tienen la misma composición y constituyen en realidad una sola fase. Por eso, los líquidos que forman disoluciones ideales son miscibles en todas las proporciones.

La sustitución de la Ecuación (9.42) en la condición de equilibrio de fases $\mu_1^\alpha = \mu_1^\beta$ da $\mu_1^* + RT\ln x_1^\alpha = \mu_1^* + RT\ln x_1^\beta$, entonces $x_1^\alpha = x_1^\beta$. Del mismo modo, $x_2^\alpha = x_2^\beta$.

## Sección 9.7 Disoluciones diluidas ideales

**9.46** Suponga el proceso de dilución que se produce a $T$ y $P$ constantes cuando se añaden $n_{A,2} - n_{A,1}$ moles de disolvente A a una disolución diluida ideal (disolución 1) que contiene $n_i$ moles de soluto $i$ y $n_{A,1}$ moles de A, dando como

resultado una disolución diluida ideal con $n_i$ moles de $i$ y $n_{A,2}$ moles de A. Los datos experimentales de presión de vapor en disoluciones muy diluidas demuestran que los valores de $\Delta G$ para este proceso vienen dados por

$$\Delta G = n_i RT(\ln x_{i,2} - \ln x_{i,1}) + RT(n_{A,2} \ln x_{A,2} - n_{A,1} \ln x_{A,1}) \tag{9.69}$$

donde $x_{i,2}$, $x_{i,1}$, $x_{A,2}$ y $x_{A,1}$ son las fracciones molares final e inicial del soluto y del disolvente en la disolución. (*a*) Utilice la Ecuación (9.23) para demostrar que, en este proceso,

$$\Delta G = n_i(\mu_{i,2} - \mu_{i,1}) + n_{A,2}\mu_{A,2} - n_{A,1}\mu_{A,1} - (n_{A,2} - n_{A,1})\mu_A^* \tag{9.70}$$

donde $\mu_{i,2}$, $\mu_{i,1}$, $\mu_{A,2}$ y $\mu_{A,1}$ son los potenciales químicos final e inicial del soluto y del disolvente en la disolución. Comparando los coeficientes de $n_i$ en (9.70) con los de (9.69) se obtiene

$$\mu_{i,2} - \mu_{i,1} = RT(\ln x_{i,2} - \ln x_{i,1}) \quad T, P \text{ constantes} \tag{9.71}$$

La única manera de que pueda cumplirse (9.71) es que

$$\mu_i = RT \ln x_i + f_i(T,P) \tag{9.72}$$

donde $f_i(T,P)$ es alguna función de $T$ y $P$, que se anula en $\mu_{i,2} - \mu_{i,1}$ a $T$ y $P$ constantes. (*b*) Utilice las Ecuaciones (9.69) a (9.71) para demostrar que

$$n_{A,2}\mu_{A,2} - n_{A,1}\mu_{A,1} = n_{A,2}(\mu_A^* + RT \ln x_{A,2}) - n_{A,1}(\mu_A^* + RT \ln x_{A,1}) \quad T, P \text{ constantes} \tag{9.73}$$

La única forma de que se cumpla (9.73) es que

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A \tag{9.74}$$

**(a)** Utilizando la fórmula $G = n_i\mu_i + n_A\mu_A$ para la disolución obtenemos $G$ del estado final en el proceso de dilución como $G_2 = n_i\mu_{i,2} + n_{A,2}\mu_{A,2}$. Para el estado inicial del proceso de dilución, $G_1 = n_i\mu_{i,1} + n_{A,1}\mu_{A,1} + (n_{A,2} - n_{A,1})\mu_A^*$. $\Delta G$ del proceso de dilución es $G_2 - G_1$ y la sustitución de las expresiones para $G_2$ y $G_1$ nos lleva al resultado deseado.

**(b)** Igualando las partes de la derecha de (9.69) y (9.70) y utilizando (9.71), obtenemos (9.72).

## Sección 9.8 Propiedades termodinámicas de las disoluciones diluidas ideales

**9.47** Una disolución de etanol (et) y cloroformo (cl) a 45 °C con $x_{et} = 0{,}9900$ tiene una presión de vapor de 177,95 torr. En estas condiciones de dilución elevada para el cloroformo, se puede considerar que la disolución es prácticamente diluida ideal. La presión de vapor del etanol puro a 45 °C es 172,76 torr. (*a*) Calcule las presiones parciales de los gases en equilibrio con la disolución. (*b*) Calcule las fracciones molares en la fase vapor. (*c*) Calcule la constante de la ley de Henry para el cloroformo en etanol a 45 °C. (*d*) Prediga la presión del vapor y las fracciones molares en la fase vapor para una disolución cloroformo-etanol a 45 °C con $x_{et} = 0{,}9800$. Compare su resultado con los valores experimentales $P = 183{,}38$ torr y $x_{et}^v = 0{,}9242$.

**(a)** El disolvente A es etanol y aplicando la ley de Raoult se obtiene $P_A = x_A^l P_A^* = P_{et} = 0{,}9900(172{,}76 \text{ torr}) = 171{,}03$ torr. $P_{cl} = P - P_{et} = (177{,}95 - 171{,}03)$ torr $= 6{,}92$ torr.

**(b)** Para una mezcla de gas, $P_i = x_i^v P$, entonces $x_{et}^v = 171{,}03/177{,}95 = 0{,}9611_1$ y $x_{cl}^v = 6{,}92/177{,}95 = 0{,}0388_9$.

**(c)** $P_i = K_i x_i^l$, entonces $K_{cl} = P_{cl}/x_{cl}^l = (6{,}92 \text{ torr})/0{,}0100 = 692$ torr.

**(d)** $P_A = x_A^l P_A^* = P_{et} = 0{,}9800(172{,}76 \text{ torr}) = 169{,}30$ torr; $P_{cl} = K_{cl} x_{cl}^l = (692 \text{ torr})(0{,}0200) = 13{,}84$ torr. $P = (169{,}30 + 13{,}84)$ torr $= 183{,}14$ torr. $x_{et}^v = P_{et}/P = 169{,}30/183{,}14 = 0{,}9244$ y $x_{cl}^v = P_{cl}/P = 13{,}84/183{,}14 = 0{,}0756$.

**9.48** El vapor en equilibrio con una disolución de etanol (et) y cloroformo (cl) a 45 °C en la que $x_{cl}^l = 0{,}9900$ tiene una presión de 438,59 torr y una fracción molar $x_{cl}^v = 0{,}9794$. Se puede suponer que la disolución es esencialmente diluida ideal. (*a*) Calcule las presiones parciales en la fase vapor. (*b*) Calcule la presión de vapor del cloroformo puro a 45 °C. (*c*) Calcule la constante de la ley de Henry para el etanol en cloroformo a 45 °C.

**(a)** $P_{cl} = x_{cl}^v P = 0{,}9794(438{,}59 \text{ torr}) = 429{,}56$ torr; $P_{et} = (1 - 0{,}9794)(438{,}59 \text{ torr}) = 9{,}03$ torr.

**(b)** La ley de Raoult para el cloroformo disolvente da $P_{cl} = x_{cl}^l P_{cl}^*$ y $P_{cl}^* = (429{,}56 \text{ torr})/0{,}9900 = 433{,}90$ torr.

**(c)** $P_{et} = K_{et} x_{et}^l$ y $K_{et} = (9{,}03 \text{ torr})/0{,}0100 = 903$ torr.

**9.49** Utilice la Figura 9.21 para calcular (*a*) la presión de vapor del $CS_2$ a 29 °C; (*b*) $x_{cl}^v$ en el vapor que se encuentra en equilibrio a 35 °C con una disolución de acetona-cloroformo en la que $x_{cl}^l = 0{,}40$. (La escala horizontal es lineal).

**(a)** Para $x_{CS_2}^l = 1$ en la Figura 9.21b, $P = 424$ torr.

**(b)** Para $x_{cl}^l = 0{,}40$ en la Figura 9.21a, las curvas dan $P = 266$ torr y $P_{cl} = 82$ torr, entonces $x_{cl}^v = P_{cl}/P = 0{,}31$.

**9.50** A partir de la Figura 9.21*b*, estime $K_i$ para la acetona en $CS_2$ y para el $CS_2$ en acetona a 29 °C.

Tenemos $K_i = P_i/x_i^l$ para disoluciones muy diluidas de *i*. Para $CS_2$ como soluto, trazamos la tangente a la curva $P(CS_2)$ en el punto $x_{CS_2}^l = 0$. Puesto que $P_i = K_i x_i^l$, la pendiente de esta tangente es igual a $K_{CS_2}$; la pendiente es igual a la intersección de la tangente con la línea $x_{CS_2}^l = 1$. Encontramos $K_{CS_2} = 1{,}2_5 \times 10^3$ torr en acetona como disolvente. Trazando la tangente a la curva $P(ac)$ en el punto $x_{CS_2}^l = 1$ y hallando su intersección con $x_{CS_2}^l = 0$, obtenemos $K_{ac} = 2{,}0 \times 10^3$ torr en el disolvente $CS_2$.

**9.51** Utilice la definición (9.62) de $K_i$ y el valor $K_{cl} = 145$ torr (Figura 9.21*a*) para determinar $\mu_{cl}^l - \mu_{cl}^{*,x}$ para el cloroformo en acetona a 35 °C.

De la Ecuación (9.62), $\mu_i - \mu_i^{*,x} = RT \ln (K_i/P^\circ) = (8{,}314 \text{ J/mol-K})(308 \text{ K}) \ln (145/750) = -4{,}21$ kJ/mol.

**9.52** A 20 °C, 0,164 mg de $H_2$ se disuelven en 100,0 g de agua cuando la presión de $H_2$ sobre el agua es 1,000 atm. (*a*) Calcule la constante de la ley de Henry para el $H_2$ en agua a 20 °C. (*b*) Calcule la masa de $H_2$ que se disolverá en 100,0 g de agua a 20 °C cuando la presión de $H_2$ es 10,00 atm. Desprecie la variación de $K_i$ con la presión.

**(a)** $n_{H_2} = 8{,}14 \times 10^{-5}$ mol, $n_{H_2O} = 5{,}55$ mol; $x_{H_2}^l = 1{,}47 \times 10^{-5}$.
$K_{H_2} = P_{H_2}/x_{H_2}^l = (1{,}00 \text{ atm})/(1{,}47 \times 10^{-5}) = 6{,}82 \times 10^4$ atm.

**(b)** $x^l_{H_2} = P_{H_2} / K_{H_2} = (10{,}00 \text{ atm})/(68200 \text{ atm}) = 1{,}47 \times 10^{-4}$.
$n_{H_2} = 8{,}14 \times 10^{-4}$ mol y $m_{H_2} = 1{,}64$ mg.

**9.53** El aire está compuesto por un 21% de $O_2$ y un 78% de $N_2$ en fracción molar. Calcule las masas de $O_2$ y $N_2$ disueltas a 20°C en 100,0 g de agua que se encuentran en equilibrio con aire a 760 torr. En disoluciones acuosas a 20°C, $K_{O_2} = 2{,}95\times10^7$ torr y $K_{N_2} = 5{,}75\times10^7$ torr.

$x^l_{N_2} = P_{N_2}/K_{N_2} = (0{,}780 \times 760 \text{ torr})/(5{,}75 \times 10^7 \text{ torr}) = 1{,}03 \times 10^{-5}$,
$x^l_{O_2} = (0{,}210 \times 760 \text{ torr})/(2{,}95 \times 10^7 \text{ torr}) = 5{,}41 \times 10^{-6}$. $n_{O_2}$ y $n_{N_2}$ son despreciables en comparación con $n_{H_2O} = 5{,}55$ mol, entonces $n_{N_2} = (1{,}03 \times 10^{-5})(5{,}55 \text{ mol}) = 5{,}72 \times 10^{-5}$ mol y $n_{O_2} = (5{,}41 \times 10^{-6})(5{,}55 \text{ mol}) = 3{,}00 \times 10^{-5}$ mol. $m_{N_2} = 1{,}60$ mg y $m_{O_2} = 0{,}960$ mg.

**9.54** (*a*) Utilice la Ecuación (9.31) para demostrar que $\bar{V}_i = \bar{V}_i$ para el soluto de una disolución diluida ideal. Explique por qué $\bar{V}_i$ es independiente de la concentración en el intervalo idealmente diluido, y por qué $\bar{V}^\circ_i = \bar{V}^\infty_i$. (*b*) Utilice la Figura 9.8 para calcular $\bar{V}^\infty_{H_2O}$ en una disolución de agua y etanol a 20°C y 1 atm.

**(a)** $\bar{V}_i = (\partial\mu_i/\partial P)_{T,n_i} = (\partial/\partial P)_{T,n_i}(\mu^\circ_i + RT\ln x_i) = (\partial\mu^\circ_i/\partial P)_{T,n_i}$. Sin embargo, (9.31) muestra que $(\partial\mu^\circ_i/\partial P)_{T,n_i} = \bar{V}^\circ_i$, y $\bar{V}_i = \bar{V}^\circ_i$, puesto que $\mu^\circ_i$ para una disolución idealmente diluida es únicamente una función de $T$ y $P$, su derivada $(\partial\mu^\circ_i/\partial P)_{T,n_i}$ es únicamente una función de $T$ y $P$ y $(\partial\mu^\circ_i/\partial P)_{T,n_i}$ y $\bar{V}^\circ_i$ (que es igual a $(\partial\mu^\circ_i/\partial P)_{T,n_i}$) son independientes de la concentración para concentraciones en el rango de disolución ideal. Por lo tanto, $\bar{V}_i$ (que es igual a $\bar{V}^\circ_i$) es igual a su valor en el límite de dilución infinita $\bar{V}^\infty_i$.

**(b)** Empleando el método de la ordenada en el origen de la Figura 9.7, trazamos la tangente a la curva en $x_{etanol} = 1$. La tangente corta al eje vertical $x_{etanol} = 0$ en $-4{,}7$ cm³/mol $= \bar{V}^\infty_{H_2O} - V^*_{m,H_2O}$. Puesto que $V^*_{m,H_2O} = 18{,}0$ cm³/mol a 20°C, obtenemos $\bar{V}^\infty_{H_2O} = 13{,}3$ cm³/mol en etanol, aproximado al de la Figura 9.9.

**9.55** Deduzca las expresiones (9.68) para $\bar{H}_i$ y $\bar{S}_i$ en disoluciones diluidas ideales.

Las Ecuaciones (9.30), (9.28), y (9.59) dan: $\bar{S}_i = -(\partial\mu_i/\partial T)_{P,n_i} = -(\partial/\partial T)_{P,n_i}(\mu_i + RT\ln x_i) = \bar{S}_i - R\ln x_i$. El límite de disolución infinita de esta Ecuación da $\bar{S}_i = (\bar{S}_i + R\ln x_i)^\infty$.
Tenemos $\bar{H}_i = \bar{G}_i + T\bar{S}_i = \mu_i + RT\ln x_i + T\bar{S}_i - RT\ln x_i = \bar{H}_i$.
El límite de disolución infinita de esta Ecuación da $\bar{H}^\infty_i = \bar{H}^\infty_i$.

**9.56** Demuestre que para una disolución diluida ideal

$$\Delta_{mez}V = \sum_{i\neq A} n_i(\bar{V}_i - V^*_{m,i}) \quad , \quad \Delta_{mez}H = \sum_{i\neq A} n_i(\bar{H}_i - H^*_{m,i})$$

Las Ecuaciones (9.17), (9.66) y (9.67) dan $\Delta_{mez}V = \sum_{i\neq A} n_i(\bar{V}_i - V^*_{m,i}) + n_A(\bar{V}_A - V^*_{m,A}) = \sum_{i\neq A} n_i(\bar{V}_i - V^*_{m,i})$.
Las Ecuaciones (9.68) y (9.66) dan $\Delta_{mez}H = \sum_{i\neq A} n_i(\bar{H}_i - H^*_{m,i}) + n_A(\bar{H}_A - H^*_{m,A}) = \sum_{i\neq A} n_i(\bar{H}_i - H^*_{m,i})$.

**9.57** Sustituya $\mu_i = \mu_i + RT\ln x_i$ en la condición de equilibrio $\sum_i \nu_i\mu_i = 0$ para deducir la expresión $\Delta G^\circ = -RT\ln K_x$ para una disolución diluida ideal, siendo $\Delta G^\circ \equiv \sum_i \nu_i\mu_i$ y $K \equiv \prod_i (x_{i,eq})^{\nu_i}$.

$0 = \Sigma_i \nu_i \mu_i = \Sigma_i \nu_i (\mu_i^\circ + RT \ln x_{i,eq}) = \Sigma_i \nu_i \mu_i^\circ + RT \Sigma_i \ln (x_{i,eq})^{\nu_i} = \Delta G^\circ + RT \ln \Pi_i (x_{i,eq})^{\nu_i} = \Delta G^\circ + RT \ln K_x$, y $\Delta G^\circ = -RT \ln K_x$,
donde se utilizaron las Ecuaciones (1.68) y (1.67).

**9.58** La definición (9.62) de la constante $K_i$ de la ley de Henry indica que si se conoce $K_i$ en un disolvente A, se puede conocer $\mu_i^{\prime} - \mu_i^{v} = \bar{G}_i^{\prime} - \bar{G}_i^{v}$, la variación de energía de Gibbs molar parcial en el estado estándar del gas $i$ cuando éste se disuelve en el líquido A. Si se conoce $K_i$ en función de $T$, se puede calcular $\bar{H}_i^{\prime} - \bar{H}_i^{v}$ utilizando la Ecuación (9.75) del Problema 9.59. Conociendo $\bar{G}_i^{\prime} - \bar{G}_i^{v}$ y $\bar{H}_i^{\prime} - \bar{H}_i^{v}$, se puede calcular $\bar{S}_i^{\prime} - \bar{S}_i^{v}$. (*a*) Para el $O_2$ en agua, $K_i = 2{,}95 \times 10^7$ torr a 20 °C y $K_i = 3{,}52 \times 10^7$ torr a 30 °C. ¿Aumenta o disminuye la solubilidad del $O_2$ en agua al pasar de 20 a 30 °C? (*b*) Utilice (9.75) para estimar $\bar{H}_i^{\prime} - \bar{H}_i^{v}$ del $O_2$ en agua en el intervalo comprendido entre 20 y 30 °C. (*c*) Utilice los datos de la Sección 9.8 para calcular $\bar{G}_i^{\prime} - \bar{G}_i^{v}$ del $O_2$ en agua a 25 °C. (*d*) Estime $\bar{S}_i^{\prime} - \bar{S}_i^{v}$ para el $O_2$ en agua a 25 °C.

**(a)** $x_i^{\prime} = P_i/K_i$, así que cuando $K_i$ aumenta, $x_i^{\prime}$ disminuye. La solubilidad de $O_2$ en agua disminuye a medida que $T$ aumenta.

**(b)** $(\bar{H}_i^{v} - \bar{H}_i^{\prime})/RT^2 = (\partial \ln K_i/\partial T)_p \approx (\Delta \ln K_i/\Delta T)_p$, $\Delta \ln K_i = \ln (3{,}52 \times 10^7) - \ln (2{,}95 \times 10^7) = 0{,}177$. $\bar{H}_i^{\prime} - \bar{H}_i^{v} \approx -(8{,}314 \text{ J/mol-K})(298 \text{ K})^2 0{,}177/(10 \text{ K}) = -13{,}1$ kJ/mol.

**(c)** El logaritmo de (9.62) da $RT \ln K_i/\text{bar} = \mu_i^{\prime} - \mu_i^{v} = \bar{G}_i^{\prime} - \bar{G}_i^{v}$ y obtenemos $\bar{G}_i^{\prime} - \bar{G}_i^{v} \approx (8{,}314 \text{ J/mol-K})(298 \text{ K}) \ln (44100 \text{ bar}/1 \text{ bar}) = 26{,}5$ kJ/mol.

**(d)** $\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$, por tanto, $\bar{S}_i^{\prime} - \bar{S}_i^{v} \approx [(-13100 - 26500)/298]$ J/mol-K $= -133$ J/mol-K.

**9.59** Demuestre que las variaciones de la constante de la ley de Henry con la temperatura y la presión vienen dadas por

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial T}\right)_p = \frac{\bar{H}_i^{v} - \bar{H}_i^{\prime}}{RT^2} = \frac{\bar{H}_i^{v} - \bar{H}_i^{sl}}{RT^2} \tag{9.75}$$

$$\left(\frac{\partial \ln K_i}{\partial P}\right)_T = \frac{\bar{V}_i^{\prime}}{RT} = \frac{\bar{V}_i^{sl}}{RT} \tag{9.76}$$

El logaritmo de la Ecuación (9.62) es $\ln K_i = \ln P^\circ + (\mu_i^{\prime} - \mu_i^{v})/RT$.
La diferenciación parcial con respecto a $T$ da como resultado $(\partial \ln K_i/\partial T)_p = -(\mu_i^{\prime} - \mu_i^{v})/RT^2 + [(\partial \mu_i^{\prime}/\partial T)_p - d\mu_i^{v}/dT]/RT = (\bar{G}_i^{v} - \bar{G}_i^{\prime})/RT^2 + (-\bar{S}_i^{\prime} + \bar{S}_i^{v})/RT = (\bar{G}_i^{v} + T\bar{S}_i^{v} - \bar{G}_i^{\prime} - T\bar{S}_i^{\prime})/RT^2 = (\bar{H}_i^{v} - \bar{H}_i^{\prime})/RT^2$.
La diferenciación parcial de $\ln K_i$ con respecto a $P$ da
$(\partial \ln K_i/\partial P)_T = (\partial \mu_i^{\prime}/\partial P)_T = \bar{V}_i^{\prime}/RT = \bar{V}_i^{sl}/RT$ (ya que $\mu_i^{v}$ depende solamente de $T$).

## Problemas Generales

**9.60** Los puntos de ebullición normal del benceno y el tolueno son 80,1 y 110,6 °C, respectivamente. Ambos líquidos siguen la regla de Trouton. Para una disolución líquida benceno-tolueno a 120 °C con $x^l_{C_6H_6} = 0{,}68$, estime la presión del vapor y $x^v_{C_6H_6}$. Indique las aproximaciones realizadas. (Los valores experimentales son 2,38 atm y 0,79).

La regla de Trouton es $\Delta_{vap}H_{m,pen}/T_b \cong 21$ cal/mol-K. Encontramos $\Delta_{vap}H_{m,pen,ben} \cong$ 7420 cal/mol; $\Delta_{vap}H_{m,pen,tol} \cong 8060$ cal/mol. La Ecuación (7.21) da para la presión de vapor de benceno puro a 120°C: $\ln [P^*_{ben}/(1 \text{ atm})] = (7420 \text{ cal/mol})(1/353{,}2 \text{ K} - 1/393{,}1 \text{ K})/(1{,}987 \text{ cal/mol-K}) = 1{,}073$ y $P^*_{ben} = 2{,}92$ atm. Del mismo modo, despejamos $P^*_{tol} = 1{,}29$ atm. $P_{ben} = x'_{ben}P^*_{ben} = 0{,}68(2{,}92 \text{ atm}) =$ 1,99 atm. $P_{tol} = 0{,}2(1{,}29 \text{ atm}) = 0{,}41$ atm. $P = 2{,}40$ atm. $x^v_{ben} = P_{ben}/P = (1{,}99 \text{ atm})/(2{,}40 \text{ atm}) = 0{,}83$. Presuponemos la precisión de la regla de Trouton, la independencia de $T$ de $\Delta H$ de vaporización, que los gases son ideales, que es una disolución ideal, y que $\mu^*$ es independiente de la $P$.

**9.61** Deduzca (9.41) para los potenciales químicos de una disolución ideal calculando $(\partial / \partial n_C)_{T,P,n_B}$ de la Ecuación (9.39) para $\Delta_{mez}G$. Tenga en cuenta que $\Delta_{mez}G = G - G^* = G - n_B\mu^*_B - n_C\mu^*_C$.

$\Delta_{mez}G = G - G^* = G - n_A\mu^*_A - n_B\mu^*_B$.
Entonces $\mu_A = (\partial G/\partial n_A)_{T,P,n_B} = (\partial/\partial n_A)_{T,P,n_B}(n_A\mu^*_A + n_B\mu^*_B + \Delta_{mez}G) = \mu^*_A + RT\ln x_A +$ $n_A RT(\partial \ln x_A/\partial n_A)_{n_B} + n_B RT(\partial \ln x_B/\partial n_A)_{n_B} = \mu^*_A + RT\ln x_A + n_A RT[1/n_A - 1/(n_A + n_B)] +$ $n_B RT[-1/(n_A + n_B)] = \mu^*_A + RT\ln x_A + RT - x_A RT - x_B RT = \mu^*_A + RT\ln x_A$, ya que $x_A + x_B = 1$.
(Las derivadas parciales de los logaritmos se hallaron en el Problema 9.64b).

**9.62** El proceso de la Figura 9.6 permite calcular $\Delta_{mez}G$. (*a*) Calcule las expresiones de $\Delta G$ en cada etapa de la Figura 9.6, suponiendo que todos los gases son ideales. Para calcular $\Delta G_4$, utilice un resultado que se indicó al final de la Sección 6.1 y se dedujo en el Problema 9.20. (*b*) Explique por qué $\Delta G_1$ y $\Delta G_6$ son bastante pequeños a menos que $P$ sea muy alta. (*c*) Demuestre que si se supone que $\Delta G_1$ y $\Delta G_6$ son despreciables, entonces

$$\Delta_{mez}G = n_A RT\ln(P'_A/P^*_A) + n_B RT\ln(P_B/P^*_B) \tag{9.77}$$

(*d*) Verifique que, si se cumple la ley de Raoult, (9.77) se reduce a la Ecuación de $\Delta_{mez}G$ de una disolución ideal.

**(a)** Utilizando $(\partial G/\partial P)_T = V$ da $\Delta G_1 = \int_P^{P'_A} V^*_A\,dP' + \int_P^{P'_B} V^*_B\,dP'$. Tenemos $\Delta G_2 = 0$ para este proceso de equilibrio a $T$ y $P$ constantes. $\Delta G_3 = \Delta H_3 - T\Delta S_3 = -T\Delta S_3 = -n_A RT\ln(P^*_A/P_A) - n_B RT\ln(P^*_B/P_B)$, donde se utilizó (3.29) y la ley de Boyle. $\Delta G_4 = 0$ (ver el final de la Sección 6.1). $\Delta G_5 = 0$ (proceso en equilibrio a $T$ y $P$ constantes). $\Delta G_6 = \int_{P_A+P_B}^{P} V_{A-B}\,dP'$.

**(b)** Son pequeños porque $G$ de un líquido varía sólo ligeramente con $P$.

**(c)** Despreciando $\Delta G_1$ y $\Delta G_6$, $\Delta G \equiv \Delta_{mez}G \equiv \Delta G_3 = n_A RT\ln(P_A/P^*_A) + n_B RT\ln(P_B/P^*_B)$.

**(d)** Utilice la Ecuación (9.51).

**9.63** Algunas presiones del vapor y fracciones molares de etanol en la fase vapor para disoluciones de etanol(et)-cloroformo(cl) a 45°C, en función de la composición de la disolución, son [G. Scatchard y C.L. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 1278 (1938)]:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x_{et}$ | 0,2000 | 0,4000 | 0,6000 | 0,8000 |
| $x^v_{et}$ | 0,1552 | 0,2126 | 0,2862 | 0,4640 |
| $P$/torr | 454,53 | 435,19 | 391,04 | 298,18 |

A 45°C, $P_A^* = 172{,}76$ torr y $P_B^* = 433.54$ torr. Utilice la Ecuación (9.77) del Problema 9.62 para calcular y representar gráficamente $\Delta_{mez}G/(n_A + n_B)$.

La Ecuación (9.77) se convierte en $\Delta_{mez}G/(n_A + n_B) = RT[x_A \ln(x_A^v P/P_A^*) + x_B \ln(x_B^v P/P_B^*)]$. A $x_{et} = 0{,}200$, $\Delta_{mez}G/(n_A + n_B) = (8{,}314\ \text{J/mol-K})(318\ \text{K}) \times \{0{,}200 \ln[(0{,}1552)454{,}53/172{,}76] + 0{,}800 \ln[(1 - 0{,}1552)454{,}53/433{,}54]\} = -731$ J/mol. A $x_{et} = 0{,}400$, 0,600, 0,800, obtenemos $\Delta_{mez}G/n_{tot} = -1034$ J/mol, −1554 J/mol, −997 J/mol, respectivamente. Para $x_{et} = 0$ y 1, $\Delta_{mez}G/n_{tot} = 0$.

**9.64** Una disolución *simple* de dos componentes es aquélla en la que

$$\Delta_{mez}G = n_A RT \ln x_A + n_B RT \ln x_B + (n_A + n_B)x_A x_B W(T,P)$$

a $T$ y $P$ constantes, siendo $W(T, P)$ una función de $T$ y $P$. La mecánica estadística indica que cuando las moléculas de A y B son aproximadamente esféricas y tienen tamaños similares, la disolución será aproximadamente simple. Para una disolución simple, (*a*) obtenga las expresiones de $\Delta_{mez}H$, $\Delta_{mez}S$ y $\Delta_{mez}V$; (*b*) demuestre que $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + W x_B^2$, con una expresión equivalente para $\mu_B$; (*c*) obtenga las expresiones de las presiones parciales en el vapor $P_A$ y $P_B$, suponiendo que el vapor tiene comportamiento ideal.

**(a)** Partiendo de (9.35), $\Delta_{mez}S = -(\partial \Delta_{mez}G/\partial T)_{P,n_j} = -n_A R \ln x_A - n_B R \ln x_B - (n_A + n_B)x_A x_B(\partial W/\partial T)_P$. De (9.33), $\Delta H_{mez} = \Delta_{mez}G + T\Delta_{mez}S = (n_A + n_B)x_A x_B[W - T(\partial W/\partial T)_P]$. De (9.34), $\Delta_{mez}V = (\partial \Delta_{mez}G/\partial P)_{T,n_j} = (n_A + n_B)x_A x_B(\partial W/\partial P)_T$.

**(b)** $\Delta_{mez}G = G - G^*$, entonces $G = G^* + \Delta_{mez}G = n_A \mu_A^*(T,P) + n_B \mu_B^*(T,P) + \Delta_{mez}G$. Entonces $\mu_A = (\partial G/\partial n_A)_{T,P,n_B} = \mu_A^* + (\partial \Delta_{mez}G/\partial n_A)_{T,P,n_B}$. Tenemos $\ln x_A = \ln n_A - \ln(n_A + n_B)$ y $\ln x_B = \ln n_B - \ln(n_A + n_B)$, así que $\partial \ln x_A/\partial n_A = 1/n_A - 1/(n_A + n_B)$ y $\partial \ln x_B/\partial n_A = -1/(n_A + n_B)$. Del mismo modo, $x_A x_B(n_A + n_B) = n_A n_B/(n_A + n_B)$. Utilizando estas Ecuaciones, obtenemos $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A + n_A RT[1/n_A - 1/(n_A + n_B)] - n_B RT/(n_A + n_B) + W(T,P)[n_B/(n_A + n_B) - n_A n_B/(n_A + n_B)^2] = \mu_A^* + RT \ln x_A + W(T,P)x_B^2$. Puesto que $\Delta_{mez}G$ es simétrico en A y B, por analogía con $\mu_A$ obtenemos $\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B + W(T,P)x_A^2$.

**(c)** Igualando $\mu_A$ en la disolución con $\mu_A$ en el vapor sobre la disolución, obtenemos $\mu_A^* + RT \ln x_A + W x_B^2 = \mu_{A,gas} + RT \ln(P_A/P^\circ)$. Del mismo modo, para líquido puro A en equilibrio con su vapor a $T$: $\mu_A^* = \mu_{A,gas} + RT \ln(P_A^*/P^\circ)$. Restando esta Ecuación de la precedente, da como resultado $RT \ln x_A + W x_B^2 = RT \ln(P_A/P_A^*)$, así que $\ln(P_A/P_A^*) = \ln x_A + W x_B^2/RT$; por tanto $P_A/P_A^* = \exp(\ln x_A)\exp(W x_B^2/RT)$, y $P_A = x_A P_A^* \exp(W x_B^2/RT)$. Por simetría, $P_B = x_B P_B^* \exp(W x_A^2/RT)$.

**9.65** Demuestre que, a temperaturas muy por debajo del punto crítico, la presión de vapor $P_i$ de un líquido $i$ puro viene dada por $P_i = P^\circ \exp(-\Delta_{vap}G^\circ/RT)$, donde $P^\circ = 1$ bar y $\Delta_{vap}G^\circ$ es la energía de Gibbs estándar del proceso de vaporización. Indique las aproximaciones realizadas.

$\Delta_{vap}G^\circ$ implica la conversión isotérmica de líquido a 1 bar en vapor a 1 bar. Utilizamos el siguiente camino isotérmico: $\text{líq}(P^\circ) \xrightarrow{1} \text{líq}(P_i) \xrightarrow{2} \text{vap}(P_i) \xrightarrow{3} \text{vap}(P^\circ)$ $\Delta G_1 \approx 0$, ya que cambios moderados de presión tienen un escaso efecto en las propiedades termodinámicas del líquido. $\Delta G_2 = 0$, ya que éste es un proceso en equilibrio a $T$ y $P$ constantes. Considerando un vapor ideal, tenemos $\Delta G_3 = \Delta H_3 - T\Delta S_3 = -T\Delta S_3 = -nRT \ln(P_i/P^\circ)$, donde se utilizó (3.29) y la ley de Boyle. Por lo tanto $\Delta_{vap}G^\circ = \Delta G_{m,1} + \Delta G_{m,2} + \Delta G_{m,3} = -RT \ln(P_i/P^\circ)$ y $P_i = P^\circ \exp(-\Delta_{vap}G^\circ/RT)$.

**9.66** Diga cuáles de las siguientes propiedades molares parciales: $\bar{V}_i$, $\bar{U}_i$, $\bar{H}_i$, $\bar{S}_i$ y $\bar{G}_i$ son iguales a sus correspondientes propiedades molares del componente puro cuando se trata de (*a*) un componente de una disolución ideal; (*b*) el disolvente de una disolución diluida ideal; (*c*) un soluto en una disolución diluida ideal.

**(a)** $\bar{U}_i$, $\bar{H}_i$, $\bar{V}_i$. **(b)** $\bar{U}_A$, $\bar{H}_A$, $\bar{V}_A$. **(c)** Ninguna.

**9.67** Diga si cada una de las Ecuaciones siguientes se aplica a ninguna disolución, a todas las disoluciones, a las disoluciones ideales, a las disoluciones diluidas ideales, o a disoluciones ideales y diluidas ideales simultáneamente. (*a*) $G = \sum_i n_i \mu_i$ ; (*b*) $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln x_i$ para todos los componentes; (*c*) $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln x_i$ para todos los componentes; (*d*) $V = \sum_i n_i \bar{V}_i$ ; (*e*) $V = \sum_i n_i V_{m,i}^*$ ; (*f*) $P_i = x_i' P_i^*$ para todos los componentes; (*g*) $\Delta_{mez} H = 0$; (*h*) $\Delta_{mez} G = 0$.

**(a)** A todas; **(b)** A disoluciones ideales; **(c)** A disoluciones ideales e idealmente diluidas; **(d)** A todas; **(e)** A disoluciones ideales; **(f)** A disoluciones ideales; **(g)** A disoluciones ideales.

**9.68** Para cada componente de cada una de las disoluciones líquidas siguientes, indique si obedecerá aproximadamente la ley de Raoult, la ley de Henry o ninguna de las dos: (*a*) $x_{CCl_4} = 0,5$, $x_{CH_3OH} = 0,5$; (*b*) $x_{CCl_4} = 0,99$, $x_{CH_3OH} = 0,01$; (*c*) $x_{CCl_4} = 0,01$, $x_{CH_3OH} = 0,99$; (*d*) $x_{CCl_4} = 0,4$, $x_{SiCl_4} = 0,6$ .

**(a)** A ninguna; a ninguna.

**(b)** $CCl_4$ -Ley de Raoult; $CH_3OH$ - Ley de Henry.

**(c)** $CH_3OH$ - Ley de Raoult; $CCl_4$ - Ley de Henry.

**(d)** A ambas - Ley de Raoult.

**9.69** ¿Verdadero o falso? (*a*) $\Delta_{mez} G$ debe ser negativo a $T$ y $P$ constantes. (*b*) $\Delta_{mez} S$ debe ser positivo a $T$ y $P$ constantes. (*c*) Las interacciones intermoleculares son despreciables en una disolución ideal. (*d*) Las interacciones soluto-soluto son despreciables en una disolución diluida ideal. (*e*) El estado estándar del soluto en una disolución diluida ideal es el estado de dilución infinita a la $T$ y $P$ de la disolución. (*f*) Cuando se añaden 30,0 mL de una disolución de HCl (*ac*) al 15,0 % en peso a 50,0 mL de una disolución de HCl (*ac*) al 15.0 % en peso a $T$ y $P$ constantes, el volumen final debe ser 80,0 mL.

**(a)** Verdadero, porque la condición en equilibrio a $T$ y $P$ constantes es la minimización de $G$.

**(b)** Falso; ver Figura 9.5.

**(c)** Falso. En una disolución líquida, las interacciones intermoleculares son grandes.

**(d)** V.

**(e)** F.

**(f)** V.

# DISOLUCIONES NO IDEALES

# 10

## Sección 10.1 Actividades y coeficientes de actividad

**10.1** ¿Verdadero o Falso? (*a*) Cuando un componente en disolución se encuentra en su estado normal, su actividad es 1. (*b*) Si $\mu_i$ aumenta en un proceso isotermo e isobaro, entonces $a_i$ debe aumentar. (*c*) $a_i$ y $\gamma_i$ son propiedades intensivas. (*d*) Los estados normales del Convenio I son los mismos que los utilizados para una disolución ideal, y los estados normales del Convenio II son los mismos que los usados para una disolución diluida ideal. (e) Los coeficientes de actividad $\gamma_i$ tienden a 1 en el límite $x_i \to 1$.

**(a)** V; **(b)** V; **(c)** V; **(d)** V; **(e)** F.

**10.2** Para cada una de las siguiente magnitudes, decir si sus valores dependen de la elección del estado normal de *i*: (*a*) $\mu_i$; (*b*) $\mu_i^\circ$; (*c*) $\gamma_i$; (*d*) $a_i$.

**(a)** No. **(b)** Sí. **(c)** Sí. $\gamma_i = a_i/x_i$ y $a_i$ en (10.3) depende de $\mu_i^\circ$. **(d)** Sí.

**10.3** Demuestre que $0 \leq a_{I,i} \leq 1$ [*Sugerencia:* Utilícese (4.90)].

A partir de (10.4) y (10.7), $\mu_i = \mu_i^*(T, P) + RT \ln a_{I,i}$. Como $x_i \to 1$, $\gamma_{I,i} \to 1$ y $a_{I,i} \to x_i \to 1$. Según disminuye $x_i$ (a $T$ y $P$ constantes) desde 1, la Ecuación (4.90) muestra que $\mu_i$ descrece. La ecuación $\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_{I,i}$ muestra entonces que esta disminución de $\mu_i$ significa que $a_{I,i}$ disminuye desde su valor límite de 1 a medida que $x_i$ disminuye. Por lo tanto $a_{I,i}$ nunca puede ser mayor que 1. La definición (10.3) muestra que $a_{I,i}$ nunca puede ser negativo. Por lo tanto $0 \leq a_{I,i} \leq 1$.

## Sección 10.2 Funciones de exceso

**10.4** (*a*) Calcule $\partial / \partial n_i$ en $G^E \equiv G - G^{id}$ para demostrar que $(\partial G^E / \partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}} = \mu_i - \mu_i^{id}$. (*b*) Emplee el resultado de (*a*) para demostrar que

$$RT \ln \gamma_i = (\partial G^E / \partial n_i)_{T,P,n_{j\neq i}}, \tag{10.106}$$

y que, por tanto, $\gamma_i$ puede obtenerse a partir de datos de $G^E$. (*c*) Para una disolución de líquidos B y C, el *valor molar medio* para $G^E$ es $G_m^E \equiv G^E/(n_B + n_C)$. Diferenciando $G^E \equiv (n_B + n_C)G_m^E$ respecto a $n_B$ manteniendo constante $n_C$, y utilizando $\partial G^E / \partial n_B = (\partial G^E / \partial x_B)(\partial x_B / \partial n_B)_{n_C}$ demuestre que

$$RT \ln \gamma_{I,B} = G_m^E + x_C (\partial G_m^E / \partial x_B)_{T,P}.$$

**(a)** $\partial G^E/\partial n_i = (\partial/\partial n_i)(G - G^{id}) = \partial G/\partial n_i - \partial G^{id}/\partial n_i = \mu_i - \mu_i^{id}$, donde todas las derivadas son a $T$, $P$ y $n_{j\neq i}$ constantes.

**(b)** $\mu_i = \mu_i + RT \ln \gamma_i x_i = (\mu_i + RT \ln x_i) + RT \ln \gamma_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_i$, por lo tanto $\mu_i - \mu_i^{id} = RT \ln \gamma_i$ y usando el resultado de (a) da la ecuación deseada.

**(c)** $(\partial G^E/\partial n_B)_{n_C} = (\partial/\partial n_B)[(n_B + n_C)G_m^E] = G_m^E + (n_B + n_C)\partial G_m^E/\partial n_B$ [Ecuación (a)].
Tenemos $(\partial G_m^E/\partial n_B)_{n_C} = (\partial G_m^E/\partial x_B)(\partial x_B/\partial n_B)_{n_C}$. También, $\partial x_B/\partial n_B = (\partial/\partial n_B)[n_B(n_B + n_C)^{-1}] = 1/(n_B + n_C) - n_B/(n_B + n_C)^2 = (n_B + n_C - n_B)/(n_B + n_C)^2 = n_C/(n_B + n_C)^2 = x_C/(n_B + n_C)$,
por lo tanto $(\partial G_m^E/\partial n_B)_{n_C} = (\partial G_m^E/\partial x_B)x_C/(n_B + n_C)$ [Ecuación (b)].
Usando las Ecuaciones (b) y (10.106) en la Ecuación (a) da $RT \ln \gamma_{I,B} = G_m^E + x_C(\partial G_m^E/\partial x_B)_{T,P}$.

## Sección 10.3 Determinación de actividades y coeficientes de actividad

**10.5** ¿Verdadero o Falso? (*a*) Para el disolvente en una disolución, $\gamma_{II,A} = \gamma_{I,A}$. (*b*) Para el disolvente en una disolución, $a_{II,A} = a_{I,A}$.

**(a)** V; **(b)** V.

**10.6** A 35 °C, la presión de vapor del cloroformo es 295,1 torr, y la del etanol (et) es 102,8 torr. Una disolución de cloroformo y etanol a 35 °C con $x_{et}^l = 0{,}200$ tiene una presión de vapor de 304,2 torr y una composición de vapor de $x_{et}^v = 0{,}138$. (*a*) Calcule $\gamma_i$ y $a_i$ del cloroformo y del etanol en esta disolución. (*b*) Calcule $\mu_i - \mu_i^*$ para cada componente de esta disolución. (*c*) Calcule $\Delta G$ de la mezcla de 0,200 mol de etanol líquido con 0,800 mol de cloroformo líquido a 35 °C. (*d*) Calcule $\Delta_{mez}G$ para la correspondiente disolución ideal.

**(a)** $\gamma_{I,i} = x_i^v P/x_i^l P_i^*$.
$\gamma_{I,cl} = (1 - 0{,}138)(304{,}2 \text{ torr})/(1 - 0{,}200)(295{,}1 \text{ torr}) = 1{,}11$.
$\gamma_{I,et} = 0{,}138(304{,}2 \text{ torr})/0{,}200(102{,}8 \text{ torr}) = 2{,}04$. $a_{I,cl} = \gamma_{I,cl}x_{cl} = 1{,}11(0{,}800) = 0{,}889$;
$a_{I,et} = 2{,}04(0{,}200) = 0{,}408$.

**(b)** $\mu_i = \mu_i + RT \ln a_i = \mu_i^* + RT \ln a_{I,i}$, así que $\mu_i - \mu_i^* = RT \ln a_{I,i}$.
$\mu_{et} - \mu_{et}^* = (8{,}3145 \text{ J/mol-K})(308{,}1 \text{ K}) \ln 0{,}408 = -2300 \text{ J/mol}$.
$\mu_{cl} - \mu_{cl}^* = RT \ln 0{,}889 = -301 \text{ J/mol}$.

**(c)** Las Ecuaciones (9.32), (10.7), y (10.4) dan $\Delta_{mez}G = \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^*) = \sum_i n_i RT \ln a_{I,i} =$
$(8{,}3145 \text{ J/mol-K})(308{,}1 \text{ K})[(0{,}200 \text{ mol}) \ln 0{,}408 + (0{,}800 \text{ mol}) \ln 0{,}889] = -700 \text{ J}$.
Alternativamente, $\Delta_{mez}G = (0{,}200 \text{ mol})(-2300 \text{ J/mol}) + (0{,}800 \text{ mol})(-301 \text{ J/mol}) = -701 \text{ J}$.

**(d)** Para una disolución ideal, $\gamma_{I,i} = 1$ y $a_{I,i} = x_i$, así que $\Delta_{mez}G =$
$(8{,}3145 \text{ J/mol-K})(308{,}1 \text{ K}) \times [(0{,}200 \text{ mol}) \ln 0{,}200 + (0{,}800) \ln 0{,}800] = -1280 \text{ J}$.

**10.7** Para las disoluciones de $H_2O$ y $H_2O_2$ a 333,15 K, algunas de las composiciones del líquido y del vapor, junto a las presiones de vapor totales, son

| $x_{H_2O}^l$ | 0,100 | 0,300 | 0,500 | 0,700 | 0,900 |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_{H_2O}^v$ | 0,301 | 0,696 | 0,888 | 0,967 | 0,995 |
| $P$ / kPa | 3,00 | 5,03 | 8,33 | 12,86 | 17,77 |

Las presiones de vapor a 333,15 K de los líquidos puros son $P^*_{H_2O}$ = 19,92 kP y $P^*_{H_2O_2}$ = 2,35 kPa. Para una disolución a 333,15 K con $x^l_{H_2O}$ = 0,300: calcule (*a*) $\gamma_I$ y $a_I$ del $H_2O$ y del $H_2O_2$; (*b*) $a_{II}$ y $\gamma_{II}$ del $H_2O$ y del $H_2O_2$, tomando como disolvente el $H_2O$; (*c*) $\Delta_{mez}G$ al obtener 125 g de esta disolución a partir de los componentes puros a $T$ y $P$ constante.

**(a)** $a_{I,i} = P_i/P^*_i = x^v_i\ P/P^*_i$. $a_{I,w} = 0{,}696(5{,}03\ \text{kPa})/(19{,}92\ \text{kPa}) = 0{,}176$.
$\gamma_{I,w} = a_{I,w}/x_w = 0{,}176/0{,}300 = 0{,}586$. $a_{I,hp} = (1 - 0{,}696)(5{,}03\ \text{kPa})/(2{,}35\ \text{kPa}) = 0{,}651$;
$\gamma_{I,hp} = 0{,}651/(1 - 0{,}300) = 0{,}930$.

**(b)** Como el agua es el disolvente, $\gamma_{II,w} = \gamma_{I,w} = 0{,}586$. El Ejemplo 10.2 de la Sección 10.3 da $\gamma_{II,hp} = (P^*_{hp}/K_{hp})\,\gamma_{I,hp}$, donde $K_{hp} = (P_{hp}/x^l_{hp})^\infty$. Representamos $x^v_{hp}P/x^l_{hp}$ frente a $x^l_{hp}$ y extrapolamos a $x^l_{hp} = 0$. Encontramos $K_{hp} = 0{,}62$ kPa. (Usando una hoja de cálculo muestra que un polinomio cúbico o de grado cuatro ajusta perfectamente a los datos; la función ajustada tiene una intersección en 0,61 para el polinomio cúbico y 0,62 para el cuártico). Por lo tanto, $\gamma_{II,hp} = (2{,}35\ \text{kPa}/0{,}62\ \text{kPa})0{,}930 = 3{,}5$. $a_{II,hp} = 3{,}5(0{,}700) = 2{,}5$. $a_{II,w} = a_{I,w} = 0{,}696$.

**(c)** Tenemos $\Delta_{mez}G = G - G^* = \sum_i n_i(\mu_i - \mu_i^*) = \sum_i n_i(\mu_i - \mu_{I,i}) = \sum_i n_i RT \ln a_{I,i}$. Una disolución con $n_{tot} = 1$ mol tiene 0,300 mol de agua y 0,700 mol de $H_2O_2$, o lo que es lo mismo 5,405 g de agua y 23,81 g de $H_2O_2$. El % en peso del agua es [5,405/(5,405 + 23,81)]100% = 18,50%; así que 125 g de disolución tienen 0,1850(125 g) = 23,1 g de agua y 101,9 g de $H_2O_2$; por lo tanto $n_w$ = 1,284 mol y $n_{hp}$ = 3,00 mol.
Entonces $\Delta_{mez}G$ = (8,314 J/mol-K)(333,1 K)[(1,284 mol) ln 0.176 + (3,00 mol) ln 0,651] = −9,75 kJ.

**10.8** Los coeficientes de actividad del Zn en disoluciones de Zn en Hg a 25 °C han sido determinados a partir de medidas en celdas electroquímicas. El disolvente es el Hg. Los resultados se ajustan a la expresión $\gamma_{II,Zn} = 1 - 3{,}92x_{Zn}$ para disoluciones saturadas. (*a*) Demuestre que

$$\ln \gamma_{Hg} = (2{,}92)^{-1}[3{,}92\ln(1 - x_{Zn}) - \ln(1 - 3{,}92x_{Zn})]$$

para este intervalo de composiciones. Recurra a una tabla de integrales. (*b*) Calcule $\gamma_{II,Zn}$, $a_{II,Zn}$, $\gamma_{Hg}$ y $a_{Hg}$ para $x_{Zn} = 0{,}0400$.

**(a)** Considere $b$ = 3,92. La Ecuación (10.22) con B = Hg y A = Zn y siendo el estado 1 Hg puro da
$\ln \gamma_{Hg} = -\int_1^2 [x_{Zn}/(1 - x_{Zn})]\,d\ln(1 - bx_{Zn}) = b\int_0^{x_{Zn}} [x/(1 - x)(1 - bx)]\,dx = [b/(1 - b)][-\ln(1 - x) + b^{-1}\ln(1 - bx)]_0^{x_{Zn}} = [b/(b - 1)]\ln(1 - x_{Zn}) - [1/(b - 1)]\ln(1 - bx_{Zn}) = (3{,}92/2{,}92)\ln(1 - x_{Zn}) - (1/2{,}92)\ln(1 - 3{,}92x_{Zn})$.

**(b)** $\gamma_{II,Zn} = 1 - 3{,}92(0{,}0400) = 0{,}843$; $a_{II,Zn} = \gamma_{II,Zn}x_{Zn} = (0{,}843)(0{,}0400) = 0{,}0337$.
$\ln \gamma_{Hg} = (1/2{,}92)\{3{,}92\ \ln 0.960 - \ln [1 - (3{,}92)(0{,}0400)]\} = 0{,}00360$;
$\gamma_{Hg} = 1{,}0036$. $a_{Hg} = 1{,}0036(0{,}9600) = 0{,}9635$.

**10.9** Utilice los datos de coeficientes de actividad de la Sección 10.3 para calcular $G^E/n$, representando sus valores a las distintas composiciones de las disoluciones de acetona-cloroformo a 35,2 °C, siendo $n$ el número total de moles. Compare sus resultados con los de la Figura 10.3*b*.

A partir de la Ecuación (10.12), $G^E = RT\sum_i n_i \ln \gamma_{I,i}$. Por lo tanto $G^E/n = RT\sum_i x_i \ln \gamma_{I,i} = RT(x_{ac}\ln \gamma_{I,ac} + x_{cl}\ln \gamma_{I,cl})$. Los valores de $\gamma_I$ mostrados en la Sección 10.3 a 35,2 °C dan:

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_{ac}$ | 0 | 0,082 | 0,200 | 0,336 | 0,506 | 0,709 | |
| $G^E/n_{tot}$ | 0 | −42,8 | −96,1 | −133,1 | −138,3 | −102,6 | cal/mol |
| $x_{ac}$ | 0,815 | 0,940 | 1 | | | | |
| $G^E/n_{tot}$ | −69,8 | −24,7 | 0 | cal/mol | | | |

**10.10** (*a*) Demuestre que $\gamma_{II,i} = \gamma_{I,i}/\gamma_{I,i}^{\infty}$. (*b*) Use el resultado del apartado (*a*) y la Figura 10.3*a* para encontrar una relación entre $\gamma_{II}$ y $\gamma_{I}$ para el cloroformo disuelto en acetona a 35,2 °C.

**(a)** En el segundo ejemplo de la Sección 10.3, se mostró que $\boxed{\gamma_{II,i}/\gamma_{I,i} = P_i^*/K_i}$ para $i \neq$ A. En el límite de disolución infinita ($x_A \rightarrow 1$), tenemos $\gamma_{II,i} \rightarrow 1$[Ecuación (10.10)] y $\gamma_{I,i} \rightarrow \gamma_{I,i}^{\infty}$; en este límite, la ecuación de la caja se convierte en $1/\gamma_{I,i}^{\infty} = P_i^*/K_i$. Igualando las dos expresiones para $P_i^*/K_i$, tenemos $\gamma_{II,i} = \gamma_{I,i}/\gamma_{I,i}^{\infty}$.

**(b)** Considerando la Figura 10.3a, $\gamma_{I,cl} \rightarrow 0,50$ como $x_{ac} \rightarrow 1$. Por lo tanto, $\gamma_{II,cl} = 2,0\gamma_{I,chl}$ en acetona.

**10.11** (*a*) Cierta disolución acuosa de sacarosa a 25 °C tiene una presión de vapor de 23,34 torr. La presión de vapor del agua a 25 °C es 23,76 torr. Calcule el coeficiente de actividad del agua como disolvente en esta disolución de sacarosa. (*b*) Una disolución acuosa de sacarosa de 2,00 mol/kg tiene una presión de vapor de 22,75 torr a 25 °C. Calcule la actividad y el coeficiente de actividad del disolvente agua en esta disolución.

**(a)** La Ecuación (10.13) da $P_{H_2O} = a_{H_2O}P_{H_2O}^*$ y $a_{H_2O}$ = (23,34 torr)/(23,76 torr) = 0,9823.

**(b)** $a_{H_2O}$ = 22,75/23,76 = 0,9575. Una disolución con 1 kg de disolvente tiene 2,00 mol de sacarosa y 55,51 mol de $H_2O$, por lo tanto $x_{H_2O}$ = 55,51/(55,51 + 2,00) = 0,9652.
Entonces $a_{H_2O} = \gamma_{H_2O}x_{H_2O}$ = 0,9575 = $\gamma_{H_2O}$ (0,9652) y $\gamma_{H_2O}$ = 0,9920.

## Sección 10.4 Coeficientes de actividad en las escalas de molaridad y concentración molar

**10.12** ¿Cuáles de los siguientes coeficientes de actividad tienden a 1 cuando la fracción molar $x_A$ tiende a 1: $\gamma_{m,i}$, $\gamma_{c,i}$, $\gamma_{II,i}$, $\gamma_{II,A}$?

Todos.

**10.13** Para una disolución de 1,50 mol/kg de sacarosa en agua a 25 °C, $\gamma_m$ = 1,292 para la sacarosa como soluto. Calcula $\gamma_{II}$, $a_{II}$ y $a_m$ de la sacarosa en esta disolución.

Para una disolución que contiene 1 kg de agua, $n_{sacarosa}$ = 1,50 mol y $n_{H_2O}$ = 55,51 mol,
así que $x_{H_2O}$ = 55,51/57,01 = 0,9737 y $x_{sac}$ = 0,0263.
A partir de la Ecuación (10.24), $\gamma_{II,sac} = \gamma_{m,sac}/x_A$ = 1,292/0,9737 = 1,327.
Entonces $a_{II,sac} = \gamma_{II,sac}x_{sac}$ = 1,327(0,0263) = 0,0349. También, $a_{m,sac} = \gamma_{m,sac}(m_{sac}/m^\circ)$ = 1,292(1,50) = 1,94.

**10.14** Utilice la Ecuación (10.24) y las expresiones de la Sección 10.1 para las propiedades del soluto según el Convenio II de los estados normales, para obtener las propiedades normales del soluto en la escala de molalidades.(10.27).

Las Ecuaciones (9.31) y (10.24) dan $\bar{V}_{\mathrm{m},i} = (\partial\mu_{\mathrm{m},i}/\partial P)_T = (\partial\mu^{\circ}_{\mathrm{II},i}/\partial P)_T = \bar{V}^{\circ}_{\mathrm{II},i} = \bar{V}_i^{\infty}$, donde se utilizó una ecuación de la página 346 del libro de texto. A partir de (9.30) y (10.24), $\bar{S}_{\mathrm{m},i} = -(\partial\mu_{\mathrm{m},i}/\partial T)_P = -(\partial\mu^{\circ}_{\mathrm{II},i}/\partial T)_P - R\ln M_{\mathrm{A}}m^{\circ} = \bar{S}^{\circ}_{\mathrm{II},i} - R\ln M_{\mathrm{A}}m^{\circ} = (\bar{S}_i + R\ln x_i)^{\infty} - R\ln M_{\mathrm{A}}m^{\circ} = [\bar{S}_i + R\ln(x_i/M_{\mathrm{A}}m^{\circ})]^{\infty}$, donde se utilizó una ecuación de la página 346.

Tenemos $x_i/M_{\mathrm{A}} = n_i/n_{\mathrm{tot}}M_{\mathrm{A}}$; en el límite de disolución infinita, $n_{\mathrm{tot}} = n_{\mathrm{A}}$ y $x_i/M_{\mathrm{A}} = n_i/n_{\mathrm{A}}M_{\mathrm{A}} = n_i/w_{\mathrm{A}} = m_i$, donde $w_{\mathrm{A}}$ es la masa del disolvente y $m_i$ es la molalidad del soluto.

Por lo tanto $\bar{S}_{\mathrm{m},i} = [\bar{S}_i + R\ln(m_i/m^{\circ})]^{\infty}$. Finalmente, (9.28), (10.24), la relación anterior entre $\bar{S}^{\circ}_{\mathrm{m},i}$ y $\bar{S}^{\circ}_{\mathrm{II},i}$, y la relación $\bar{H}^{\circ}_{\mathrm{II},i} = \bar{H}_i^{\infty}$ (p. 346) da $\bar{H}^{\circ}_{\mathrm{m},i} = \mu^{\circ}_{\mathrm{m},i} + T\bar{S}^{\circ}_{\mathrm{m},i} = \mu^{\circ}_{\mathrm{II},i} + RT\ln M_{\mathrm{A}}m^{\circ} + T(\bar{S}^{\circ}_{\mathrm{II},i} - R\ln M_{\mathrm{A}}m^{\circ}) = \mu^{\circ}_{\mathrm{II},i} + T\bar{S}^{\circ}_{\mathrm{II},i} = \bar{H}^{\circ}_{\mathrm{II},i} = \bar{H}_i^{\infty}$.

**10.15** Iguale la expresión (10.29) para $\mu_i$ en la escala de concentraciones y la Ecuación (10.23). Tome entonces el límite cuando $x_{\mathrm{A}} \to 1$ para mostrar que $\mu^{\circ}_{c,i} = \mu^{\circ}_{\mathrm{II},i} + RT\ln V^*_{\mathrm{m},A}c^{\circ}$, donde $V^*_{\mathrm{m},A}$ es el volumen molar del disolvente. Use este resultado para demostrar que $\gamma_{c,i} = (x_i/V^*_{\mathrm{m},A}c_i)\gamma_{\mathrm{II},i} = (\rho_{\mathrm{A}}m_i/c_i)\gamma_{\mathrm{II},i}$, donde $\rho_{\mathrm{A}}$ es la densidad del disolvente puro. Demuestre entonces que $a_{c,i} = (\rho_{\mathrm{A}}m^{\circ}/c^{\circ})a_{\mathrm{m},i}$. Para el $H_2O$ a 25°C y 1 bar, $\rho_{\mathrm{A}} = 0{,}997\ \mathrm{kg/dm^3}$, luego en este caso, $a_{c,i} = 0{,}997a_{\mathrm{m},i}$.

$\mu^{\circ}_{c,i} + RT\ln(\gamma_{c,i}c_i/c^{\circ}) = \mu^{\circ}_{\mathrm{II},i} + RT\ln\gamma_{\mathrm{II},i}x_i$. En el límite $x_{\mathrm{A}} \to 1$, las Ecuaciones (10.29) y (10.10) muestran que los coeficientes de actividad tienden a 1; por lo tanto el límite da $\mu^{\circ}_{c,i} = \mu^{\circ}_{\mathrm{II},i} + RT\ln(x_ic^{\circ}/c_i)^{\infty}$. Tenemos $x_i = n_i/n_{\mathrm{tot}} \approx n_i/n_{\mathrm{A}}$ y $c_i = n_i/V \approx n_i/V_i^*$ para $x_{\mathrm{A}}$ próximo a 1. Por lo tanto, $(x_ic^{\circ}/c_i)^{\infty} = c^{\circ}n_iV^*_{\mathrm{m},A}/n_in_{\mathrm{A}} = c^{\circ}V^*_{\mathrm{m},A}$; $\mu^{\circ}_{c,i} = \mu^{\circ}_{\mathrm{II},i} + RT\ln V^*_{\mathrm{m},A}c^{\circ}$. Si sustituimos este resultado en (10.29) da $\mu_i = \mu^{\circ}_{\mathrm{II},i} + RT\ln V^*_{\mathrm{m},A}c^{\circ} + RT\ln(\gamma_{c,i}c_i/c^{\circ}) = \mu^{\circ}_{\mathrm{II},i} + RT\ln(V^*_{\mathrm{m},A}\gamma_{c,i}c_i)$.

Al compararlo con (10.23) vemos que $V^*_{\mathrm{m},A}\gamma_{c,i}c_i = \gamma_{\mathrm{II},i}x_i$ y $\gamma_{c,i} = (x_i/V^*_{\mathrm{m},A}c_i)\gamma_{\mathrm{II},i}$.

Tenemos $x_i = n_i/n_{\mathrm{tot}} = w_{\mathrm{A}}n_i/w_{\mathrm{A}}n_{\mathrm{tot}} = w_{\mathrm{A}}m_in_{\mathrm{A}}/n_{\mathrm{tot}} = \rho_{\mathrm{A}}V^*_{\mathrm{A}}m_i/n_{\mathrm{tot}}$ (donde $w$ es la masa) y $V^*_{\mathrm{m},A} = V^*_{\mathrm{A}}/n_{\mathrm{A}}$, así que $x_i/V^*_{\mathrm{m},A} = \rho_{\mathrm{A}}m_in_{\mathrm{A}}/n_{\mathrm{tot}} = \rho_{\mathrm{A}}m_ix_{\mathrm{A}}$. Entonces $\gamma_{c,i} = (x_i/V^*_{\mathrm{m},A}c_i)\gamma_{\mathrm{II},i} = (\rho_{\mathrm{A}}m_ix_{\mathrm{A}}/c_i)(\gamma_{\mathrm{m},i}/x_{\mathrm{A}}) = (\rho_{\mathrm{A}}m_i/c_i)\gamma_{\mathrm{m},i}$.

También, $\gamma_{c,i}c_i = \rho_{\mathrm{A}}m_i\gamma_{\mathrm{m},i}$ y $(\gamma_{c,i}c_i/c^{\circ})c^{\circ} = \rho_{\mathrm{A}}(m_i\gamma_{\mathrm{m},i}/m^{\circ})m^{\circ}$, así que $a_{c,i}c^{\circ} = \rho_{\mathrm{A}}a_{\mathrm{m},i}m^{\circ}$ y $a_{c,i} = (\rho_{\mathrm{A}}m^{\circ}/c^{\circ})a_{\mathrm{m},i}$.

## Sección 10.5 Modelos para coeficientes de actividad de no electrólitos

**10.16** Utilice la ecuación de Gibbs-Duhem para demostrar que si en una disolución de B + C se cumple que $RT\ln\gamma_{\mathrm{I,B}} = W(T,P)x_{\mathrm{C}}^2$, entonces $RT\ln\gamma_{\mathrm{I,C}} = Wx_{\mathrm{B}}^2$.

Utilizamos la Ecuación (10.22) escrita para el Convenio I, cambiando A por B, y B por C.

Sea el estado 1 C puro, entonces $\gamma_{\mathrm{I,C},1} = 1$ y $x_{\mathrm{C},1} = 1$. Luego (10.22) es $\ln\gamma_{\mathrm{I,C},2} = -\int_1^2[x_{\mathrm{B}}/(1-x_{\mathrm{B}})]\,d\ln\gamma_{\mathrm{I,B}}$ [Ecuación (a)] a $T$ y $P$ constantes. Tenemos $\ln\gamma_{\mathrm{I,B}} = (W/RT)x_{\mathrm{C}}^2$, así que $d\ln\gamma_{\mathrm{I,B}} = 2(W/RT)x_{\mathrm{C}}\,dx_{\mathrm{C}}$ a $T$ y $P$ constantes. También, el integrando de la Ecuación (a) es $x_{\mathrm{B}}/(1-x_{\mathrm{B}}) = (1-x_{\mathrm{C}})/x_{\mathrm{C}}$.

Por lo tanto la Ecuación (a) se convierte en $\ln\gamma_{\mathrm{I,C},2} = -2(W/RT)\int_1^2(1-x_{\mathrm{C}})\,dx_{\mathrm{C}} = -2(W/RT)(x_{\mathrm{C}} - \frac{1}{2}x_{\mathrm{C}}^2)\big|_1^{x_{\mathrm{C},2}} = -2(W/RT)(x_{\mathrm{C},2} - \frac{1}{2}x_{\mathrm{C},2}^2 - 1 + \frac{1}{2}) = -2(W/RT)[1 - x_{\mathrm{B},2} - \frac{1}{2}(1-x_{\mathrm{B},2})^2 - \frac{1}{2}] = (W/RT)x_{\mathrm{B},2}^2$,

y $RT\ln\gamma_{\mathrm{I,C}} = Wx_{\mathrm{B}}^2$, donde se omitió el subíndice 2, por innecesario.

**10.17** Verifique que aplicando la Ecuación (10.106) del Problema 10.4*b* sobre $G^E = Wn_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{C}}/(n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}})$ se obtiene (10.31) como los coeficientes de actividad.

La Ecuación (10.106) da $RT\ln\gamma_{\mathrm{B}} = (\partial/\partial n_{\mathrm{B}})_{T,P,n_{\mathrm{C}}}[Wn_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{C}}(n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}})^{-1}] =$

$Wn_{\mathrm{C}}/(n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}}) - Wn_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{C}}/(n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}})^2 = W[n_{\mathrm{C}}(n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}}) - n_{\mathrm{B}}n_{\mathrm{C}}]/(n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}})^2 = Wn_{\mathrm{C}}^2/(n_{\mathrm{B}} + n_{\mathrm{C}})^2 = Wx_{\mathrm{C}}^2$.

**10.18** Suponga que la acetona y el cloroformo forman disoluciones simples a 35,2 °C. Use el valor de $\gamma_1(CHCl_3)$ a $x(CHCl_3) = 0$ en la Figura 10.3 para evaluar $W$. Calcule entonces $\gamma_1$ para cada componente a $x(CHCl_3) = 0,494$ y compare con los valores experimentales.

En el límite $x_{cl} = 0$ y $x_{ac} = 1$, la Figura 10.3 da $\gamma_{1,cl} = 0,50$.
Por lo tanto $\ln\gamma_{1,cl} = (W/RT)x_{ac}^2$ se convierte en $\ln 0,50 = (W/RT)$ y $W/RT = -0,693$.
Para $x_{cl} = 0,494$, el modelo de solución simple da $\ln\gamma_{1,ac} = (-0,693)(0,494)^2 = -0,169$ y $\gamma_{1,ac} = 0,844$.
También, $\ln\gamma_{1,cl} = (-0,693)(0,506)^2 = -0,177$ y $\gamma_{1,cl} = 0,837$. Los valores reales son 0,824 y 0,772.

**10.19** (*a*) Algunos coeficientes de actividad de disoluciones de 1-clorobutano (cl) y heptano (hep) a 323,20 K son

| $x_{cl}$ | 0,100 | 0,300 | 0,500 | 0,700 | 0,900 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma_{1,cl}$ | 1,340 | 1,169 | 1,081 | 1,032 | 1,004 |
| $\gamma_{1,hep}$ | 1,005 | 1,039 | 1,093 | 1,173 | 1,311 |

Calcule $G_m^E$ para todas las disoluciones. (*b*) Utilice un modelo de ajuste para determinar los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister con tres parámetros a partir de los datos de $G_m^E$. Considere B como el cl. ¿Cuál es la bondad del ajuste? (*c*) Utilice los resultados del Problema 10.23 para predecir $\gamma_{1,cl}$ y $\gamma_{1,hep}$ a $x_{cl} = 0$ y a $x_{cl} = 0,4$.

**(a)** A partir de (10.12) y la definición de $G_m^E$ en (10.32), tenemos $G_m^E = RT(x_{cl}\ln\gamma_{1,cl} + x_{hep}\ln\gamma_{1,hep})$ y usando los datos da $G_m^E$/(J/mol) = 90,7, 197,9, 224, 187,9, y 82,4 para $x_{cl} = 0,1$, 0,3, 0,5, 0,7, y 0,9.

**(b)** Designamos tres celdas para $A_1$, $A_2$ y $A_3$. Para cada una de ellas, cero puede ser un valor inicial adecuado, que corresponde a una disolución ideal. Introducimos los valores de $x_{cl}$ en la columna A, los valores de $G_m^E$ en la columna B, los valores de la ecuación Redlich-Kister en la columna C, y en la columna D los valores obtenidos de los cuadrados de las desviaciones de la columna C respecto de la columna B. Sumamos estas desviaciones cuadráticas en una celda y utilizamos el Solver para minimizar esta suma variando $A_1$, $A_2$ y $A_3$. El Solver da $A_1 = 0,334656$, $A_2 = -0,021853$, y $A_3 = 0,038433$. El ajuste es bastante bueno, con desviaciones típicas de 0,5 J/mol.

**(c)** A $x_B = x_{cl} = 0$, las ecuaciones del Problema 10.23 dan $\ln\gamma_{1,cl} = A_1 - A_2 + A_3 = 0,39494$ y $\gamma_{1,cl} = 1,48$; también, $\ln\gamma_{1,hep} = 0$ y $\gamma_{1,hep} = 1$. Para $x_B = x_{cl} = 0,4$, tenemos $\ln\gamma_{1,cl} = 0,11188$ y $\gamma_{1,cl} = 1,118$; $\ln\gamma_{1,hep} = 0,06163$ y $\gamma_{1,hep} = 1,064$.

**10.20** Repita el Problema 10.19*b* utilizando inicialmente la ecuación de Redlich-Kister con dos parámetros y posteriormente la ecuación de Redlich-Kister con cuatro parámetros. Compare estos ajustes con el obtenido para tres parámetros.

Para un ajuste con dos parámetros, puede utilizarse la hoja de cálculo del Problema 10.19, tomando $A_3 = 0$ y eliminando $A_3$ de la caja de celdas By Changing del Solver. Encontramos que $A_1 = 0.340293$ y $A_2 = -0.021853$. El ajuste es mucho peor que para la ecuación con tres parámetros, con un resultado de 58 J²/mol² para la suma de los cuadrados de las desviaciones, comparado con 1.44 J²/mol² que se obtienen con la ecuación de tres parámetros. Para la ecuación de cuatro parámetros, modificamos la hoja de cálculo

añadiendo una celda para $A_4$, modificando las fórmulas de la columna C, e incluyendo $A_4$ en la caja de las celdas *By Changing*. La suma de los cuadrados de las desviaciones se reduce hasta 1,42 J²/mol², lo que no supone una mejora significativa respecto de la obtenida de la ecuación de tres parámetros.

**10.21** Utilice los datos de $\gamma_1$ para la mezcla acetona-cloroformo del Ejemplo 10.1 de la Sección 10.3 para calcular los valores de $G_m^E$. Posteriormente, use un modelo de ajuste para aplicar la ecuación de Redlich-Kister con dos, tres, y cuatro parámetros a partir de los datos de $G_m^E$ y comente cual es la bondad de los ajustes. Use el mejor ajuste para obtener los valores de $\gamma_1^\infty$.

A partir de (10.12) y la definición de $G_m^E$ en (10.32), tenemos $G_m^E = RT(x_{cl} \ln \gamma_{1,cl} + x_{ac} \ln \gamma_{1,ac})$ y Usando los datos da $G_m^E$/(J/mol) = –179, –402, –557, –579, –429, –292, –103 para $x_{cl}$ = 0,918, 0,8, 0,664, 0,494, 0,291, 0,185, 0,060. Puede utilizarse la hoja de cálculo del Problema 10.19 con los datos revisados. Consideramos B como cloroformo. El ajuste de dos parámetros es malo con una suma de desviaciones cuadráticas de 904 J²/mol² y desviaciones de 3 a 22 J/mol. El ajuste de tres parámetros es bastante bueno, con una suma de desviaciones cuadráticas igual a 258 J²/mol² y desviaciones de 1 a 10 J/mol. El ajuste de cuatro parámetros es muy bueno, con una suma de desviaciones cuadráticas igual a 32 J²/mol² y desviaciones de 1 a 3 J/mol. Los cuatro parámetros son $A_1 = -0{,}869763$, $A_2 = -0{,}22272$, $A_3 = 0{,}10898$, $A_4 = 0{,}14581$. Los coeficientes de actividad pueden hallarse a partir de ecuaciones como las del Problema 10.23, pero como no se vio la versión de cuatro parámetros de estas ecuaciones, este cálculo se omite.

**10.22** Si la designación de B y C en la ecuación de Redlich-Kister (10.32) es intercambiada, ¿cómo cambian los valores de los coeficientes $A$?.

Comparando $G_m^E = x_B x_C RT[A_1 + A_2(x_B - x_C) + A_3(x_B - x_C)^2 + A_4(x_B - x_C)^3 + \cdots]$
con $G_m^E = x_C x_B RT[A_1' + A_2'(x_C - x_B) + A_3'(x_C - x_B)^2 + A_4'(x_C - x_B)^3 + \cdots]$,
vemos que $A_1' = A_1$, $A_2' = -A_2$, $A_3' = A_3$, $A_4' = -A_4$, etc.

**10.23** Utilice la ecuación del Problema 10.4*c* para demostrar que si $G_m^E$ se ajusta con la ecuación de Redlich-Kister de tres parámetros, los coeficientes de actividad vienen dados por

$$\ln \gamma_{1,B} = (A_1 + 3A_2 + 5A_3)x_C^2 - (4A_2 + 16A_3)x_C^3 + 12A_3 x_C^4$$

$$\ln \gamma_{1,C} = (A_1 - 3A_2 + 5A_3)x_B^2 + (4A_2 - 16A_3)x_B^3 + 12A_3 x_B^4$$

$x_B$ y $x_C$ no son independientes. Sustituyendo $x_C = 1 - x_B$ en (10.32) da
$G_m^E = (x_B - x_B^2)RT[A_1 + A_2(2x_B - 1) + A_3(2x_B - 1)^2]$, así que $(\partial G_m^E / \partial x_B) =$
$(1 - 2x_B)RT[A_1 + A_2(2x_B - 1) + A_3(2x_B - 1)^2] + (x_B - x_B^2)RT[2A_2 + 4A_3(2x_B - 1)]$.
Utilizando $x_B = 1 - x_C$, tenemos $\ln \gamma_{1,B} = (RT)^{-1}[G_m^E + x_C(\partial G_m^E / \partial x_B)] =$
$x_C(1 - x_C)[A_1 + A_2(1 - 2x_C) + A_3(1 - 2x_C)^2] + x_C(2x_C - 1)[A_1 + A_2(1 - 2x_C) + A_3(1 - 2x_C)^2] +$
$(1 - x_C)x_C^2[2A_2 + 4A_3(1 - 2x_C)] = (A_1 + 3A_2 + 5A_3)x_C^2 - (4A_2 + 16A_3)x_C^3 + 12A_3 x_C^4$.
(Los tediosos cálculos algebraicos pueden realizarse con algún tipo de calculadora o por medio de programas como Maple V o Mathemática. Si no tiene acceso a estos recursos, no tiene por qué realizar los cálculos algebraicos). El intercambio de B y C en la expresión final para $\ln \gamma_{1,B}$ implica que cambia el signo de $A_2$, como se muestra en el Problema 10.22, y esto da $\ln \gamma_{1,C}$.

**10.24** (*a*) Suponga que los coeficientes de actividad a dilución infinita $\gamma_{1,B}^{\infty}$ y $\gamma_{1,C}^{\infty}$ han sido medidos y que se desea ajustar la ecuación de Redlich-Kister de dos parámetros. Utilice las ecuaciones del Problema 10.23 tomando $A_3 = 0$ para demostrar que

$$A_1 = \frac{1}{2}(\ln\gamma_{1,B}^{\infty} + \ln\gamma_{1,C}^{\infty}), \quad A_2 = \frac{1}{2}(\ln\gamma_{1,C}^{\infty} - \ln\gamma_{1,B}^{\infty})$$

(*b*) Para disoluciones de $CCl_4$ y $SiCl_4$ a 50°C, $\gamma_{1,CCl_4}^{\infty} = 1{,}12_9$, $\gamma_{1,SiCl_4}^{\infty} = 1{,}14_0$, dando la ecuación de Redlich-Kister de dos parámetros buenos ajustes. Calcule $A_1$ y $A_2$ para esta mezcla y obtenga los valores de $\gamma_i$ tomando $x_{SiCl_4} = 0{,}4$.

**(a)** A disolución infinita de B, tenemos $x_C = 1$ y la primera ecuación del Problema 10.23 con $A_3 = 0$ se convierte en $\ln\gamma_{1,B}^{\infty} = A_1 - A_2$. Con $x_B = 1$ y $A_3 = 0$, la segunda ecuación del Problema 10.23 se convierte en $\ln\gamma_{1,C}^{\infty} = A_1 + A_2$. Sumando y restando estas ecuaciones, obtenemos los resultados deseados.

**(b)** Tomemos como B el $CCl_4$. A partir de los resultados de (a), $A_1 = 0{,}5(1{,}129 + 1{,}140) = 1{,}134$ y $A_2 = 0{,}5(1{,}140 - 1{,}129) = 0{,}005$.
Entonces las ecuaciones del Problema 10.23 dan $\ln\gamma_{1,CCl_4} = (A_1 + 3A_2)x_{SiCl_4}^2 - 4A_2x_{SiCl_4}^3 = 0{,}1826$ y $\gamma_{1,CCl_4} = 1{,}20$; $\ln\gamma_{1,SiCl_4} = (A_1 - 3A_2)x_{CCl_4}^2 + 4A_2x_{CCl_4}^3 = 0{,}407$ y $\gamma_{1,SiCl_4} = 1{,}50$.

## Sección 10.6 Disoluciones de electrólitos

**10.25** Para cada uno de los siguientes electrólitos, obtenga los valores de $\nu_+$, $\nu_-$, $z_+$ y $z_-$; (*a*) KCl; (*b*) $MgCl_2$; (*c*) $MgSO_4$; (*d*) $Ca_3(PO_4)_2$; (*e*) ¿Cuál de los electrólitos anteriores es un electrólito 1:1?

**(a)** $KCl \rightarrow K^+ + Cl^-$; $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 1$, $z_+ = 1$, $z_- = -1$.

**(b)** $MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-$; $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 2$, $z_+ = 2$, $z_- = -1$.

**(c)** $MgSO_4 \rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$; $\nu_+ = 1$, $\nu_- = 1$, $z_+ = 2$, $z_- = -2$.

**(d)** $Ca_3(PO_4)_2 \rightarrow 3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$; $\nu_+ = 3$, $\nu_- = 2$, $z_+ = 2$, $z_- = -3$.

**(e)** Para un electrólito 1:1, $z_+ = |z_-| = 1$. KCl es un electrólito 1:1.

**10.26** Escriba las expresiones para $\gamma_\pm$ en términos de $\gamma_+$, $\gamma_-$ para cada uno de los electrólitos del Problema 10.25.

$\gamma_\pm = [(\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}]^{1/(\nu_+ + \nu_-)}$.

**(a)** $\gamma_\pm = \gamma_+^{1/2}\gamma_-^{1/2}$. **(b)** $\gamma_\pm = (\gamma_+)^{1/3}(\gamma_-)^{2/3}$.

**(c)** $\gamma_\pm = \gamma_+^{1/2}\gamma_-^{1/2}$. **(d)** $\gamma_\pm = (\gamma_+)^{3/5}(\gamma_-)^{2/5}$.

**10.27** Exprese $\mu_i$ en términos de $\mu_+$ y de $\mu_-$ para el $ZnCl_2$.

$\mu_i = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- = \mu_+ + 2\mu_-$.

**10.28** Calcule $\nu_\pm$ para cada electrólito del Problema 10.25.

$(\nu_\pm)^\nu = (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}$.

**(a)** $(\nu_\pm)^2 = 1^1 \cdot 1^1$, y $\nu_\pm = 1$.

**(b)** $(\nu_\pm)^3 = 1^1 \cdot 2^2$, y $\nu_\pm = 1{,}587$.

**(c)** $\nu_\pm = 1$.

**(d)** $(\nu_\pm)^5 = 3^3 \cdot 2^2$, y $\nu_\pm = 2{,}551$.

**10.29** Demuestre que si $\nu_+ = \nu_-$, entonces $\nu_\pm = \nu_+ = \nu_-$.

Con $\nu_+ = \nu_-$, tenemos $(\nu_\pm)^{(\nu_+ + \nu_-)} = (\nu_\pm)^{2\nu_+} = (\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-} =$
$(\nu_+)^{\nu_+}(\nu_+)^{\nu_+} = (\nu_+)^{2\nu_+}$. A partir de $(\nu_\pm)^{2\nu_+} = (\nu_+)^{2\nu_+}$, tenemos $\nu_\pm = \nu_+$.

**10.30** Exprese $a_i$ en términos de $m_i$ para el $MgCl_2(ac)$.

Partiendo del Problema 10.28(b), $(\nu_\pm)^\nu = 4$ y (10.52) da $a_{MgCl_2} = 4\gamma_\pm^3 (m_i/m^\circ)^3$.

**10.31** A 25°C, la presión de vapor de una disolución de KCl 4,800 mol/kg en agua es de 20,02 torr. La presión de vapor del agua pura a 25°C es 23,76 torr. Para el disolvente en esta disolución de KCl, calcule: (*a*) $\phi$; (*b*) $\gamma_A$ y $a_A$ si $x_A$ se calcula usando $H_2O$, $K^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$ como los componentes de la disolución; (*c*) $\gamma_A$ y $a_A$ si $x_A$ se calcula usando $H_2O$ y $KCl(ac)$ como los componentes de la disolución.

**(a)** La Ecuación (10.58) da $\phi = \dfrac{1}{(0{,}018015 \text{ kg/mol})2(4{,}800 \text{ mol/kg})} \ln \dfrac{23{,}76 \text{ torr}}{20{,}02 \text{ torr}} = 0{,}990$

**(b)** A partir de la Ecuación (10.56), $a_A = P_A/P_A^* = (20{,}02 \text{ torr})/(23{,}76 \text{ torr}) = 0{,}843$. 1 kg de agua contiene 55,51 mol de $H_2O$. No existe una asociación iónica significativa en la disolución de KCl, así que $x_A = 55{,}51/(55{,}51 + 4{,}80 + 4{,}80) = 0{,}853$. La Ecuación (10.5) da $\gamma_A = a_A/x_A = 0{,}843/0{,}853 = 0{,}988$.

**(c)** $a_A = 0{,}843$. $x_A = 55{,}51/(55{,}51 + 4{,}80) = 0{,}920$. $\gamma_A = 0{,}843/0{,}920 = 0{,}916$.

**10.32** Robinson y Stokes usaron datos de presiones de vapor para determinar coeficientes osmóticos experimentales en disoluciones acuosas de sacarosa (suministrada por la Compañía Colonial de Refinamiento de Azúcares) a 25°C. La siguiente expresión reproduce sus resultados:

$$\phi = 1 + am/m^\circ + b(m/m^\circ)^2 + c(m/m^\circ)^3 + d(m/m^\circ)^4$$

donde $a = 0{,}07028$, $b = 0{,}01847$, $c = -0{,}004045$, $d = 0{,}000228$, $m$ es la molalidad de la sacarosa y $m^\circ \equiv 1$ mol/kg. (*a*) Use la Ecuación (10.59) con $\gamma_\pm$ reemplazado por $\gamma_i$ para mostrar que para la sacarosa

$$\ln \gamma_m = 2am/m^\circ + \frac{3}{2}b(m/m^\circ)^2 + \frac{4}{3}c(m/m^\circ)^3 + \frac{5}{4}d(m/m^\circ)^4$$

(*b*) Calcule $\gamma_m$ y $\gamma_{II}$ para la sacarosa en una disolución acuosa 6,00 mol/kg a 25°C.

**(a)** $\ln \gamma_m = am/m^\circ + b(m/m^\circ)^2 + c(m/m^\circ)^3 + d(m/m^\circ)^4 + \int_0^m (a/m^\circ + bm'/m^{\circ 2} + cm'^2/m^{\circ 3} + dm'^3/m^{\circ 4})\, dm' = 2am/m^\circ + (3/2)b(m/m^\circ)^2 + (4/3)c(m/m^\circ)^3 + (5/4)d(m/m^\circ)^4$.

**(b)** La sustitución de $m/m^\circ = 6{,}00$ da $\log \gamma_m = 0{,}45415$ y $\gamma_m = 2{,}85$. 1 kg de $H_2O$ tiene 55,51 mol $H_2O$, y $x(H_2O) = 55{,}51/(55{,}51 + 6{,}00) = 0{,}902_5$. La Ecuación (10.24) da $\gamma_{II,i} = \gamma_{m,i}/x_A = 2{,}85/0{,}902_5 = 3{,}16$.

**10.33** (*a*) Utilice las Ecuaciones (10.57) y (10.51) en la ecuación de Gibbs-Duhem (10.55) para demostrar que

$$d \ln \gamma_\pm = d\phi + [(\phi - 1)/m_i]\, dm_i, \text{ a } T, P \text{ constantes}$$

(*b*) Use (10.57), (10.39), (8.36) y (10.48) para mostrar que $\phi \to 1$ cuando $x_A \to 1$. (*c*) Demuestre que la integración del resultado de (a) da la Ecuación (10.59).

**(a)** A $T$ y $P$ constantes, $0 = n_A\, d\mu_A + n_i\, d\mu_i = n_A(-\phi RTM_A \nu\, dm_i - RTM_A \nu m_i\, d\phi) + n_i[(\nu RT/m_i)\, dm_i + \nu RT\, d \ln \gamma_i]$ y $0 = (n_i/m_i - \phi n_A M_A)\, dm_i - n_A M_A m_i\, d\phi + n_i\, d \ln \gamma_i$. Tenemos $m_i = n_i/n_A M_A$. La sustitución de $n_A M_A = n_i/m_i$ en la ecuación anterior y la división por $n_i$ da $d \ln \gamma_i = d\phi + [(\phi - 1)/m_i]\, dm_i$ a $T$ y $P$ constantes.

**(b)** $\phi = (\mu_A^* - \mu_A)/RTM_A \nu m_i = -RT \ln \gamma_{x,A} x_A/RTM_A \nu m_i = -\ln (\gamma_{x,A} x_A)/M_A \nu m_i$. A alta dilución, $\gamma_{x,A} \to 1$ y $\ln (\gamma_{x,A} x_A) \to \ln x_A$. La Ecuación (8.36) da para un $x_A$ próximo a 1: $\ln x_A \approx x_A - 1$. A alta disolución, no existe asociación de iones y el electrolito da $\nu n_i$ moles de iones. Por lo tanto, $x_A = 1 - \nu n_i/n_{tot} \approx 1 - \nu n_i/n_A$. Tenemos $\ln x_A \approx -\nu n_i/n_A$ y $\phi \to (\nu n_i/n_A)/M_A \nu (n_i/n_A M_A) = 1$.

**(c)** La integración desde un estado de disolución infinita (donde $\gamma_i = 1$ y $\phi = 1$) a una dilución con molalidad $m$ da $\ln \gamma_i(m) = \phi(m) - 1 + \int_0^m [(\phi - 1)/m_i]\, dm_i$.

**10.34** La teoría de Debye-Hückel muestra que a muy altas diluciones de un electrólito $i$, $\phi - 1 \propto m_i^{1/2}$ (*McGlashan*, Sección 20.4), por eso el integrando en (10.59) presenta un valor de infinito al tender $m_i \to 0$ y la integral es difícilmente evaluable de forma gráfica. Demuestre que si se define $w_i \equiv m_i^{1/2}$, entonces esta integral se convierte en $2\int_0^{w_i} [(\phi - 1)/w_i]\, dw_i$, debido a que $\phi - 1 \propto w_i$, y por tanto el valor de la integral deja de ser infinito.

Usando $w_i \equiv m_i^{1/2}$ y $dw_i = (1/2)m_i^{-1/2}\, dm_i$ en la integral de (10.59) da esta integral como $\int_0^{w_i} [(\phi - 1)/m_i]\, 2m_i^{1/2}\, dw_i = 2\int_0^{w_i} [(\phi - 1)/w_i]\, dw_i$.

## Sección 10.8 Teoría de Debye-Hückel en disoluciones de electrólitos

**10.35** Calcule la fuerza iónica $I_m$ en una disolución que contiene 0,0100 moles de KCl, 0,0050 mol de $MgCl_2$, 0,0020 moles de $MgSO_4$ y 100 g de $H_2O$.

$m(Cl^-) = [0{,}0100 + 2(0{,}0050)]\text{mol}/(0{,}100\text{ kg}) = 0{,}200$ mol/kg.
$m(K^+) = 0{,}100$ mol/kg. $m(Mg^{2+}) = 0{,}070$ mol/kg. $m(SO_4^{2-}) = 0{,}020$ mol/kg.
$I_m = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 m_i = \frac{1}{2} [0{,}200 + 0{,}100 + 2^2(0{,}070) + (-2)^2 0{,}020]$ mol/kg $= 0{,}330$ mol/kg.

**10.36** Para una disolución de un solo electrólito fuerte, sin asociación iónica, demuestre que $I_m = \frac{1}{2} z_+ |z_-| \nu m_i$.

Para el electrólito $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ con molalidad estequiométrica $m_i$ (y sin asociación iónica), tenemos $m_+ = \nu_+ m_i$ y $m_- = \nu_- m_i$. Por lo tanto $I_m = \frac{1}{2}(z_+^2 \nu_+ m_i + z_-^2 \nu_- m_i) = \frac{1}{2} m_i (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) = \frac{1}{2} z_+ |z_-| (\nu_- + \nu_-) m_i = \frac{1}{2} z_+ |z_-| \nu m_i$, donde se utilizaron (10.65) y (10.45).

**10.37** Use la ecuación de Davies para estimar (*a*) $\gamma_\pm$ para una disolución acuosa de $CaCl_2$ 0,02 mol/kg a 25°C; (*b*) $\gamma_\pm$ para el $CaCl_2$ en una disolución acuosa a 25°C que tiene 0,02 mol/kg de $CaCl_2$, 0,01 mol/kg de $CuSO_4$ y 0,005 mol/kg de $Al(NO_3)_3$; (*c*) $\gamma_+$ y $\gamma_-$ para la disolución del apartado (*a*).

**(a)** $I_m = \frac{1}{2}[2^2(0,02) + 1^2(0,04)]$ mol/kg = 0,06 mol/kg.
Entonces $\log \gamma_\pm = -0,51(2)(1)\{(0,06)^{1/2}/[1 + (0,06)^{1/2}] - 0,30(0,06)\} = -0,182$; $\gamma_\pm = 0,657$.

**(b)** $I_m = \frac{1}{2}[2^2(0,02) + 1^2(0,04) + 2^2(0,01) + 2^2(0,01) + 3^2(0,005) + 1^2(0,015)]$ mol/kg = 0,13 mol/kg. $\log \gamma_\pm = -0,51(2)(1)\{(0,13)^{1/2}/[1 + (0,13)^{1/2}] - 0,30(0,13)\} = -0,230$; $\gamma_\pm = 0,588$.

**(c)** $\log \gamma_+ = -0,51(2)^2\{\ldots\} = 2(-0,182) = -0,364$; $\gamma_+ = 0,432$;
$\log \gamma_- = -0,51(1)^2\{\ldots\} = \frac{1}{2}(-0,182) = -0,091$ y $\gamma_- = 0,811$.

**10.38** (*a*) Para una disolución de $CaCl_2(ac)$ de 0,001 mol/kg a 25°C, ¿qué valor de $a$ en la ecuación de Debye-Hückel (10.67) es necesario tomar para que haya concordancia con los valores experimentales de $\gamma_\pm$ de la Tabla 10.2? (*b*) Use el valor de $a$ del apartado (*a*) y la Ecuación (10.67) para estimar $\gamma_\pm$ en una disolución 0,01 mol/kg de $CaCl_2(ac)$ a 25°C.

**(a)** $I_m/m^\circ = \frac{1}{2}[2^2(0,001) + 1^2(0,002)] = 0,003$.
$\log 0,888 = -0,51(2)(1)(0,003)^{1/2}/[1 + 0,328(a/\text{Å})(0,003)^{1/2}]$; $1,08298 = 1 + 0,01797(a/\text{Å})$ y $a = 4,62$ Å.

**(b)** $I_m/m^\circ = \frac{1}{2}[2^2(0,01) + 1^2(0,02)] = 0,03$; $\log \gamma_\pm = -0,51(2)(0,03)^{1/2}/[1 + 0,328(4,62)(0,03)^{1/2}] = -0,140$ y $\gamma_\pm = 0,725$.

**10.39** Calcule $\gamma_\pm$ en una disolución de HCl 0,0200 mol/kg en $CH_3OH$ a 25 °C y 1 atm. Para el $CH_3OH$ a 25°C y 1 atm, la constante dieléctrica es 32,6 y la densidad es 0,787 g/cm³. Suponga que $a = 3$ Å.

A partir de (10.61), a 25°C tenemos: $A_{CH_3OH}/A_{H_2O} = (\rho_{CH_3OH}/\rho_{H_2O})^{1/2}(\varepsilon_{r,H_2O}/\varepsilon_{r,CH_3OH})^{3/2} = (0,787/0,997)^{1/2}(78,4/32,6)^{3/2} = 3,31$ y $B_{CH_3OH}/B_{H_2O} = (0,787/0,997)^{1/2}(78,4/32,6)^{1/2} = 1,37$, donde se utilizaron los datos que siguiera (10.66). Utilizando los valores $A_{H_2O}$ y $B_{H_2O}$ de (10.66), tenemos $A_{CH_3OH} = 3,89$ (kg/mol)$^{1/2}$ y $B_{CH_3OH} = 4,52 \times 10^9$ (kg/mol)$^{1/2}$ $m^{-1}$.
La sustitución en (10.66) da para $CH_3OH$ a 25 °C: $\ln \gamma_\pm = -3,89 z_+ |z_-| (I_m/m^\circ)^{1/2}/[1 + 0,452(a/\text{Å})(I_m/m^\circ)^{1/2}]$.
Sustituyendo $I_m/m^\circ = 0,0200$ y $a/\text{Å} = 3$ da $\ln \gamma_\pm = -0,462$ y $\gamma_\pm = 0,630$.

**10.40** Para una disolución acuosa de un único electrólito fuerte a 25°C, la ecuación de Meissner es

$$\log_{10} \gamma_\pm = -0,5107 z_+ |z_-| \frac{I^{1/2}}{1 + cI^{1/2}} + z_+ |z_-| \log_{10}\left[\frac{1 - b + b(1 + 0,1I)^q}{1 + 0,1I}\right]$$

$$b \equiv 0,75 - 0,065q \text{ , } c \equiv 1 + 0,055q e^{-0,023I^3}$$

donde $I \equiv I_m / m^\circ$. Para el $Na_2SO_4(ac)$, $q = -0,19$. Calcule el valor predicho por la ecuación de Meissner para el $\gamma_\pm$ del $Na_2SO_4(ac)$ a 0,1 mol/kg y 1 mol/kg, y compárelos con los valores de la Tabla 10.2.

$b = 0,76235$. A molalidad 0,1 mol/kg, $I = (1/2)[1^2(0,2) + (-2)^2(0,1)] = 0,3$ y $c = 0,9896$. A molalidad 1 mol/kg, $I = 3$ y $c = 0,9944$. A 0,1 mol/kg, encontramos $\log_{10} \gamma_\pm = -0,3665$ y $\gamma_\pm = 0,430$. Para 1 mol/kg, $\log_{10} \gamma_\pm = -0,6826$ y $\gamma_\pm = 0,208$.

**10.41** Para los datos de la Tabla 10.2 del $CaCl_2(ac)$: (*a*) utilice el valor de $\gamma_\pm$ para 0,1 mol/kg y calcule el valor de $q$ en la ecuación de Meissner utilizando un modelo de ajuste ($q$ puede ser positivo o negativo, siendo un valor inicial razonable 0). Luego, obtenga $\gamma_\pm$ para 5 mol/kg y 10 mol/kg y compárelos con los valores experimentales; (*b*) determine $q$ por ajuste de las cinco molalidades más bajas utilizando un modelo de ajuste y posteriormente obtenga los valores para 5 mol/kg y 10 mol/kg.

**(a)** Se designan celdas para $q$ y $b$. Se introducen los valores de $I$, y $\gamma_\pm$ en las columnas A y B, y se calcula $c$ en la columna C. Se utilizan las ecuaciones de Meissner para calcular $\log \gamma_\pm$ y $\gamma_\pm$ en las columnas D y E, y en la columna F se calculan los cuadrados de las desviaciones respecto de los valores experimentales. El Solver se prepara para hacer la desviación para el valor $I = 0,3$ igual a cero, variando $q$. Tenemos $q = 3,77$. Este $q$ da valores buenos de $\gamma_\pm$ a molalidades más bajas, pero valores muy malos a molalidades altas (42 y 1229 a 5 y 10 mol/kg).

**(b)** Se cambia el Solver para minimizar la suma de las desviaciones cuadráticas para los primeros cinco valores. Obtenemos $q = 2,123$. Los valores predichos de $\gamma_\pm$ a 5 y 10 mol/kg son 3,36 y 19,7, mejores que en (a), pero todavía bastante malos.

**10.42** Los principales iones en el agua del mar son $Na^+$, $K^+$, $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Cl^-$ y $SO_4^{2-}$. Suponga que se desea utilizar las ecuaciones de Pitzer para calcular los coeficientes de actividad en el agua del mar. (*a*) ¿Para cuantas disoluciones de un único electrólito y de dos electrólitos se necesitan datos de $\gamma_\pm$ con el fin de encontrar los parámetros de Pitzer? (*b*) ¿Cuántos parámetros de $\theta$ y de $\psi$ son necesarios para estudiar el agua del mar? (*c*) Para cada disolución de dos electrólitos de (*a*), determine que parámetros de $\theta$ y $\psi$ son calculados a partir de los datos para cada disolución.

**(a)** Ocho disoluciones de un solo electrólito:
$NaCl$, $Na_2SO_4$, $KCl$, $K_2SO_4$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $CaSO_4$.

**(b)** Dieciséis soluciones de dos electrólitos que consisten en posibles pares con un ión en común:
$NaCl$–$Na_2SO_4$, $KCl$–$K_2SO_4$, $MgCl_2$–$MgSO_4$, $CaCl_2$–$CaSO_4$; $NaCl$–$KCl$, $NaCl$–$MgCl_2$, $NaCl$–$CaCl_2$, $KCl$–$MgCl_2$, $KCl$–$CaCl_2$, $MgCl_2$–$CaCl_2$; $Na_2SO_4$–$K_2SO_4$, $Na_2SO_4$–$MgSO_4$, $Na_2SO_4$–$CaSO_4$, $K_2SO_4$–$MgSO_4$, $K_2SO_4$–$CaSO_4$, $MgSO_4$–$CaSO_4$.

**(c)** Para cada solución, tenemos $\theta$ para cada par de iones diferentes y tenemos $\psi$ para los tres iones presentes en la disolución. Por ejemplo, de $NaCl$–$Na_2SO_4$, tenemos $\theta_{Cl,SO_4}$ y $\psi_{Na,Cl,SO_4}$; de $NaCl$–$KCl$, tenemos $\theta_{Na,K}$ y $\psi_{Na,K,Cl}$.

## Sección 10.9 Asociación iónica

**10.43** Verifique que $\gamma_{\pm}^{\dagger} = \alpha\gamma_{\pm}$ si $\nu_+ = \nu_-$ partiendo de (10.77).

Con $\nu_+ = \nu_-$, tenemos $\nu = \nu_+ + \nu_- = 2\nu_+$ y $\nu_+/\nu = \nu_-/\nu = \frac{1}{2}$,
así que (10.77) se convierte en $\gamma_{\pm}^{\dagger} = \alpha^{1/2}[1-(1-\alpha)]^{1/2}\gamma_{\pm} = \alpha\gamma_{\pm}$.

**10.44** Verifique las Ecuaciones (10.76) y (10.77) para $\mu_i$ y $\gamma_{\pm}^{\dagger}$.

Sustituyendo las expresiones anteriores de $m_+$ y $m_-$ que preceden a (10.76) en (10.46) y utilizando (1.68), encontramos $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT\ln\{(\gamma_{\pm})^{\nu}(\alpha\nu_+ m_i/m^{\circ})^{\nu_+}[\nu_- - (1-\alpha)\nu_+]^{\nu_-}(m_i/m^{\circ})^{\nu_-}\} =$
$\mu_i^{\circ} + RT\ln\{(\gamma_{\pm})^{\nu}\alpha^{\nu_+}(m_i/m^{\circ})^{\nu_+ + \nu_-}(\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}[1-(1-\alpha)\nu_+/\nu_-]^{\nu_-}\} = \mu_i^{\circ} +$
$\nu RT\ln\{\gamma_{\pm}\alpha^{\nu_+/\nu}(\nu_+)^{\nu_+/\nu}(\nu_-)^{\nu_-/\nu}[1-(1-\alpha)\nu_+/\nu_-]^{\nu_-/\nu}m_i/m^{\circ}\} = \mu_i^{\circ} +$
$\nu RT\ln\{\nu_{\pm}\gamma_{\pm}\alpha^{\nu_+/\nu}[1-(1-\alpha)\nu_+/\nu_-]^{\nu_-/\nu}m_i/m^{\circ}\}$, que son (10.77) y (10.76).

**10.45** Verifique que $\gamma_{\pm}^{\dagger} = (m_+/m_+^{\infty})^{\nu_+/\nu}(m_-/m_-^{\infty})^{\nu_-/\nu}\gamma_{\pm}$, donde $m_+^{\infty} \equiv \nu_+ m_i$ y $m_-^{\infty} \equiv \nu_- m_i$ son las molalidades máximas posibles del catión y del anión que se dan en el límite de dilución infinita, donde no existe asociación iónica y $\alpha = 1$. (De este resultado se deduce que $\gamma_{\pm}^{\dagger} \le \gamma_{\pm}$).

A partir de las ecuaciones de $m_+$ y $m_-$ que preceden a (10.76) y de
$m_+^{\infty} = \nu_+ m_i$ y $m_-^{\infty} = \nu_- m_i$, tenemos $m_+/m_+^{\infty} = \alpha$ y $m_-/m_-^{\infty} = 1-(1-\alpha)\nu_+/\nu_-$.
Entonces $(m_+/m_+^{\infty})^{\nu_+/\nu}(m_-/m_-^{\infty})^{\nu_-/\nu}\gamma_{\pm} = \alpha^{\nu_+/\nu}[1-(1-\alpha)\nu_+/\nu_-]^{\nu_-/\nu}\gamma_{\pm}$, que les iguala $\gamma_{\pm}^{\dagger}$ [Ecuación (10.77)].

**10.46** Partiendo de $G = n_A\mu_A + n_+\mu_+ + n_-\mu_- + n_{IP}\mu_{IP}$, deduzca la Ecuación (10.54) para una disolución electrolítica.

Usando la condición de equilibrio de la reacción $\mu_{IP} = \mu_+ + \mu_-$, la Ecuación (10.74), y la Ecuación (10.38) dan $G = n_A\mu_A + (\nu_+ n_i - n_{IP})\mu_+ + (\nu_- n_i - n_{IP})\mu_- + n_{IP}(\mu_+ + \mu_-) = n_A\mu_A + (\nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_-)n_i = n_A\mu_A + n_i\mu_i$.

**10.47** Para el $Pb(NO_3)_2$, la fracción de iones $Pb^{2+}$ que se asocia con iones $NO_3^-$ para formar pares se sabe que es $1-\alpha = 0{,}43$ en una disolución acuosa 0,100 mol/kg a 25°C. (*a*) Calcule $I_m$ en esta disolución. Tenga en cuenta que el par iónico está cargado. (*b*) Utilice la ecuación de Davies para calcular $\gamma_{\pm}$ en esta disolución. Luego calcule $\gamma_{\pm}^{\dagger}$. El valor experimental de $\gamma_{\pm}^{\dagger}$ es 0,395.

**(a)** $m(Pb^{2+}) = 0{,}100$ mol/kg $- 0{,}43(0{,}100$ mol/kg$) = 0{,}057$ mol/kg;
$m(NO_3^-) = 0{,}200$ mol/kg $- 0{,}043$ mol/kg $= 0{,}157$ mol/kg; $m(PbNO_3^+) = 0{,}043$ mol/kg.
$I_m = \frac{1}{2}[4(0{,}057) + 1(0{,}157) + 1(0{,}043)]$ mol/kg $= 0{,}214m^{\circ}$.

**(b)** $\log\gamma_{\pm} = -0{,}257$ y $\gamma_{\pm} = 0{,}553$. La Ecuación (10.77) da $\gamma_{\pm}^{\dagger} = (0{,}57)^{1/3}[1 - 0{,}43(1/2)]^{2/3}0{,}553 = 0{,}390$.

**10.48** Utilice la Figura 14.24 para decidir si la formación de pares iónicos aumenta o disminuye en el agua al aumentar $T$.

A medida que $T$ aumenta, la constante dieléctrica del agua disminuye, lo que aumenta las fuerzas de interacción entre los iones, aumentando de ese modo la asociación iónica.

## Sección 10.10 Propiedades termodinámicas del estado normal de los componentes de una disolución

**10.49** Utilice (10.83) y los valores de $\Delta_f G^\circ$ y $\Delta_f H^\circ$ del ejemplo de la Sección 10.10 para obtener $\overline{S}^\circ_{298}(\text{sacarosa}, ac)$

Para la sacarosa ($ac$), $\Delta_f G^\circ = -1551$ kJ/mol $= \Delta_f H^\circ - T\Delta_f S^\circ = -2215$ kJ/mol $-(298.1\text{ K})\Delta_f S$ y $\Delta_f S^\circ = -2227$ J/mol-K. $\Delta_f S^\circ = \overline{S}^\circ - S^\circ_{\text{elem}}$, donde la entropía del elemento es $S_{\text{elem}} = 12S^\circ_m[\text{C(grafito)}] + 11S^\circ_m[H_2(g)] + 5.5S^\circ_m[O_2(g)] = 2635$ J/mol-K, usando los datos del Apéndice. Entonces $\overline{S}^\circ = -2227$ J/mol-K + 2635 J/mol-K = 408 J/mol-K.

**10.50** Utilice los datos del Apéndice para obtener $\Delta G^\circ_{298}$, $\Delta H^\circ_{298}$ y $\Delta S^\circ_{298}$ para: (*a*) $H^+(ac) + OH^-(ac) \rightarrow H_2O(l)$; (*b*) $CO_3^{2-}(ac) + 2H^+(ac) \rightarrow H_2O(l) + CO_2(g)$.

**(a)** $\Delta G^\circ_{298}$/(kJ/mol) = −237,129 − 0 − (−157,244) = −79,885.
$\Delta H^\circ_{298}$/(kJ/mol) = −285,830 − 0 − (−229,994) = −55,836.
$\Delta S^\circ_{298}$/(J/mol-K) = 69,91 − 0 − (−10,75) = 80,66.

**(b)** $\Delta G^\circ_{298}$/(kJ/mol) = −237,129 − 394,359 − 2(0) − (−527,81) = −103,68.
$\Delta H^\circ_{298}$/(kJ/mol) = −285,830 − 393,509 − 2(0) − (−677,14) = −2,20.
$\Delta S^\circ_{298}$/(J/mol-K) = 69,90 + 213,74 − 2(0) − (−56,9) = 340,5

**10.51** (*a*) Utilice los datos del Apéndice para calcular $\Delta_f G^\circ$, $\Delta_f H^\circ$ y $\overline{S}^\circ$ a 25°C para el $Cu(NO_3)_2(ac)$. (*b*) Use los datos del Apéndice para calcular $\Delta H^\circ_{298}$ para $NaCl(s) \rightarrow NaCl(ac)$.

**(a)** Usando (10.91), (10.92), y (10.93) da
$\Delta_f G^\circ$/(kJ/mol) = 65,49 + 2(−111,25) = −157,01.
$\Delta_f H^\circ$/(kJ/mol) = 64,77 + 2(−207,36) = −349,95.
$\overline{S}^\circ$/(J/mol-K) = −99,6 + 2(146,4) = 193,2.

**(b)** $\Delta H^\circ$/(kJ/mol) = −240,12 − 167,159 − (−411,153) = 3,87.

**10.52** Las tablas de la NBS dan $\Delta_f G^\circ_{298} = -1010,61$ kJ/mol para el $NaSO_4^-(ac)$. Con la ayuda de los datos del Apéndice, calcule $\Delta G^\circ_{298}$ para la reacción de formación de pares iónicos $Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \rightarrow NaSO_4^-(ac)$.

Para esta reacción, $\Delta G^\circ_{298}$/(kJ/mol) = −1010,61 − (−261,905 − 744,53) = −4,18
(que corresponde a $K^\circ = 5,4$).

**10.53** Las tablas de la NBS (Sección 5.9) muestran los siguientes valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$: -108,74 kJ/mol para el $NO_3^-(ao)$ y −111,25 kJ/mol para el $HNO_3(ai)$. Sin buscar ningún dato, explique por qué al menos uno de estos números es erróneo.

A partir de (10.91) y (10.85), $\Delta_f G^\circ[HNO_3(ai)] = \Delta_f G^\circ[H^+(ao)] + \Delta_f G^\circ[NO_3^-(ao)] = \Delta_f G^\circ[NO_3^-(ao)]$. Las tablas NBS no satisfacen esta igualdad y por lo tanto contienen un error.

**10.54** Calcule el valor convencional de $\overline{S}_i^\circ$ del $H_3O^+(ac)$ a 25 °C. (*Sugerencia:* Considere las dos formas equivalentes de escribir la ionización del agua: $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ y $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$).

Como las dos formas de escribir la reacción se refieren al mismo proceso, $\Delta S^\circ$ debe ser la misma para ambos. Por lo tanto $\overline{S}^\circ(H^+) + \overline{S}^\circ(OH^-) - \overline{S}_m^\circ(H_2O) = \overline{S}^\circ(H_3O^+) + \overline{S}^\circ(OH^-) - 2\overline{S}_m^\circ(H_2O)$ y $\overline{S}[H_3O^+(aq)] = \overline{S}^\circ(H^+) + S_m^\circ(H_2O) = 0 + 69.91$ J/mol-K = 69.91 J/mol-K a 25 °C.

**10.55** Deduzca las Ecuaciones (10.92) y (10.93).

$\overline{S}_i^\circ = -(\partial\mu_i^\circ/\partial T)_P = -(\partial/\partial T)_P(\nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ) = \nu_+(-\partial\mu_+^\circ/\partial T)_P + \nu_-(-\partial\mu_-^\circ/\partial T)_P = \nu_+\overline{S}_+^\circ + \nu_-\overline{S}_-^\circ$. Restando $S_{el}^\circ$ de cada lado da $\Delta_f S_i^\circ = \nu_+\Delta_f S_+^\circ + \nu_-\Delta_f S_-^\circ$. Entonces $\Delta_f H_i^\circ = \Delta_f G_i^\circ + T\Delta_f S_i^\circ = \nu_+(\Delta_f G_+^\circ + T\Delta_f S_+^\circ) + \nu_-(\Delta_f G_-^\circ + T\Delta_f S_-^\circ) = \nu_+\Delta_f H_+^\circ + \nu_-\Delta_f H_-^\circ$.

**10.56** (*a*) La solubilidad del $O_2(g)$ en agua a 25°C y 1 bar de presión de $O_2$ sobre la disolución es 1,26 mmol por kg de agua. Calcule $\Delta_f G_{298}^\circ$ para el $O_2$ en agua. Para el soluto $O_2$ se emplea el estado normal en la escala de molalidades. (*b*) Use la constante de la ley de Henry para el $C_2H_6$ de la Sección 9.8 para calcular $\Delta_f G_{298}^\circ$ del $C_2H_6(ac)$.

**(a)** En la Ecuación (10.81), $\gamma_{m,i,\text{sat}}$ y $m_{i,\text{sat}}$ son para $P = P^\circ = 1$ bar. Como la solución es muy diluida y no iónica, podemos aproximar $\gamma_{m,i,\text{sat}}$ a 1 y (10.81) da $\Delta_f G_{298}^\circ[O_2(ac)] = 0 - RT\ln 0{,}00115 = 16{,}8$ kJ/mol.

**(b)** $x_i = P_i/K_i = (1\text{ bar})/(30300\text{ bar}) = 3{,}30 \times 10^{-5} = n_i/n_{\text{tot}} \cong n_i/n_{H_2O}$ y $n_{C_2H_6} = n_{H_2O}(3{,}30 \times 10^{-5}) = (55{,}51\text{ mol})(3{,}30 \times 10^{-5}) = 0{,}00183$ mol en 1000 kg de agua, así que $m_{C_2H_6} = 0{,}00183$ mol/kg. Entonces (10.81) da $\Delta_f G_{298}^\circ[C_2H_6(ac)] = -32{,}82\text{ kJ/mol} - RT\ln(0{,}00183) = -17{,}2$ kJ/mol.

**10.57** Deduzca las siguientes ecuaciones para las propiedades molares parciales de un soluto en una disolución no eletrolítica:

$$\overline{S}_i = \overline{S}_{m,i}^\circ - R\ln(\gamma_{m,i}m_i/m^\circ) - RT(\partial\ln\gamma_{m,i}/\partial T)_{P,n_j}$$

$$\overline{V}_i = \overline{V}_{m,i}^\circ + RT(\partial\ln\gamma_{m,i}/\partial P)_{T,n_j}$$

$$\overline{H}_i = \overline{H}_{m,i}^\circ - RT^2(\partial\ln\gamma_{m,i}/\partial T)_{P,n_j}$$

Usando la Ecuación (10.25) para $\mu_i$ da los siguientes resultados.
$\overline{S}_i = -(\partial\mu_i/\partial T)_{P,n_j} = -(\partial\mu_{m,i}^\circ/\partial T)_P - (\partial/\partial T)_{P,n_j}[RT\ln(\gamma_{m,i}m_i/m^\circ)] = \overline{S}_{m,i}^\circ - R\ln(\gamma_{m,i}m_i/m^\circ) - RT(\partial\ln\gamma_{m,i}/\partial T)_{P,n_j}$. $\overline{V}_i = (\partial\mu_i/\partial P)_{T,n_j} = (\partial\mu_i^\circ/\partial P)_{T,n_j} + RT(\partial\ln\gamma_{m,i}/\partial P)_{T,n_j} = \overline{V}_{m,i}^\circ + RT(\partial\ln\gamma_{m,i}/\partial P)_{T,n_j}$. $\overline{H}_i = \mu_i + T\overline{S}_i = \mu_{m,i}^\circ + T\overline{S}_{m,i} - RT^2(\partial\ln\gamma_{m,i}/\partial T)_{P,n_j} = \overline{H}_{m,i} - RT^2(\partial\ln\gamma_{m,i}/\partial T)_{P,n_j}$.

**10.58** Medidas en celdas electroquímicas (Sección 14.10) dan para el $HCl(ac)$ $\Delta_f G_{298}^\circ = -131{,}23$ kJ/mol y $\Delta_f H_{298}^\circ = -167{,}16$ kJ/mol. Use estos datos, junto con los datos de entropía de $H_2(g)$ y $Cl_2(g)$ del Apéndice, y los convenios para el $H^+(ac)$ para calcular $\Delta_f G_{298}^\circ$, $\Delta_f H_{298}^\circ$ y $\overline{S}_{298}^\circ$ para el $Cl^-(ac)$. Comience con la Ecuación (10.91).

A partir de (10.91) con $i$ = HCl, –131,23 kJ/mol = $\Delta_f G^\circ$ [HCl($ac$)] = $\Delta_f G^\circ$ [$H^+(ac)$] + $\Delta_f G^\circ$ [$Cl^-(ac)$] = 0 + $\Delta_f G^\circ$ [$Cl^-(ac)$] y $\Delta_f G^\circ$ [$Cl^-(ac)$] = –131,23 kJ/mol.
Del mismo modo, (10.93) da $\Delta_f H^\circ$ [$Cl^-(ac)$] = –167,16 kJ/mol.
Usando $T\Delta_f S^\circ$ [HCl($ac$)] = $\Delta_f H^\circ$ [HCl($ac$)] – $\Delta_f G^\circ$ [HCl($ac$)] da $\Delta_f S^\circ$ [HCl($ac$)] = –120,5$_1$ J/mol-K = $\bar{S}^\circ$ [HCl($ac$)] – $\frac{1}{2}S_m^\circ$ [$H_2$(g)] – $\frac{1}{2}S_m^\circ$ [$Cl_2$(g)] = $\bar{S}^\circ$ [HCl($ac$)] – 176,88 J/mol-K, así que $\bar{S}^\circ$ [HCl($ac$)] = 56,3$_6$ J/mol-K = $\bar{S}^\circ$ [$H^+(ac)$] + $\bar{S}^\circ$ [$Cl^-(ac)$] = $\bar{S}^\circ$ [$Cl^-(ac)$].

**10.59** A 25 °C y 1 bar, el calor diferencial de disolución del KCl en agua a dilución infinita es 17,22 kJ/mol. Una disolución saturada de KCl a 25 °C tiene una molalidad para el KCl de 4,82 mol/kg y un coeficiente de actividad estequiométrico $\gamma_\pm$ = 0,588. Para el KCl($s$) puro a 25 °C, $\Delta_f G^\circ$ = –409,14 kJ/mol, $\Delta_f H^\circ$ = –436,75 kJ/mol y $\bar{S}^\circ$ = 82,59 J/(molK). Calcule $\Delta_f G^\circ_{298}$, $\Delta_f H^\circ_{298}$ y $\bar{S}^\circ_{298}$ para $K^+(ac)$ usando estos datos y los resultados obtenidos para el $Cl^-(ac)$ en el Problema 10.58.

A partir de (10.84), $\Delta_f G^\circ$ [$i$(A)] = $\Delta_f G^\circ$ ($i$*) – $\nu RT \ln (\nu_\pm \gamma_{m,\pm,\text{sat}} m_{i,\text{sat}}/m^\circ)$, así que $\Delta_f G^\circ_{298}$ [KCl($ac$)] = –409140 J/mol – 2$RT$ ln [1(0,588)4.82] = –414,30 kJ/mol. La Ecuación (10.91) da –414,30 kJ/mol = $\Delta_f G^\circ_{298}$ [$K^+(ac)$] – 131,23 kJ/mol y $\Delta_f G^\circ_{298}$ [$K^+(ac)$] = –283,07 kJ/mol. La Ecuación (9.38) a 1 bar da $\Delta H^\infty_{\text{dil,KCl}(aq)}$ = 17,22 kJ/mol = $\bar{H}^*$ [KCl($ac$)] – $H_m^\circ$ [KCl($s$)] = $\bar{H}^\circ$ [KCl($ac$)] – $H_m^\circ$ [KCl($s$)] = $\bar{H}^\circ$ [$K^+(ac)$] + $\bar{H}^\circ$ [$Cl^-(ac)$] – $H_m^\circ$ [KCl($s$)]. La resta y la suma de las entalpías estándar de K, $\frac{1}{2}$ $Cl_2$, y $e^-$ en el lado derecho de la última ecuación da 17,22 kJ/mol = $\Delta_f H^\circ_{298}$ [$K^+(ac)$] + $\Delta_f H^\circ_{298}$ [$Cl^-(ac)$] – $\Delta_f H^\circ_{298}$ [KCl($s$)] = $\Delta_f H^\circ_{298}$ [$K^+(ac)$] – 167,16 kJ/mol + 436,75 kJ/mol y $\Delta H^\circ_{f,298}$ [$K^+(ac)$] = –252,37 kJ/mol. Para hallar $\bar{S}^\circ$ [$K^+(ac)$], utilizamos el hecho de que $\Delta G^\circ_{298}$ para disolver KCl en agua es igual a $\Delta_f G^\circ_{298}$ [KCl($ac$)] – $\Delta_f G^\circ_{298}$ [KCl($s$)] = (–283,07 – 131,23 + 409,14) kJ/mol = –5,16 kJ/mol. Ya que $\Delta H^\circ_{298}$ para el proceso de disolución es 17,22 kJ/mol, tenemos $\Delta S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T$ = 75,06 J/mol-K para disolver KCl en agua. Entonces 75,06 J/mol-K = $\bar{S}^\circ$ [KCl($ac$)] – $S_m^\circ$ [KCl($s$)] = $\bar{S}^\circ$ [$K^+(ac)$] + $\bar{S}^\circ$ [$Cl^-(ac)$] – $S_m^\circ$ [KCl($s$)] = $\bar{S}^\circ$ [$K^+(ac)$] + 53,36 J/mol-K – 82,59 J/mol-K y $\bar{S}^\circ$ [$K^+(ac)$] = 104,3 J/mol-K.

**10.60** Para iones en disolución acuosa, ¿$\bar{S}_i^\circ$ aumentará o disminuirá si crece el valor absoluto de la carga iónica $|z_i|$? Razone la respuesta. Compruebe la respuesta consultando los datos del Apéndice.

A medida que la carga aumenta, el ión atrae más moléculas de $H_2O$ hacia sí mismo, aumentando de ese modo el grado de orden en la disolución y disminuyendo $S$ de la disolución y $\bar{S}_i^\circ$.

## Sección 10.11 Mezclas de gases no ideales

**10.61** (*a*) Obtenga la ecuación de $\ln\phi$ para un gas puro que obedece la ecuación del virial (8.5), partiendo de la Ecuación (10.105). (*b*) Use (8.6) y (8.9) para mostrar que para un gas de Van der Waals

$$\ln\phi = \frac{bRT - a}{R^2T^2}P + \frac{2ab/RT - a^2}{2R^4T^4}P^2 + \cdots$$

**(a)** A partir de (10.104), $\ln\phi_2 = \int_0^{P_2}(V_m/RT - 1/P)\,dP = \int_0^{P_2}(1/P + B' + C'P + D'P^2 + \cdots - 1/P)\,dP = \int_0^{P_2}(B' + C'P + D'P^2 + \cdots)\,dP = B'P_2 + C'P_2^2/2 + D'P_2^3/3 + \cdots$. Eliminando el sub-índice 2 innecesario de $\phi$ y $P$, tenemos la ecuación deseada.

**(b)** La comparación de (8.9) con (8.4) da $B = b - a/RT$, $C = b^2$, ... ;

Usando (8.6) da $B' = (bRT - a)/R^2T^2$, $C' = (2abRT - a^2)/R^4T^4$, ... y la sustitución en el resultado de (a) da el resultado deseado.

**10.62** (*a*) Para el $CO_2$, la temperatura y presión críticas son 304,2 K y 72,8 atm. Suponga que el $CO_2$ obedece la ecuación de Van der Waals y use el resultado del Problema 10.61*b* para estimar $\phi$ del $CO_2$ a 1,00 atm y 75 °C, y a 25,0 atm y 75 °C. Compare con los resultados experimentales, 0,9969 a 1 atm y 0,92 a 25 atm. (*b*) Use la ley de Lewis-Randall para estimar la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del $CO_2$ en una mezcla de 1,00 moles de $CO_2$ y 9,00 moles de $O_2$ a 75 °C y 25,0 atm.

**(a)** A partir de la Ecuación (8.18), $b = RT_c/8P_c = 42{,}9$ cm³/mol y $a = 27R^2T_c^2/64P_c = 3{,}61 \times 10^6$ cm⁶ atm mol⁻². A 75 °C, $RT = 28570$ cm³-atm/mol y el Problema 10.61b da $\ln\phi = -[(2{,}38 \times 10^6)/(8{,}16 \times 10^8 \text{ atm})](1 \text{ atm}) - [(4{,}18 \times 10^{12})/(1{,}33 \times 10^{18} \text{ atm}^2)](1 \text{ atm})^2 = -0{,}00292$ y $\phi = 0{,}997$ (comparado con $\phi_{exper} = 0{,}997$).
Reemplazando 1 atm por 25 atm en la ecuación anterior, tenemos
$\ln\phi = -0{,}0749$ y $\phi = 0{,}928$ (comparado con $\phi_{exper} = 0{,}92$).

**(b)** $\phi_i = \phi_i^*(T, P) = \phi_i^*(75\,^\circ\text{C}, 25 \text{ atm}) = 0{,}928$, donde se utilizó el resultado de (a).
$f_i = \phi_i P_i = \phi_i x_i P = 0{,}928(0{,}100)(25{,}0 \text{ atm}) = 2{,}32$ atm.

**10.63** Para un gas puro, demuestre que $\ln\phi = (G_m - G_m^{id})/RT$, donde $G_m^{id}$ es la energía de Gibbs molar correspondiente al gas ideal a igual $T$ y $P$.

A partir de (10.102) y (10.103), $G_m = \mu = \mu^\circ + RT\ln(f/P^\circ) = \mu^\circ + RT\ln(\phi P/P^\circ) = \mu^\circ + RT\ln(P/P^\circ) + RT\ln\phi$. Para el gas ideal correspondiente, $\phi = 1$ y $G_m^{id} = \mu^{id} = \mu^\circ + RT\ln(P/P^\circ)$. Por lo tanto, $G_m = G_m^{id} + RT\ln\phi$ y $\ln\phi = (G_m - G_m^{id})/RT$.

**10.64** (*a*) Calcule $\Delta G$ cuando se comprime isotérmicamente 1,000 moles de un gas ideal a 0 °C desde 1,000 a 1000 atm. (*b*) Para $N_2$ a 0 °C, $\phi = 1{,}84$ a 1000 atm y $\phi = 0{,}9996$ a 1 atm. Calcule $\Delta G$ cuando 1,000 moles de $N_2$ se comprime isotérmicamente de 1,000 a 1000 atm a 0 °C.

**(a)** La Ecuación (4.65) da $\Delta G = \int_1^2 V\,dP = \int_1^2 (nRT/P)\,dP = nRT\ln(P_2/P_1) =$ (1,000 mol)(8,314 J/mol-K)(273,15 K) ln 1000 = 15,69 kJ = 3,75 kcal.

**(b)** $\Delta G = n\,\Delta\mu = n[\mu^\circ + RT\ln(f_2/P^\circ) - \mu^\circ - RT\ln(f_1/P^\circ)] = nRT\ln(f_2/f_1) = nRT\ln(\phi_2 P_2/\phi_1 P_1) =$ (1.000 mol)(8.314 J/mol-K)(273,15 K) × ln [1.84(1000)/0.9996(1.000)] = 17,1 kJ = 4,08 kcal.

**10.65** Para el $CH_4$ a −50 °C, los valores medidos de $V_m$ como función de $P$ son

| $V_m$/(cm³/mol) | 3577 | 1745 | 828 | 325 |
|---|---|---|---|---|
| $P$/(atm) | 5 | 10 | 20 | 40 |

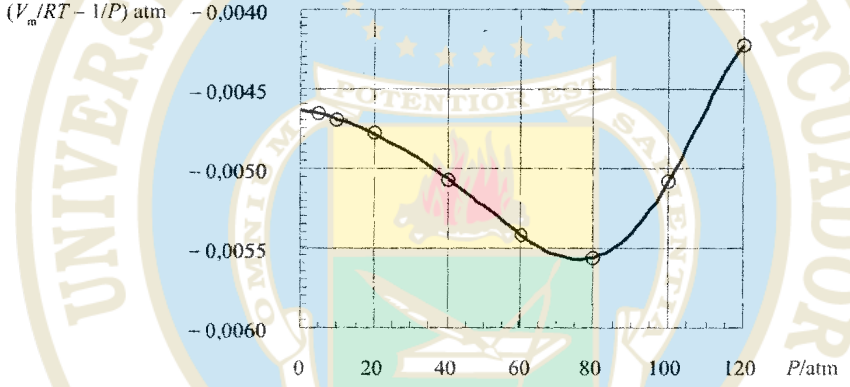
| $V_m$/(cm³/mol) | 206 | 127,0 | 90,1 | 75,4 |
|---|---|---|---|---|
| $P$/(atm) | 60 | 80 | 100 | 120 |

(*a*) Use una representación gráfica para determinar la fugacidad y el coeficiente de fugacidad del $CH_4$ a

–50 °C y a 120 atm. Véanse los Problemas 5.33 y 5.35. Nótese del Problema 8.38 que $V_m - RT/P$ no tiende a cero cuando la presión del gas tiende a cero. (*b*) Calcule el valor del segundo coeficiente del virial $B$ para el $CH_4$ a –50 °C. (*c*) En lugar de utilizar una representación gráfica, responda a (*a*) utilizando un modelo de ajuste de los datos con la Ecuación (8.5) y calcule $B^\dagger$, $C^\dagger$, y $D^\dagger$; posteriormente utilice (10.105).

**(a)** A partir de (10.104), ln $\phi$ iguala el área bajo la curva $V_m/RT - 1/P$ en función de $P$ desde 0 a 120 atm. Los datos son:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^3$ atm $(V_m/RT - 1/P)$ | $-4,65_6$ | $-4,70$ | $-4,78$ | $-5,07$ | $-5,42$ |
| $P$/atm | 5 | 10 | 20 | 40 | 60 |
| $10^3$ atm $(V_m/RT - 1/P)$ | $-5,56$ | $-5,08$ | $-4,22$ | | |
| $P$/atm | 80 | 100 | 120 | | |




Representando la gráfica, cortándola y pesándola, encontramos que el peso del área entre la línea horizontal –0,0040 y la curva es $0,53_4$ veces el peso del área rectangular mostrada en la figura. El área rectangular de la figura es igual a (0,0020 atm$^{-1}$)(120 atm) = 0,240, así que el área entre la línea –0.0040 y la curva es $(0,53_4)(0,240) = 0,128$. Sumándole el área (0,0040)(120) = 0,480 entre el eje $y = 0$ y la línea –0,0040, tenemos un área de –0,608 como valor de ln $\phi = \int_0^{120\,\text{atm}} (V_m/RT - 1/P)\,dP$. Así que ln $\phi = -0,608$ y $\phi = 0,544$.
También, $f = \phi P = 0,544 \times 120$ atm = 65,3 atm.

**(b)** El Problema 8.38 da $B = \lim_{P\to 0} (V_m - V_m^{id}) = \lim_{P\to 0} (V_m - RT/P)$. Los datos de la parte (a) dan $\lim_{P\to 0} (V_m/RT - 1/P) = -0,0046_4$ atm$^{-1}$. Por lo tanto $B(-50\,^\circ\text{C}) = (-0,0046_4\ \text{atm}^{-1})(82,06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(223\ \text{K}) = -85\ \text{cm}^3/\text{mol}$.

**10.66** (*a*) Use la Ecuación (8.22) de la ley de los estados correspondientes (Problema 8.22 y la Tabla 8.1) para estimar el segundo coeficiente del virial $B$ para el $N_2$ a 0 °C. (*b*) Use la Ecuación (10.105) omitiendo los términos que siguen a $B^\dagger P$ para estimar $\phi$ del $N_2$ a 0 °C para $P = 1,00$ atm y para $P = 25$ atm. Compare con los resultados experimentales 0,99955 a 1 atm y 0,9895 a 25 atm.

**(a)** $B = [(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(126{,}2\ \text{K})/(33{,}5\ \text{atm})] \times [0{,}597 - 0{,}462e^{0{,}7002(126{,}2)/273{,}15}] = -12{,}8\ \text{cm}^3/\text{mol}$.

**(b)** $B^+ = B/RT = -5{,}7 \times 10^{-4}\ \text{atm}^{-1}$. A 1 atm, $\ln \phi = B^+P = (-5{,}7 \times 10^{-4}\ \text{atm}^{-1})(1\ \text{atm}) = -5{,}7 \times 10^{-4}$ y $\phi = 0{,}99943$. A 25 atm, $\ln \phi = -0{,}014_3$ y $\phi = 0{,}9859$.

**10.67** Una mezcla líquida de tetracloruro de carbono (car) y cloroformo (cl) a 40,0°C con $x_{cl} = 0{,}5242$ tiene una presión de vapor de 301,84 torr y una composición de la fase de vapor de $x^v_{cl} = 0{,}6456$. Las presiones de vapor de los líquidos puros a 40°C son $P^*_{cl} = 360{,}51$ atm y $P^*_{car} = 213{,}34$ atm. Los segundos coeficientes del virial a 40°C de los gases puros son $B_{cl} = -1040\ \text{cm}^3/\text{mol}$ y $B_{car} = -1464\ \text{cm}^3/\text{mol}$. (*a*) Use la regla de Lewis-Randall y la Ecuación (10.105) omitiendo los términos que siguen a $B^+P$ para estimar los coeficientes de fugacidad $\phi_{cl}$ y $\phi_{car}$ en la mezcla de vapor saturado y en los vapores saturados puros. (*b*) Calcule los coeficientes de actividad $\gamma_{l,cl}$ y $\gamma_{l,car}$ en la mezcla líquida usando los coeficientes de fugacidad calculados en el apartado (*a*). (*c*) Calcule los coeficientes de actividad $\gamma_{l,cl}$ y $\gamma_{l,car}$ suponiendo que la mezcla gaseosa y los gases puros son ideales.

**(a)** $B^+_{cl} = B_{cl}/RT = (-1040\ \text{cm}^3/\text{mol})/RT = -0{,}04048\ \text{atm}^{-1} = -5{,}326 \times 10^{-5}\ \text{torr}^{-1}$.
$B^+_{car} = -0{,}0569_8\ \text{atm}^{-1} = -7{,}497 \times 10^{-5}\ \text{torr}^{-1}$. En la mezcla: $\ln \phi_{cl} \equiv \ln \phi^*_{cl}(T, P) \equiv B^+_{cl} P = (-5{,}326 \times 10^{-5}\ \text{torr}^{-1})(301{,}84\ \text{torr}) = -0{,}01608$ y $\phi_{cl} = 0{,}9841$;
$\ln \phi_{car} = (-7{,}497 \times 10^{-5}\ \text{torr}^{-1})(301{,}84\ \text{torr}) = -0{,}02263$ y $\phi_{car} = 0{,}9776$. En los vapores puros:
$\ln \phi^*_{cl} = (-5{,}326 \times 10^{-5})(360{,}51) = -0{,}01920$ y $\phi^*_{cl} = 0{,}9810$; $\ln \phi^*_{car} = -0{,}01599$; $\phi^*_{car} = 0{,}9841$.

**(b)** $f_i = \gamma_{l,i} x^l_i f^*_i$, y $\phi_i x^v_i P = \gamma_{l,i} x^l_i \phi^*_i P^*_i$, así que $\gamma_{l,i} = \phi_i x^v_i P / x^l_i \phi^*_i P^*_i$.
Entonces $\gamma_{l,cl} = (0{,}9841)(0{,}6456)(301{,}84\ \text{torr})/0{,}5242(0{,}9810)(360{,}51\ \text{torr}) = 1{,}034$ y
$\gamma_{l,car} = (0{,}9776)(0{,}3544)(301{,}84\ \text{torr})/0{,}4758(0{,}9841)(213{,}34\ \text{torr}) = 1{,}047$.

**(c)** Aquí tomamos $\phi_i$ y $\phi^*_i$ iguales a 1 y $\gamma_{l,i} = x^v_i P / x^l_i P^*_i$. Tenemos $\gamma_{l,cl} = 1{,}031$ y $\gamma_{l,car} = 1{,}054$.

## Problemas Generales

**10.68** Verifique que las expresiones de los potenciales químicos para la disolución ideal en (9.42) cumplen la ecuación de Gibbs-Duhem (10.18).

A $T$ y $P$ constantes, tenemos $d\mu_i = d(\mu^*_i + RT \ln x_i) = RT\, d \ln x_i = (RT/x_i)\, dx_i$.
Por lo tanto, $\sum_i n_i\, d\mu_i = RT \sum_i (n_i/x_i)\, dx_i = RT \sum_i (n_i n_{tot}/n_i)\, dx_i = RTn_{tot} \sum_i dx_i$.
A partir de $\sum_i x_i = 1$, se sigue que $\sum_i dx_i = 0$.
Entonces $\sum_i n_i\, d\mu_i = 0$ a $T$ y $P$ constantes. Esto completa la prueba.

**10.69** Para una disolución de NaCl(*ac*) de 1,0 mol/dm³, en la que los iones se encuentran uniformemente distribuidos en el espacio, calcule la distancia media entre los centros de los iones más cercanos. (Véase el Problema 2.54).

Hay $2N_A = 12 \times 10^{23}$ iones en 1000 cm³ de disolución. Con una distribución uniforme, cada ión está en el centro de un cubo de volumen $(1000\ \text{cm}^3)/(12 \times 10^{23}) = 8{,}3 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3$ y una arista de $(8{,}3 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3)^{1/3} = 9 \times 10^{-8}\ \text{cm} = 9\ \text{Å}$, y ésta es la distancia entre los vecinos más cercanos.

**10.70** Suponga que las moléculas A y B tienen tamaños y formas similares, y que las atracciones intermoleculares A-A y B-B son más intensas que las atracciones A-B. Establezca si cada una de las siguientes magnitudes para

una disolución de A + B será mayor o menor que la magnitud correspondiente para una disolución ideal. (*a*) $\Delta_{mez}H$ ; (*b*) $\Delta_{mez}S$ ; (*c*) $\Delta_{mez}G$.

**(a)** Como las atracciones A-B son más débiles que las atracciones A-A y B-B, $U$ y $H$ de la disolución serán mayores que $U$ y $H$ de la disolución ideal correspondiente. Por lo tanto $\Delta_{mez}H > 0 = \Delta_{mez}H^{id}$.

**(b)** Como las atracciones A-A y B-B son más fuertes que las atracciones A-B y las moléculas tienen tamaños y formas similares, las moléculas A de la solución tenderán a rodearse preferentemente de otras moléculas A (y lo mismo para las moléculas B). Por lo tanto el grado de orden en la disolución es mayor que en una disolución ideal (donde la distribución de las moléculas A y B es completamente aleatoria), y $S$ de la disolución es menor que $S^{id}$; $S < S^{id}$; $S - S^* < S^{id} - S^*$; $\Delta_{mez}S < \Delta_{mez}S^{id}$.

**(c)** $\Delta_{mez}G = \Delta_{mez}H - T\Delta_{mez}S$. Ya que $\Delta_{mez}H > \Delta_{mez}H^{id}$ y $\Delta_{mez}S < \Delta_{mez}S^{id}$, tenemos $\Delta_{mez}G > \Delta_{mez}G^{id}$.

**10.71** Responda a las siguientes cuestiones sin consultar ninguna fórmula. Para una disolución diluida de electrólito con $\gamma_\pm < 1$, se espera que $\gamma_\pm$ aumente o disminuya (*a*) si la carga iónica $z_+$ aumenta; (*b*) si el diámetro iónico $a$ aumenta; (*c*) si la fuerza iónica $I_m$ aumenta; (*d*) si la constante dieléctrica del disolvente aumenta; (*e*) si la temperatura aumenta. Razone las respuestas.

**(a)** Un aumento de $z_+$ aumenta las atracciones entre el ión positivo y la atmósfera negativa que lo rodea, estabilizando de este modo la disolución y, por lo tanto, rebajando tanto $\mu_+$ como $\gamma_\pm$.

**(b)** Un aumento del diámetro iónico disminuye la distancia más corta de aproximación entre los iones negativos y positivos, disminuyendo las atracciones entre ellos y aumentando de ese modo tanto $\mu_+$ como $\gamma_\pm$.

**(c)** Un aumento de la fuerza iónica supone un aumento en las atracciones entre cada catión y los aniones de su atmósfera, lo que reduce $\mu_+$ y por lo tanto también $\gamma_\pm$.

**(d)** Un aumento de la constante dieléctrica del disolvente disminuye las interacciones entre los iones positivos y negativos, aumentando tanto $\mu_+$ como $\gamma_\pm$.

**(e)** A medida que $T$ aumenta, la energía cinética del movimiento iónico aleatorio aumenta, lo que tiende a distribuir los iones de manera más aleatoria, y de ese modo se rompe el orden de las atmósferas iónicas. Esto desestabiliza la disolución y aumenta $\mu_+$ y $\gamma_\pm$.

**10.72** (*a*) Use (10.51) para $\mu_i$, para demostrar que para un soluto electrolítico $i$ en una disolución en equilibrio con su vapor (supuesto ideal), la ecuación correspondiente a la ley de Henry (9.63) es

$$P_i = K_i (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \gamma_\pm^{\nu} m_i / m^\circ)^{\nu}$$

donde $K_i$ se define como en (9.62) salvo que $\mu_i^\circ$ se reemplaza por $\mu_{m,i}^\circ$. Demuestre que para el HCl(*ac*) esta ecuación se convierte en $P_i = K_i (\gamma_\pm m_i / m^\circ)^2$ (*b*) Emplee los datos de la Tabla 10.2 y del Apéndice para encontrar la presión parcial del HCl en el equilibrio con una disolución 0.10 mol/kg de HCl(*ac*) a 25°C.

**(a)** $\mu_{i,soln} = \mu_{i,(g)}$ y usando (10.51) da $\mu_{m,i} + \nu RT \ln (\nu_+^{\nu_+} \nu_-^{\nu_-} \gamma_\pm^{\nu} m_i / m^\circ) = \mu_i^{\circ,g} + RT \ln (P_i / P^\circ)$,

así que $\ln (P_i/P^*) = (\mu_{m,i} - \mu_i^{*,\omega})/RT + \ln (\nu_\pm \gamma_i m_i/m^*)^\nu$ y $P_i =$
$P^* \exp [(\mu_{m,i} - \mu_i^{*,\omega})/RT](\nu_+ \gamma_i m_i/m^*)^\nu = K_i(\nu_\pm \gamma_i m_i/m^*)^\nu$.
Para HCl, $\nu_+ = 1 = \nu_-$, $\nu = 2$, y $\nu_\pm = 1$, por lo tanto $P_i = K_i(\gamma_i m_i/m^*)^2$.

**(b)** $K_i = P^* \exp [(\mu_{m,i} - \mu_i^{*,\omega})/RT]$. $\mu_i^{*,\omega} = \mu^*_{HCl(g)}$. $\mu_{m,i} = \mu^*[H^+(aq)] + \mu^*[Cl^-(aq)]$. $\mu_{m,i} - \mu_i^{*,\omega} =$
$\Delta_f G°[H^+(ac)] + \Delta_f G°[Cl^-(ac)] - \Delta_f G°[HCl(g)] = [0 - 131{,}228 - (-95{,}299)]$ kJ/mol =
−35,929 kJ/mol. $K_i = (1 \text{ bar}) \exp [(-35929 \text{ J/mol})/RT] = 5{,}08 \times 10^{-7}$ bar. $P_i =$
$(5{,}08 \times 10^{-7} \text{ bar})[0{,}80(0{,}100 \text{ mol/kg})/(1 \text{ mol/kg})]^2 = 3{,}2_5 \times 10^{-7}$ bar = 0,00024 torr.

**10.73** Para una disolución de etanol (E) en agua (A), indique cuáles de los siguientes coeficientes de actividad son iguales a 1 si se considera el agua como disolvente, siempre que se especifique un disolvente. (*a*) $\gamma_{I,A}$, $\gamma_{I,E}$, $\gamma_{II,A}$, $\gamma_{II,E}$, $\gamma_{m,E}$, cada uno evaluado en el límite de $x_A \to 1$. (*b*) Los coeficientes de actividad de (*a*) evaluados en el límite $x_E \to 1$.

**(a)** Los siguientes coeficientes de actividad son iguales a 1 en el límite $x_W \to 1$: $\gamma_{I,W}$, $\gamma_{II,W}$, $\gamma_{II,E}$, $\gamma_{m,E}$.

**(b)** Sólo $\gamma_{I,E}$ es igual a 1.

**10.74** ¿Verdadero o falso? (*a*) Cuando un componente de una disolución está en su estado normal, la actividad es 1. (*b*) Si un componente de una disolución tiene una actividad de 1, el componente debe estar en su estado normal. (*c*) La actividad $a_i$ nunca es negativa. (*d*) Los coeficientes de actividad nunca son negativos. (*e*) $\gamma_\pm = (\gamma_+)^{\nu_+}(\gamma_-)^{\nu_-}$. (*f*) $\Delta S°_{298}$ es siempre positivo para una sal en agua.

**(a)** Verdadero. Cuando $\mu_i = \mu_i^*$ en (10.3), entonces $a_i = 1$.

**(b)** Falso. Por ejemplo, para el Convenio I, con $x_i < 1$, $\gamma_i$ podría ser $\gamma_i x_i = 1 = a_i$.

**(c)** Verdadero. Ver Ecuación (10.3).

**(d)** Verdadero. Ver Ecuación (10.5).

**(e)** Falso.

**(f)** Falso.

# EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS NO IDEALES

# 11

Donde sea necesario, emplee la Ecuación de Davies para estimar los coeficientes de actividad.

## Sección 11.1 La constante de equilibrio

**11.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) Las actividades son adimensionales. (*b*) La actividad del estado normal $a_i^\circ$ es igual a 1.

**(a)** V. (b) V.

## Sección 11.3 Equilibrio química en disoluciones de electrólitos

**11.2** ¿Verdadero o falso? (*a*) El producto de las molalidades de $H_3O^+$ y $OH^-$ en agua a 25°C y 1 bar es siempre $1,0\times10^{-14}$ $mol^2/kg^2$. (*b*) Para el ácido débil HX(*ac*), $\gamma_+\gamma_- = \gamma_\pm$. (*c*) El grado de ionización del $HC_2H_3O_2(ac)$ no varía si se disuelve una cantidad de NaCl en la disolución. (*d*) En un disolución preparada al añadirse *m* moles de $HC_2H_3O_2$ sobre 1 kg de agua, la molalidad de $H^+$ no puede nunca exceder de *m* mol/kg.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** F. **(d)** F. El $H^+$ de la ionización del $H_2O$ puede hacer que $m(H^+)$ exceda de *m* si *m* es extremadamente pequeño.

**11.3** En la expresión (11.15) para la constante de ionización $K_a$, $m(H_3O^+)$ incluye (*a*) únicamente los iones hidronio que provienen de la ionización del HX; (*b*) todos los iones hidronio de la disolución, sin importar su procedencia.

La (*b*).

**11.4** Para el ácido fórmico, HCOOH, $K_a = 1,80\times10^{-4}$ mol/kg en agua a 25°C y 1 bar. (*a*) Para una disolución de 4,603 g de HCOOH en 500,0 g de $H_2O$ a 25°C y 1 bar, calcule la molalidad del $H^+$ tan exactamente como sea posible. (*b*) Repita el cálculo si se añaden 0,1000 mol de KCl a la disolución en (*a*). (*c*) Calcule la molalidad de $H^+$ en una disolución a 25°C y 1 bar preparada al añadir 0,10000 mol de ácido fórmico y 0,2000 mol de formiato potásico a 500,0 g de agua.

**(a)** $m_i = n_i/w_A$ = (4,603 g)(1 mol/46,026 g)/(0,5000 kg) = 0,2000 mol/kg.
Despreciamos el $H^+$ procedente del $H_2O$. Consideramos $x = m(H^+) = m(HCOO^-)$.
Entonces (11.15) da $K_a = 1,80\times10^{-4}$ mol/kg = $\gamma_\pm^2 x^2/(0,2000 \text{ mol/kg} - x)$.
Con la aproximación inicial $\gamma_\pm \cong 1$, obtenemos $x = 0,0059_1$ mol/kg.
De ahí que $I_m \cong 0,0059_1$ mol/kg y la Ecuación de Davies da $\gamma_\pm = 0,92_2$.

Utilizando este $\gamma_\pm$ en la ecuación $K_a$ da $x = 0{,}0064_0$ mol/kg.
Entonces $I_m = 0{,}0064_0$ mol/kg, $\gamma_\pm = 0{,}91_9$, $x = 0{,}0064_2$ mol/kg.

**(b)** $m(\text{KCl}) = (0{,}1000 \text{ mol})/(0{,}500 \text{ kg}) = 0{,}200$ mol/kg. La contribución de KCl a $I_m$ es 0,200 mol/kg y la contribución de $H^+$ y $HCOO^-$ a $I_m$ es (a partir del apartado a) aproximadamente 0,006 mol/kg, entonces $I_m \cong 0{,}206$ mol/kg. La Ecuación de Davies da $\gamma_\pm = 0{,}74_5$. Utilizando $\gamma_\pm$ en la ecuación de $K_a$ da $x = 0{,}0079$ mol/kg. El resultado da un valor revisado de $I_m$ de 0,2079 mol/kg, que da $\gamma_\pm = 0{,}74_3$. Obtenemos por tanto $x = 0{,}0079$ mol/kg.

**(c)** Si $x$ son los moles de HCOOH que se ionizan por kilogramo, entonces $m(H^+) = x$ y $m(HCOO^-) = x + 0{,}400$ mol/kg, ya que el KHCOO aporta 0,400 mol/kg de $HCOO^-$. Por tanto, $1{,}80 \times 10^{-4}$ mol/kg $= \gamma_\pm^2 \, x(0{,}400 \text{ mol/kg} + x)/(0{,}200 \text{ mol/kg} - x)$. Con la aproximación inicial de $I_m \cong 0{,}400$ mol/kg (debido a la sal), la Ecuación de Davies da $\gamma_\pm = 0{,}73_0$. Despreciando $x$ en el numerador y en el denominador en comparación con 0,400 y 0,200 mol/kg, la ecuación de $K_a$ da $x = 1{,}69 \times 10^{-4}$ mol/kg. La cantidad $x$ es bastante pequeña como para despreciar su contribución a $I_m$ y para ser despreciada en comparación con 0,200 mol/kg.

**11.5** (*a*) Escriba un programa para calcular $m(H^+)$ en una disolución de un ácido HX para el intervalo de concentraciones estequiométricas comprendido entre $m_1$ y $m_2$ en incrementos $\Delta m$. Las entradas son $K_a^\circ$, $m_1$, $m_2$ y $\Delta m$. Use la ecuación de Davies para estimar $\gamma_\pm$. Suponga que los $H^+$ procedentes de la ionización del $H_2O$ son despreciables. Verifique el programa ejecutándolo para $K_a^\circ = 0{,}01$ y compare los resultados con el valor de $m(H^+) = 0{,}00173$ mol/kg para $m = 0{,}00200$ mol/kg de la Figura 11.3. (*b*) Explique por qué el programa no dará resultados exactos a molalidades extremadamente bajas y altas.

**(a)** Un programa de BASIC es:

```
10 G=1                                  75 XX=X
15 INPUT "KA";KA                        80 GOTO 60
20 INPUT "M1";M1                        85 PRINT "M=";M;" M(H+)=";X
25 INPUT "M2";M2                        90 NEXT M
30 INPUT "DM";DM                        95 STOP
35 PRINT "KA="KA                        300 X=(-KA+SQR(KA*KA+4*KA*M*  G*G))/(2*G*G)
40 FOR M=M1 TO M2 STEP DM               310 RETURN
45 GOSUB 300                            400 I=X
50 XX=X                                 410 S=SQR(I)
60 GOSUB 400                            420 LG = -0.51*(S/(1+S)-0.3*I)
65 GOSUB 300                            430 G=10^LG
70 IF ABS(X-XX)/X<0,0002                440 RETURN
 THEN 85
```

**(b)** A molalidades extremadamente bajas, no se puede despreciar el $H^+$ de la ionización del agua. A molalidades altas, la Ecuación de Davies no es precisa.

**11.6** Dados los valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$ en kJ/mol obtenidos de las tablas NBS (Sección 5.9): –27,83 para $H_2S(ac)$ sin ionizar, 12,08 para $HS^-(ac)$, y 85,8 para $S^{2-}(ac)$, calcule las constantes de ionización de los ácidos $H_2S$ y $HS^-$ en agua a 25 °C y 1 bar. Compare los resultados obtenidos con los valores experimentales (Problema 11.14). Si las discrepancias le sorprenden, vuelva a leer la Sección 6.4.

Para $H_2S(ac) \rightleftarrows H^+(ac) + HS^-(ac)$, $\Delta G^\circ_{298}$ = [12,08 + 0 – (–27,83)] kJ/mol = 39910 J/mol = –(8,3145 J/mol-K)(298,15 K) ln $K^\circ$, luego $K^\circ = 1{,}02 \times 10^{-7}$.
Para $HS^-(ac) \rightleftarrows H^+(ac) + S^{2-}(ac)$, $\Delta G^\circ_{298}$ = (0 + 85,8 – 12,08) kJ/mol = 73,72 kJ/mol = $-RT \ln K^\circ$ y $K^\circ = 1{,}2 \times 10^{-13}$.

**11.7** Calcule la molalidad del $H^+$ en una disolución acuosa de HCN $1{,}00\times10^{-5}$ mol/kg a 25 °C y 1 bar, siendo $K_a = 6{,}2\times10^{-10}$ mol/kg para el HCN a 25 °C.

Para esta disolución muy diluida de un ácido extremadamente débil, no podemos despreciar $H^+$ de la ionización del $H_2O$. El Ejemplo 11.3 de la Sección 11.3 da $m(H^+) = (K_w + mK_a)^{1/2} = [1{,}00 \times 10^{-14} + (1{,}00 \times 10^{-5})(6{,}2 \times 10^{-10})]^{1/2}$ mol/kg = $1{,}27 \times 10^{-7}$ mol/kg.

**11.8** Calcule $m(H_3O^+)$ en una disolución acuosa de 0,20 mol/kg de NaCl a 25 °C.

$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$. La única contribución significativa a $I_m$ se obtiene de NaCl, así que $I_m$ = 0,20 mol/kg. La Ecuación de Davies da $\log \gamma_\pm = -0{,}127$ y $\gamma_\pm = 0{,}746$ para $H_3O^+$ y $OH^-$.
La Ecuación (11.12) da $1{,}00 \times 10^{-14} = (0{,}746)^2[m(H_3O^+)/m^\circ]^2$ y $m(H_3O^+) = 1{,}34 \times 10^{-7}$ mol/kg.

**11.9** El cuerpo humano se encuentra normalmente a una temperatura de 98.6 °F = 37,0 °C. (*a*) Utilice la expresión dada en el Problema 11.38 para calcular $m(H_3O^+)$ en agua pura a 37 °C. (*b*) Utilizando únicamente los datos del Apéndice, estime el valor de $K^\circ_w$ a 37 °C, y compare el resultado con el valor obtenido en el apartado (*a*). Indique todas las aproximaciones realizadas.

**(a)** Considerando $T$/K igual a 310,1$_5$ en la ecuación del Problema 11.38 da $\log K^\circ_w = -13{,}618$ y $K^\circ_w = 2{,}41 \times 10^{-14}$. Suponemos que $I_m \cong 0$ y $\gamma_\pm \cong 1$. La Ecuación (11.12) da $2.41 \times 10^{-14} = [m(H_3O^+)m^\circ]^2$ y $m(H_3O^+) = 1{,}55 \times 10^{-7}$ mol/kg.

**(b)** $\Delta G^\circ_{298}$/(kJ/mol) = 0 – 157,244 + 237,129 = 79,885. ln $K_w(25\,^\circ\text{C}) = -\Delta G^\circ_{298}/RT$ = –32,225; $K_w(25\,^\circ\text{C}) = 1{,}01 \times 10^{-14}$. $\Delta H_{298}$/(kJ/mol) = 0 – 229,994 + 285,830 = 55,836.
Suponiendo que $\Delta H^\circ$ es independiente de $T$ y utilizando (6.39), obtenemos
ln $K_w(37\,^\circ\text{C})$ = –32,225 + [(55836 J/mol)/(8,314 J/mol-K)][1/(298.1 K) – 1/(310,1 K)] = –31,354 y $K_w(37\,^\circ\text{C}) = 2{,}42 \times 10^{-14}$.

**11.10** Calcule $m(H_3O^+)$ en una disolución acuosa de $1{,}00\times10^{-8}$ mol/kg de HCl a 25 °C.

En esta disolución extremadamente diluida de HCl, no se puede despreciar la ionización del $H_2O$. $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$. $K^\circ_w = m(H_3O^+)m(OH^-)/m^{\circ 2}$, ya que $\gamma_\pm \cong 1$ en esta disolución muy diluida.
Si $y$ moles de $H_2O$ se ionizan por kilogramo, entonces $m(OH^-) = y$ mol/kg y, puesto que HCl es un ácido fuerte, $m(H_3O^+) = (y + 1{,}00 \times 10^{-8})$ mol/kg. Por lo tanto, $K_w = 1{,}00 \times 10^{-14} = (y + 1{,}00 \times 10^{-8})y$ y también $y^2 + (1{,}00 \times 10^{-8})y - 1{,}00 \times 10^{-14} = 0$.
Esta fórmula cuadrática da una raíz positiva $y = 9{,}51 \times 10^{-8}$.
Por tanto, $m(H_3O^+) = (y + 1{,}00 \times 10^{-8})$ mol/kg = $1{,}05 \times 10^{-7}$ mol/kg.

**11.11** Una disolución de 0,200 mol/kg del ácido HX tiene $m(H_3O^+) = 1{,}00\times10^{-2}$ mol/kg. Calcule $K_a$ para este ácido.

$HX + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + X^-$. $K_a = \gamma_\pm^2 m(H_3O^+)m(X^-)/m(HX)$. $m(H_3O^+) = m(X^-) =$ 0,0100 mol/kg, ya que el $H_3O^+$ de la ionización del agua es despreciable. $I_m =$ 0,0100 mol/kg. La Ecuación de Davies da $\log \gamma_\pm = -0{,}0448$ y $\gamma_\pm = 0{,}902$.
De ahí que $K_a = (0{,}902)^2(0{,}0100 \text{ mol/kg})^2/[(0{,}200 - 0{,}010) \text{ mol/kg}] = 4{,}28 \times 10^{-4}$ mol/kg.

**11.12** Estime $a(H_2O)$ en una disolución acuosa de 0,50 mol/kg de NaCl; tome $\gamma(H_2O) = 1$.

$a(H_2O) = \gamma(H_2O)x(H_2O) \approx x(H_2O)$, ya que $H_2O$ es una especie no cargada y su $\gamma$ debería aproximarse a 1 en esta disolución ligeramente diluida. En 1 kg de $H_2O$ hay 55,5 mol de $H_2O$. No hay un aparcamiento significativo de iones, así que $n(Na^+) = n(Cl^-) = 0{,}50$ mol en 1 kg de agua. Por lo tanto, $x(H_2O) = (55{,}5 \text{ mol})/(55{,}5 \text{ mol} + 0{,}50 \text{ mol} + 0{,}50 \text{ mol}) = 0{,}982 \approx a(H_2O)$.

**11.13** Calcule $m(H_3O^+)$ en una disolución de 0,10 mol/kg de $NaC_2H_3O_2$ en agua a 25 °C, siendo $K_a = 1{,}75\times10^{-5}$ mol/kg para el $HC_2H_3O_2$ a 25 °C. (*Sugerencia*: El ion acetato es una base y reacciona con el agua de la siguiente forma: $C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftarrows HC_2H_3O_2 + OH^-$). Demuestre que la constante de equilibrio para esta reacción es $K_b = K_w / K_a$. Desprecie el $OH^-$ proveniente de la ionización del agua.

$$C_2H_3O_2^- + H_2O \rightleftarrows HC_2H_3O_2 + OH^-$$

$$K_b^\circ = \frac{a(HC_2H_3O_2)a(OH^-)}{a(C_2H_3O_2^-)a(H_2O)} = \frac{K_w^\circ}{K_a^\circ} = \frac{1{,}00\times10^{-14}}{1{,}75\times10^{-5}} = 5{,}7_1\times10^{-10}$$

donde se han utilizado $K_a^\circ = a(H_3O^+)a(C_2H_3O_2^-)/a(HC_2H_3O_2)a(H_2O)$ y la Ecuación (11.11). Si despreciamos el $OH^-$ procedente de la ionización del agua, entonces $m(HC_2H_3O_2) = m(OH^-)$. La disolución es razonablemente diluida y los iones de $OH^-$ y $C_2H_3O_2^-$ tienen la misma carga, por tanto la Ecuación de Debye–Hückel (o de Davies) da $\gamma(OH^-) = \gamma(C_2H_3O_2^-)$; estos coeficientes de actividad se cancelan en $K_b$. Tenemos $a(H_2O) = 1$ y $\gamma(HC_2H_3O_2) = 1$. Tomando $y = m(OH^-)/m^\circ$. Entonces $5{,}7_1 \times 10^{-10} = y^2/(0{,}10 - y)$ y $y = 7{,}6 \times 10^{-6}$, luego $m(OH^-) = 7{,}6 \times 10^{-6}$ mol/kg. La Ecuación (11.12) da $1{,}00 \times 10^{-14} = \gamma_\pm^2 m(H_3O^+)m(OH^-)/m^{\circ 2}$. Tenemos $I_m \approx 0{,}10$ mol/kg y la Ecuación de Davies da $\log \gamma_\pm = -0{,}107$ y $\gamma_\pm = 0{,}78$. Obtenemos $m(H_3O^+) = 2{,}2 \times 10^{-9}$ mol/kg.

**11.14** Para el $H_2S$, la constante de ionización en agua a 25 °C es $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/kg. Para el $HS^-$ en agua a 25 °C, la constante de ionización es $1 \times 10^{-17}$ mol/kg. [Los valores que se dan en la literatura para esta constante varían entre $10^{-12}$ y $10^{-19}$ mol/kg. El valor que damos aquí ha sido tomado de B. Meyer y col., *Inorg. Chem.*, **22**, 2345 (1983)]. (*a*) Ignorando los coeficientes de actividad, calcule las molalidades del $H_3O^+$, $HS^-$ y $S^{2-}$ en una disolución acuosa de 0,100 mol/kg de $H_2S$ a 25 °C, realizando aproximaciones razonables para simplificar el cálculo. (*b*) Igual que en (*a*), pero incluyendo los coeficientes de actividad en el cálculo. Para la ionización del $HS^-$ use la forma (10.60) de la Ecuación de Davies.

(a) $H_2S + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + HS^-$; $HS^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + S^{2-}$. Despreciamos el $H_3O^+$ del agua. Puesto que $K_a$ de $HS^-$ es mucho menor que $K_a$ de $H_2S$, el $H_3O^+$ del segundo proceso de ionización es mucho menor que el del primer proceso. Debido a la pequeñez de $K_a$ de $HS^-$, la ionización de $HS^-$ no modifica significativamente la molalidad de $HS^-$. Por tanto, consideramos $m(H_3O^+) = m(HS^-)$, y

$y = m(H_3O^+)/m^\circ$. Despreciando los coeficientes de actividad, obtenemos $1{,}0 \times 10^{-7} = y^2/(0{,}10 - y) \approx y^2/0{,}10$ y $y = 1{,}0 \times 10^{-4}$; por tanto $m(H_3O^+) = 1{,}0 \times 10^{-4}$ mol/kg = $m(HS^-)$.
Sea $z = m(S^{2-})/m^\circ$. Para la ionización de $HS^-$: $1 \times 10^{-17} =$
$(1{,}0 \times 10^{-4})z/(0{,}00010 - z) \approx (0{,}00010)z/0{,}00010 = z$ y $m(S^{2-}) = 1 \times 10^{-17}$ mol/kg.

**(b)** Partiendo de (*a*), $m(H_3O^+) \approx 1 \times 10^{-4}$ mol/kg $\approx m(HS^-)$, así que $I_m = 1 \times 10^{-4}$ mol/kg. La Ecuación de Davies da $\log \gamma_\pm = -0{,}0050$ y $\gamma_\pm = 0{,}988$ para $H_3O^+$ y $HS^-$. Por tanto, $1{,}0 \times 10^{-7} = (0{,}988)^2y^2/0{,}10$ y también $y = 1{,}0_1 \times 10^{-4}$; de ahí, $m(H_3O^+) = m(HS^-) = 1{,}0_1 \times 10^{-4}$ mol/kg. La Ecuación de Davies da $\log \gamma(H_3O^+) = -0{,}0050$ y $\gamma(H_3O^+) = 0{,}988$; del mismo modo, $\gamma(HS^-) = 0{,}988$; $\gamma(S^{2-}) = 0{,}954$. Entonces $1 \times 10^{-17} = (0{,}988)(1{,}01 \times 10^{-4})(0{,}954)z/0{,}988(1{,}01 \times 10^{-4})$ y $m(S^{2-}) = 1 \times 10^{-17}$ mol/kg.

**11.15** Dados los valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$ (kJ/mol): $-454{,}8$ para $Mg^{2+}(ac)$, $-128{,}0$ para $IO_3^-(ac)$ y $-587{,}0$ para el par iónico $MgIO_3^+(ac)$, calcule $K^\circ$ a 25 °C para $Mg^{2+}(ac) + IO_3^-(ac) \rightleftarrows MgIO_3^+(ac)$.

$\Delta G^\circ$/(kJ/mol) = $-587{,}0 + 454{,}8 + 128{,}0 = -4{,}2$. $\ln K^\circ = -\Delta G^\circ/RT = 1{,}694$; $K^\circ = 5{,}44$.

**11.16** Para el $CuSO_4$, la constante de equilibrio de la asociación de iones para dar pares iónicos $CuSO_4$ ha sido determinada por medidas de conductividad, obteniendo un valor de 230 kg/mol en disolución acuosa a 25 °C. Use la Ecuación de Davies (10.71) para calcular la molalidad del $Cu^{2+}$, $\gamma_\pm$ y $\gamma_\pm^\dagger$ [Ecuación (10.77)] en una disolución acuosa de 0,0500 mol/kg de $CuSO_4$ a 25 °C. (*Sugerencia*: Primero estime $\gamma_\pm$ despreciando la asociación iónica; luego use este valor de $\gamma_\pm$ estimado para calcular una molalidad aproximada de $Cu^{2+}$; entonces calcule una $I_m$ y $\gamma_\pm$ mejoradas, recalculando luego la molalidad de $Cu^{2+}$. Repita el proceso todas las veces que sea necesario hasta obtener la convergencia).

$Cu^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows CuSO_4(ac)$. Despreciando la asociación iónica, $I_m \approx 0{,}20$ mol/kg y aplicando la Ecuación de Davies obtenemos $\log \gamma_\pm \approx -0{,}5080$ y $\gamma_\pm \approx 0{,}310$. Sea $m[CuSO_4(ac)]/m^\circ = z$.
Utilizando la estimación inicial de $\gamma_\pm$ en $K_m$ para la reacción de asociación da $230 \approx z/(0{,}310)^2(0{,}0500 - z)^2$ y $z^2 - 0{,}1452z + 0{,}0025 = 0$. Hallamos las raíces $z = 0{,}0200$ y $0{,}125$.
Puesto que $z$ no puede exceder de 0,05, tenemos $m[CuSO_4(ac)] \approx 0{,}0200$ mol/kg y $m(Cu^{2+}) \approx 0{,}0300$ mol/kg. Esto da una estimación más aproximada de $I_m \approx 0{,}12$ mol/kg; la Ecuación de Davies da una estimación mejorada de $\gamma_\pm \approx 0{,}354$. Entonces $230 \approx z/(0{,}354)^2(0{,}0500 - z)^2$ y $z^2 - 0{,}1347z + 0{,}0025 = 0$; despejamos $z = 0{,}0222$. Por tanto, $m(Cu^{2+}) \approx 0{,}0278$ mol/kg y $I_m \approx$ 0,1112 mol/kg. La Ecuación de Davies da $\gamma_\pm \approx 0{,}361$, que nos conduce a $z = 0{,}0226$.
Repitiendo el proceso obtenemos, $\gamma_\pm \approx 0{,}363$ y $z = 0{,}0227$.
No hace falta repetir de nuevo el proceso, y $\gamma_\pm = 0{,}363$ y $m(Cu^{2+}) = 0{,}0273$ mol/kg.
Tenemos $\alpha = 0{,}0273/0{,}0500 = 0{,}546$. Puesto que $\nu_+ = \nu_- = 1$, la Ecuación (10.77) se reduce a (ver Problema 10.43) $\gamma_\pm^\dagger = \alpha\gamma_\pm^2 = 0{,}546(0{,}363)^2 = 0{,}198$. ($\gamma_\pm^\dagger$ experimental es 0,217.)

**11.17** Escriba un programa que calcule la molalidad de los pares iónicos $MX^{z_+ + z_-}(ac)$ en una disolución de electrolito fuerte $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ a una molalidad estequiométrica dada de electrólito, empleando como valor de entrada un valor de la constante de equilibrio de formación de pares iónicos. Use la Ecuación de Davies para obtener $\gamma_+$ y $\gamma_-$ [léase la frase que sigue a (10.71)]. Vea el Problema 11.16 para más ayuda. Compruebe el programa con unos cuantos valores en la Figura 10.10.

Un programa en BASIC es

```
2 INPUT "M0"; M0
5 INPUT "K"; K
10 INPUT "NUPLUS"; NP
15 INPUT "NUMINUS"; NM
20 INPUT "ZPLUS"; ZP
25 INPUT "ZMINUS"; ZM
30 NU=NP+NM
333 X=0:MP=NP*M0
335 IM=.5*(ZP^2*(NP*M0–X)+
ZM^2*(NM*M0–X)+(ZP+ZM)*
    (ZP+ZM)*X)
340 GOSUB 600
345 B=–GG/(K*GP*GM)–NU*M0
350 C=NP*NM*M0*M0
355 RT=SQR(B*B–4*C)
360 X1=(–B+RT)/2
365 X2=(–B–RT)/2
370 IF X1>0 THEN 410 ELSE
    X=X2:GOTO 440
410 IF X1<M0 THEN X=X1 ELSE X=X2
440 MM=M0*NP–X
450 IF ABS(MM–MP)/MP<0.0002
    THEN 490
455 MP=MM
460 GOTO 335
490 PRINT "ION PAIR MOLALITY";X
500 STOP
620 LP=ZP*ZP*CC     600 S=SQR(IM)
610 CC= –(S/(S+1)–.3*IM)*.51
660 GM=10^LM
670 GG=10^LI
680 RETURN
630 LM=ZM*ZM*CC
640 LI=(ZP+ZM)*(ZP+ZM)*CC
650 GP=10^LP
```

**11.18** Diseñe una hoja de cálculo y utilice un programa de cálculo para resolver el ejemplo del HOI (Ejemplo 11.3 en la Sección 11.3). Asuma los coeficientes de actividad iguales a 1 sin tener en cuenta más aproximaciones. Evite las manipulaciones algebraicas. Cumpla las expresiones de la constante de equilibrio, la condición de electroneutralidad, y la conservación de la materia para el grupo IO.

Se introducen los valores reales de $K_w^\circ$ y $K_a$ en sus celdas correspondientes. Se introducen los valores iniciales $[H^+] = 1 \times 10^{-7}$, $[OH^-] = 1 \times 10^{-7}$, $[OI^-] = 0$, $[HOI] = 1 \times 10^{-4}$, en las suyas, y también los valores $K_w$ y $K_a$, calculados a partir de $[H^+][OH^-]$ y $[H^+][OI^-]/[HOI]$ respectivamente. Se introduce en una celda la molaridad IO total, calculada a partir de $[HOI] + [OI^-]$. Después se introducen en las celdas específicas los errores relativos (no absolutos) para las dos constantes en equilibrio, y por último, $10^{11}$ veces $[H^+] - [OH^-] - [OI^-]$. (Puesto que las concentraciones iónicas son muy pequeñas, el programa Excel Solver considerará que la condición de neutralidad eléctrica se cumple dentro de su precisión establecida, aún cuando la carga esté claramente en desequilibrio. Por esto se introduce el factor $10^{11}$). El Solver está diseñado para hacer que el error relativo en $K_a$ sea igual a cero, cambiando las cuatro concentraciones sujetas a las limitaciones de que el error relativo $K_w$ sea cero; que la total [IO] sea 0,0001, que $10^{11}$ veces $[H^+] - [OH^-] - [OI^-]$ sea cero, que todas las concentraciones sean no sean negativas, que $[H^+]$ sea mayor que $[OH^-]$, y que [HOI] y $[OI^-]$ no superen 0,0001. Seleccionamos "Options" en los Parámetros del Solver y comprobamos los resultados en "Use Automatic Scaling"; esto permite que el Solver resuelva los problemas que implican diferentes cantidades de muy diferente magnitud. El Excel 2000 Solver da $[H^+] = 1{,}11 \times 10^{-7}$, $[OH^-] = 9{,}02 \times 10^{-8}$, $[OI^-] = 2{,}07 \times 10^{-5}$.

**11.19** Cuando se dan dos o más equilibrios iónicos simultáneamente, se puede emplear el siguiente procedimiento sistemático. **1.** Escribir la expresión de la constante de equilibrio para cada reacción. **2.** Escribir la condición

de neutralidad eléctrica de la disolución. **3**. Escribir las relaciones que expresan la conservación de la materia para las sustancias que se añaden a la disolución. **4**. Resolver el conjunto de ecuaciones simultáneas obtenido, haciendo aproximaciones razonables donde sea posible. Para una disolución acuosa diluida de un ácido débil HX con molalidad estequiométrica $m$: (*a*) lleve a cabo los pasos 1 y 2, suponiendo que $a(H_2O) = 1$ y $\gamma = 1$ para cada ion (no desprecie la ionización del agua), (*b*) lleve a cabo el paso 3 para el grupo de átomos X (que incluye las especies HX y $X^-$); (*c*) manipule el conjunto de las cuatro ecuaciones simultáneas con cuatro incógnitas que se obtienen hasta eliminar todas las molalidades menos $m(H_3O^+)$ para llegar a

$$y^3 + K_a y^2 - (K_w + mK_a)y - K_a K_w = 0$$

donde $y \equiv m(H_3O^+)$. Esta es una ecuación cúbica que puede resolverse para obtener $m(H_3O^+)$.

**(a)** Los equilibrios son $HX + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + X^-$ y $2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$. Considerando los coeficientes de actividad como 1, obtenemos: (1) $K_a = m(X^-)m(H_3O^+)/m(HX)$ y (2) $K_w = m(H_3O^+)m(OH^-)$. La neutralidad eléctrica da (3) $m(H_3O^+) = m(OH^-) + m(X^-)$.

**(b)** La conservación de X da (4) $m = m(HX) + m(X^-)$.

**(c)** Utilizando la Ecuación (2) para eliminar $m(OH^-)$ y la Ecuación (4) para eliminar $m(X^-)$, encontramos que las Ecuaciones (1) y (3) se convierten en: (1)′ $K_a = m(H_3O^+)m(X^-)/[m - m(X^-)]$ y (3)′ $m(H_3O^+) = K_w/m(H_3O^+) + m(X^-)$. Sea $y = m(H_3O^+)$. Resolviendo (3)′ para $m(X^-)$ y sustituyéndo en (1)′, obtenemos $y^3 + K_a y^2 - (K_w + mK_a)y - K_a K_w = 0$.

**11.20** Resuelva el ejemplo del HOI (Ejemplo 11.3 en la Sección 11.3) mediante la utilización de un programa con una hoja de cálculo para resolver la ecuación cúbica que aparece en el Problema 11.19.

En la ecuación cúbica del Problema 11.19, consideramos $K_a = 2{,}3 \times 10^{-11}$, $K_w = 1{,}0 \times 10^{-14}$, y $m = 1{,}0 \times 10^{-4}$ (donde se han omitido las unidades). Designamos una celda para $y$ e introducimos un valor inicial en dicha celda. En otra celda, introducimos la fórmula para la parte izquierda de la ecuación cúbica y utilizamos el Solver para hacer que esta celda sea igual a cero, sujeta a la restricción de que $y$ (la concentración de $H^+$) se halle entre $10^{-7}$ y $10^{-4}$. Encontramos que para cualquier valor inicial para $y$ en este rango, el Solver muestra que ha hallado la solución sin modificar el valor inicial. Esto es debido a que la parte izquierda de la ecuación cúbica es extremadamente próxima a cero para valores de $y$ en este rango. Por tanto, multiplicamos la expresión de la parte izquierda de la ecuación cúbica por $10^{22}$ e imponemos que esta cantidad sea igual a cero. Con un valor inicial de $1 \times 10^{-7}$, el Solver da $y = 1{,}11 \times 10^{-7}$.

**11.21** Sean $K_{c,a}$ y $K_{m,a}$ las constantes de equilibrio de la ionización de un ácido HX en la escala de concentraciones y en la escala de molalidades, respectivamente. (*a*) Use la relación $\gamma_{c,i} c_i = \rho_A \gamma_{m,i} m_i$ (demostrada en el Problema 10.15) para mostrar que $K_{c,a}/K_{m,a} = \rho_A$. Dado que $\rho_A = 0{,}997$ kg/dm$^3$ para el agua a 25 °C, $K^{\circ}_{c,a}$ y $K^{\circ}_{m,a}$ tienen esencialmente el mismo valor numérico para disoluciones acuosas. (*b*) Demuestre que en una disolución diluida, $c_i/m_i \approx \rho_A$. Por tanto, la molalidad en mol/kg y la concentración en mol/dm$^3$ son numéricamente casi iguales para cada soluto en disoluciones acuosas diluidas. (*c*) Demuestre que $\gamma_{c,i} \approx \gamma_{m,i}$ en disoluciones acuosas diluidas.

**(a)** Para $HX + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + X^-$, $K_{m,a}$ se obtiene de (11.14) omitiendo $m^{\circ}$'s y donde los $\gamma$'s son $\gamma_m$'s. + y − indicaciones $H_3O^+$ y $X^-$, tenemos $\dfrac{K_{c,a}}{K_{m,a}} = \dfrac{(\gamma_{c,+}c_+/\gamma_{m,+}m_+)(\gamma_{c,-}c_-/\gamma_{m,-}m_-)}{\gamma_{c,HX}c_{HX}/\gamma_{m,HX}m_{HX}}$.

La sustitución de $\gamma_{c,i}c_i/\gamma_{m,i}m_i = \rho_A$ para $i = +$, $i = -$, y $i = HX$ da $K_{c,a}/K_{m,a} = (\rho_A)^2/\rho_A = \rho_A$.

(b) $c_i = n_i/V$ y $m_i = n_i/w_A$, entonces $c_i/m_i = w_A/V$. En una disolución diluida, el volumen de la disolución es aproximadamente igual al volumen del disolvente puro, por lo tanto $c_i/m_i \approx w_A/V_A^* = \rho_A$.

(c) Sustituyendo $c_i/m_i = \rho_A$ en $\gamma_{c,i}c_i = \rho_A\gamma_{m,i}m_i$ da $\gamma_{c,i} \approx \gamma_{m,i}$.

**11.22** La teoría de Fuoss de la formación de pares iónicos da la siguiente expresión (*en unidades del SI*) para la constante de equilibrio en la escala de concentraciones para la reacción de asociación $M^{z_+} + X^{z_-} \rightleftarrows MX^{z_+ + z_-}$ en disolución:

$$K_c = \frac{4}{3}\pi a^3 N_A \exp b \tag{11.39}$$

donde $N_A$ es el número de Avogadro, $a$ es el diámetro iónico medio (al igual que en la teoría de Debye–Hückel), y $b$ viene definido por

$$b \equiv z_+|z_-|e^2/4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{r,A}aKT \tag{11.40}$$

donde los símbolos en (11.40) se definen igual que en (10.62). [Para la deducción de la Ecuación (11.39), véase R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 5059 (1958)]. Para el valor $a = 4{,}5$ Å, use la ecuación de Fuoss para calcular la constante de equilibrio de asociación iónica $K_c$ en disoluciones acuosas a 25°C para: (*a*) electrólitos 1:1; (*b*) electrólitos 2:1; (*c*) electrólitos 2:2; (*d*) electrólitos 3:2. (*Sugerencia*: Debe tener cuidado con las unidades de $a$. Nótese que las unidades tradicionales de $K_c$ son dm³/mol). Medidas de conductividad muestran que en disoluciones acuosas a 25°C, la constante de equilibrio de asociación iónica es normalmente del orden de 0,3 dm³/mol para electrólitos 1:1, 5 dm³/mol para electrólitos 2:1, 200 dm³/mol para electrólitos 2:2 y 4000 dm³/mol para electrólitos 3:2. ¿Cómo reproduce la ecuación de Fuoss estos valores experimentales?

(a) De la Sección 10.8, $\varepsilon_{r,A} = 78{,}4$ para agua a 25°C. Para un electrólito 1:1, $b =$

$$\frac{(1)(1)(1{,}602\times10^{-19}\text{ C})^2}{4\pi(8{,}854\times10^{-12}\text{ C}^2/\text{N-m}^2)78{,}4(4{,}5\times10^{-10}\text{ m})(1{,}381\times10^{-23}\text{ J/K})(298{,}1\text{ K})}\quad b = 1{,}588$$

$K_c = (4/3)\pi(4{,}5\times10^{-10}\text{ m})^3(6{,}022\times10^{23}\text{ mol}^{-1})e^{1{,}588} = 0{,}00112(10\text{ dm})^3/\text{mol} = 1{,}12\text{ dm}^3/\text{mol}$

(b) $z_+ = 2$ y $|z_-| = 1$, entonces $b = 2(1)(1{,}588) = 3{,}176$ y obtenemos $K_c = 5{,}51$ dm³/mol.

(c) $b = 6{,}352$ y $K_c = 132$ dm³/mol.

(d) $b = 9{,}528$ y $K_c = 3160$ dm³/mol. Las $K_c$ tienen las magnitudes correctas.

## Sección 11.4 Equilibrios químicos de sólidos o líquidos puros

**11.23** Calcule la actividad a 25°C del NaCl(*s*) a 1, 10, 100 y 1000 bar. La densidad del NaCl a 25°C y 1 bar es 2,16 g cm⁻³.

$V_m = M/\rho = (58{,}44\text{ g/mol})/(2{,}16\text{ g/cm}^3) = 27{,}0_4\text{ cm}^3/\text{mol}$. De (11.23), $\ln a_i \equiv (P - P_0)V_{m,i}/RT =$ $(P - 1\text{ bar})(27{,}0_4\text{ cm}^3/\text{mol})/(83{,}14\text{ cm}^3\text{-bar/mol-K})(298{,}1\text{ K}) = 0{,}00109_2\text{ bar}^{-1}(P - 1\text{ bar})$. A 1, 10, 100, y 1000 bar, tenemos $\ln a_i = 0$; 0,0098; 0,108; y 1,09; y obtenemos $a_i = 1$; 1,01; 1,11; y 2,98; respectivamente.

**11.24** Para el $AgBrO_3$ en agua a 25°C y 1 bar, $K_{ps} = 5{,}38 \times 10^{-5}$ mol/kg. Calcule la solubilidad del $AgBrO_3$ en agua a 25°C. Desprecie la formación de pares iónicos.

$K_{ps} = 5{,}38 \times 10^{-5}$ mol$^2$/kg$^2$ $= \gamma_\pm^2\, m(Ag^+)^2$. Con la aproximación inicial $\gamma_\pm \cong 1$, tenemos $m(Ag^+) \cong 0{,}0073_3$ mol/kg, que da $I_m = 0{,}0073$ mol/kg.
La Ecuación de Davies da $\gamma_\pm \cong 0{,}91_4$
Aquí $\gamma_\pm$ da $m(Ag^+) = 0{,}00802$ mol/kg, que da $I_m = 0{,}00802$ mol/kg y $\gamma_\pm = 0{,}91_1$.
Aquí $\gamma_\pm$ da $m(Ag^+) = 0{,}00805$ mol/kg de solubilidad.

**11.25** Para el $CaF_2$ a 25°C y 1 bar en agua, $K_{ps} = 3{,}2 \times 10^{-11}$. Calcule la solubilidad del $CaF_2$ en agua a 25°C y 1 bar. En esta disolución diluida se puede despreciar la formación de pares iónicos.

$CaF_2(s) \rightleftarrows Ca^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$. $m(F^-) = 2m(Ca^{2+})$ y $K_{sp} = 3{,}2 \times 10^{-11}$ mol$^3$/kg$^3$ $= \gamma_\pm m(Ca^{2+})\gamma_\pm^2\,[m(F^-)]^2 = 4\gamma_\pm^3[m(Ca^{2+})]^3$. Con $\gamma_\pm \cong 1$, tenemos $m(Ca^{2+}) = 2{,}0 \times 10^{-4}$ mol/kg.
Esto da $I_m = \frac{1}{2}[4(2{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol/kg}) + 4{,}0 \times 10^{-4}\ \text{mol/kg}] = 6{,}0 \times 10^{-4}$ mol/kg.
La Ecuación de Davies da $\gamma_\pm = 0{,}94_4$. Con $\gamma_\pm$ obtenemos $m(Ca^{2+}) = 2{,}1 \times 10^{-4}$ mol/kg.

**11.26** Calcule $K_{ps}$ del $BaF_2$ en agua a 25°C y 1 bar, dados los siguientes valores de $\Delta_f G^\circ_{298}$ (kJ/mol): −560,77 para el $Ba^{2+}(ac)$, −278,79 para el $F^-(ac)$, −1156,8 para el $BaF_2(s)$.

Para $BaF_2(s) \rightleftarrows Ba^{2+}(ac) + 2F^-(ac)$, $\Delta G^\circ_{298} = [-560{,}77 + 2(-278{,}79) - (-1156{,}8)]$ kJ/mol $= 38{,}4_5$ kJ/mol $= -RT \ln K_{ps}$, y $K_{sp} = 1{,}8_4 \times 10^{-7}$ mol$^3$/kg$^3$.

**11.27** (*a*) Use los datos de $\Delta_f G^\circ$ del Apéndice para calcular $K_{ps}$ del KCl en agua a 25°C. (*b*) Una disolución saturada de KCl en agua a 25°C tiene una molalidad de 4,82 mol/kg. Calcule $\gamma_\pm$ del KCl en una disolución acuosa saturada a 25°C.

**(a)** $KCl(s) \rightleftarrows K^+(ac) + Cl^-(ac)$. $\Delta G^\circ_{298} = (-283{,}27 - 131{,}228 + 409{,}14)$ kJ/mol $= -5{,}36$ kJ/mol $= -RT \ln K_{ps}$. $\ln K_{ps} = (5360\ \text{J/mol})/(8{,}3145\ \text{J/mol-K})(298\ \text{K}) = 2{,}16$. $K_{ps} = 8{,}7$ y $K_{sp} = 8{,}7$ mol$^2$/kg$^2$.

**(b)** $K_{sp} = \gamma_\pm^2 m(K^+)m(Cl^-) = \gamma_\pm^2(\alpha m_\pm)(\alpha m_\pm) = \gamma_\pm^2\alpha^2 m_\pm^2 = (\gamma_\pm^+)^2 m_+^2$. $(\gamma_\pm^+)^2 = K_{ps}/m_+^2 = 8{,}7/(4{,}82)^2$ y $\gamma_\pm^+ = 0{,}61$.

**11.28** La constante de equilibrio de formación de pares iónicos para el $CaSO_4$ en agua a 25°C es 190 kg/mol. La solubilidad del $CaSO_4$ en agua a 25°C es 2,08 g por kilogramo de agua. Calcule $K_{ps}$ para el $CaSO_4$ en agua a 25°C. (*Sugerencia:* Obtenga una estimación inicial de la molalidad del par iónico y las molalidades de los iones ignorando los coeficientes de actividad. Estime $I_m$ y úselo para estimar $\gamma_\pm$. Calcule entonces las molalidades iónicas. Obtenga así un valor mejorado de $\gamma_\pm$ calculando luego las molalidades iónicas. Repita los cálculos hasta que se obtenga la convergencia. Luego calcule $K_{ps}$).

$Ca^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows CaSO_4(ac)$. 2,08 g son $0{,}0152_8$ mol de $CaSO_4$. Deje que se formen $z$ mol/kg de pares de iones para $CaSO_4$. Entonces, $190 = z/\gamma_\pm^2(0{,}0152_8 - z)^2$ o $z^2 - (0{,}0305_m + 1/190\gamma_\pm^2)z + 0{,}000233_5 = 0$
La fórmula cuadrática da como resultado, $z = 0{,}0152_8 + 1/380\gamma_\pm^2 \pm \frac{1}{2}(0{,}000322/\gamma_\pm^2 + 0{,}0000277/\gamma_\pm^4)^{1/2}$
Inicialmente consideramos $\gamma_\pm = 1$ y obtenemos $z \approx 0{,}00856$ (donde se utiliza el signo menos, ya que $z$ no puede exceder de 0,015). Por tanto, nuestras estimaciones iniciales son $m(Ca^{2+}) \approx 0{,}0067_2 \approx m(SO_4^{2-})$; esto da $I_m \approx 0{,}0269$ mol/kg. La Ecuación de Davies nos da $\log \gamma_\pm \approx -0{,}0271$ y $\gamma_\pm \approx 0{,}536$. Utilizando $\gamma_\pm$ en la ecuación mencionada para $z$ tenemos $z \approx 0{,}00536$ y $m(Ca^{2+}) \approx 0{,}0099_2$ mol/kg. Entonces, $I_m \approx 0{,}0397$

mol/kg, $\log \gamma_\pm \approx -0{,}315$, $\gamma_\pm \approx 0{,}485$. Este $\gamma_\pm$ da $z \approx 0{,}00485$ y $m(Ca^{2+}) \approx 0{,}0104_3$ mol/kg. Entonces $I_m \approx 0{,}0417$ mol/kg, $\log \gamma_\pm \approx -0{,}320$, $\gamma_\pm \approx 0{,}478$. Esto da $z \approx 0{,}00478$, $I_m \approx 0{,}0420$ mol/kg, $\gamma_\pm \approx 0{,}477$. Esto da como resultado $z = 0{,}00477$, que es el valor de convergencia. Por tanto, $m(Ca^{2+}) = m(SO_4^{2-}) = 0{,}0105_1$ mol/kg y $K_{sp} = \gamma_\pm^2 m(Ca^{2+}) m(SO_4^{2-}) = (0{,}477)^2(0{,}0105_1 \text{ mol/kg})^2 = 2{,}5_1 \times 10^{-5}$ mol$^2$/kg$^2$.

**11.29** Use los datos del Apéndice para calcular la presión del equilibrio de $CO_2$ sobre $CaCO_3$ (calcita) a 25°C.

$CaCO_3(\text{calcita}) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$. $\Delta G^\circ_{298} = (-604{,}03 - 394{,}359 + 1128{,}79)$ kJ/mol = 130, 40 kJ/mol $= -RT \ln K^\circ$. $\ln K^\circ = -(130400 \text{ J/mol})/(8{,}3145 \text{ J/mol-K})(298{,}15 \text{ K}) = -52.60$, $K^\circ = 1{,}4 \times 10^{-23} = P(CO_2)/P^\circ$, donde consideramos las actividades de los sólidos como 1 y presuponemos el vapor ideal. Por lo tanto, $P(CO_2) = 1{,}4 \times 10^{-23}$ bar.

**11.30** La constante de equilibrio de la reacción $Fe_3O_4(s) + CO(g) \rightleftarrows 3FeO(s) + CO_2(g)$ es 1,15 a 600°C. Calcule la composición de equilibrio de una mezcla de 2,00 moles de $Fe_3O_4$, 3,00 moles de CO, 4,00 moles de FeO y 5,00 moles de $CO_2$ a 600°C. Suponga que la presión es lo suficientemente baja como para que los gases se comporten idealmente.

Considerando las actividades de los sólidos como 1 y suponiendo gases ideales, tenemos $K^\circ = P(CO_2)/P(CO) = 1{,}15 = n(CO_2)/n(CO)$. Puesto que el valor inicial $n(CO_2)/n(CO)$ excede de 1,15, la posición de equilibrio está a la izquierda. Deje que $z$ moles de $CO_2$ reaccionen hasta alcanzar el equilibrio. Entonces, $1{,}15 = (5 - z)/(3 + z)$ $z = 0{,}72$ mol. Las cantidades en el equilibrio son $n(Fe_3O_4) = 2{,}72$ mol, $n(CO) = 3{,}72$ mol, $n(FeO) = 1{,}84$ mol, $n(CO_2) = 4{,}28$ mol.

**11.31** (*a*) Si se añaden 5,0 g de $CaCO_3(s)$ a un recipiente de 4000 cm$^3$ a 1073 K, calcule las cantidades finales de $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ presentes. Use la $K^\circ$ del Problema 11.37. (*b*) Igual que en (*a*), siendo la cantidad inicial de $CaCO_3$ de 0,5 g.

$K^\circ = P(CO_2)/P^\circ = (183 \text{ torr})/(750 \text{ torr}) = 0{,}244$.

**(a)** (5,0 g)/(100,1 g/mol) = 0,050 mol $CaCO_3$.
Tenemos $n_{CO_2} = (0{,}244 \text{ bar})(4000 \text{ cm}^3)/(83{,}14 \text{ cm}^3\text{-bar/mol-K})(1073 \text{ K}) = 0{,}0109$ mol. De aquí se desprende que la composición de equilibrio es 0,039 mol de $CaCO_3$, 0,0109 mol de CaO y 0,0109 mol de $CO_2$.

**(b)** 0,0050 mol de $CaCO_3$ no son suficientes para dar 0,0109 mol de $CO_2$; por tanto todo el $CaCO_3$ se disocia para dar 0 mol de $CaCO_3$, 0,0050 mol de CaO, y 0,0050 mol de $CO_2$.

**11.32** La reacción $CaCO_3(s) \rightleftarrows CaO(s) + CO_2(g)$ tiene $K^\circ = 0{,}244$ a 800°C. A 800°C, un recipiente de 4,00 l contiene sólo $CO_2(g)$ a una presión $P$. Si se añaden 0,500 g de $CaO(s)$ al recipiente, encuentre las cantidades en equilibrio de $CaCO_3(s)$, $CaO(s)$ y $CO_2(g)$ si la presión inicial de $CO_2$, $P$, es (*a*) 125 torr; (*b*) 235 torr; (*c*) 825 torr.

A las presiones dadas, podemos suponer un comportamiento de gas ideal.
Inicialmente, $n(CaO) = 0{,}00892$ mol. $K^\circ = 0{,}244 \cong P_{eq}(CO_2)/(1 \text{ bar})$ y $P_{eq}(CO_2) = 0{,}244 \text{ bar} = 183$ torr.

**(a)** La presión de 125 torr es menor que la presión de equilibrio de 183 torr cuando están presentes todas las especies, por tanto, no se produce ninguna reacción, y las cantidades finales son $n(CaCO_3) = 0$, $n(CaO) = 0{,}00892$ mol, y $n(CO_2) = (125/760)$ atm (4000 cm$^3$)/$RT = 0{,}00747$ mol.

**(b)** $P_{eq}(CO_2) = 183$ torr y $n_{eq}(CO_2) = (183/760)$ atm $(4000\ cm^3)/RT = 0{,}0109$ mol. El número inicial de moles de $CO_2$ es (235/760) atm $(V/RT) = 0{,}0140$ mol, por tanto $(0{,}0140 - 0{,}0109)$ mol = 0,0031 mol de $CO_2$ reaccionan. De ahí que $n_{eq}(CaCO_3) = 0{,}0031$ mol; $n_{eq}(CaO) = (0{,}00892 - 0{,}0031)$ mol = 0,0058 mol.

**(c)** El número inicial de moles de $CO_2$ es $n(CO_2) = (825/760)$ atm $(4000\ cm^3)/RT = 0{,}0493$ mol. Si se alcanzase la presión $P_{eq}(CO_2) = 183$ torr, entonces $(0{,}0493 - 0{,}0109)$ mol = 0,0384 mol de $CO_2$ habrían reaccionado. Pero inicialmente sólo hay 0,00892 mol de CaO, por tanto, sólo 0,00892 mol de $CO_2$ reaccionan. Las cantidades finales son, pues, $n(CaO) = 0$, $n(CaCO_3) = 0{,}00892$ mol, $n(CO_2) = (0{,}0493 - 0{,}00892)$ mol = 0,0404 mol.

## Sección 11.5 Equilibrio químico en mezclas de gases no ideales

**11.33** Use los datos del Apéndice para calcular $K^\circ_{298}$ para la reacción de gases no ideales $2HCl(g) \leftrightarrows H_2(g) + Cl_2(g)$.

La Ecuación (11.4) sostiene que: $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = 0 + 0 - 2(-95{,}299\ kJ/mol) = 190{,}598\ kJ/mol$. Por tanto, $K^\circ_{298} = 4{,}1 \times 10^{-34}$.

**11.34** Los coeficientes de fugacidad estimados a 450°C y 300 bar empleando los gráficos de la ley de estados correspondientes son $\phi_{N_2} = 1{,}14$, $\phi_{H_2} = 1{,}09$ y $\phi_{NH_3} = 0{,}91$. La constante de equilibrio para $N_2(g) + 3H_2(g) \leftrightarrows 2NH_3(g)$ a 450°C es $K^\circ = 4{,}6 \times 10^{-5}$. Usando la regla de Lewis-Randall para estimar los coeficientes de fugacidad de la mezcla, calcule la composición de equilibrio de un sistema que inicialmente contiene 1,00 mol de $N_2$ y 3,00 moles de $H_2$ y que se encuentra a 450°C y 300 bar. (*Sugerencia*: La ecuación de cuarto grado que se obtiene puede reducirse a una ecuación de segundo grado tomando la raíz cuadrada en ambos miembros).

La regla de Lewis-Randall da $\phi_i = \phi_i^*(450°C, 300\ bar)$. $N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3$. Deje que $z$ moles de $N_2$ reaccionen hasta alcanzar el equilibrio. En el equilibrio, $n_{N_2} = 1 - z$, $n_{H_2} = 3 - 3z$, y $n_{NH_3} = 2z$. $P_i = x_i P$ y $P_{N_2} = [(1 - z)/(4 - 2z)]P$, $P_{H_2} = [(3 - 3z)/(4 - 2z)]P$, $P_{NH_3} = [2z/(4 - 2z)]P$.
La parte izquierda de (11.30) es $(4{,}6 \times 10^{-5})[(0{,}91)^2/(1{,}14)(1{,}09)^3]^{-1} = 8{,}2 \times 10^{-5}$.
La parte derecha es $(P_{NH_3}/P^\circ)^2/(P_{N_2}/P^\circ)(P_{H_2}/P^\circ)^3 = (P/P^\circ)^{-2}(2z)^2/(4 - 2z)^2/(3 - 3z)^3(1 - z) = 8{,}2 \times 10^{-5}$.
Puesto que $P/P^\circ = 300$, debemos resolver $4z^2(4 - 2z)^2/3^3(1 - z)^4 = 7{,}38$. Haciendo la raíz cuadrada obtenemos $2z(4 - 2z)/(1 - z)^2 = 14{,}12$, donde no se considera el signo negativo, ya que $z$ y $4 - 2z$ deben ser positivos. Resolviendo $18{,}12z^2 - 36{,}24z + 14{,}12 = 0$ da $z = 1{,}47$ y 0,530. Ya que $z$ debe ser menor que 1 (para mantener $n_{N_2} > 0$), tenemos $z = 0{,}530$ y $n_{N_2} = 0{,}470$ mol, $n_{H_2} = 1{,}41$ mol, $n_{NH_3} = 1{,}06$ mol.

**11.35** Las temperaturas críticas para el $NH_3$, $N_2$ y $H_2$ son 405,6, 126,2 y 33,3 K, respectivamente, y las presiones críticas son 111,3, 33,5 y 12,8 atm, respectivamente. Para el $NH_3$ $\Delta_f G^\circ_{700}$ es 6,49 kcal/mol. Use la regla de Lewis-Randall y los gráficos de la ley de los estados correspondientes para los coeficientes de fugacidad (Sección 10.11) para calcular la composición de equilibrio a 700 K de un sistema que inicialmente consta de 1,00 moles de $NH_3$ si la presión se mantiene fija a 500 atm. *Nota:* Para el $H_2$ se usa $T/(T_c + 8\ K)$ y $P/(P_c + 8\ atm)$ en lugar de las expresiones usuales de la presión y temperatura reducidas, con objeto de mejorar el ajuste de los coeficientes de fugacidad observados en los gráficos de la ley de los estados correspondientes. (*Sugerencia:* La ecuación de cuarto grado que se obtiene puede reducirse a una ecuación de segundo grado tomando la raíz cuadrada en ambos miembros).

$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$. $\Delta G^\circ_{700} = 2(6{,}49 \text{ kcal/mol}) = 12{,}98 \text{ kcal/mol} = -RT \ln K^\circ$. $\ln K^\circ = -(12980 \text{ cal/mol})/(1{,}987 \text{ cal/mol-K})(700 \text{ K}) = -9{,}332$. $K^\circ = 8{,}85 \times 10^{-5}$.

La regla de Lewis es $\phi_i \approx \phi_i^*(T, P)$. For $NH_3$, $P_r = (500 \text{ atm})/(111{,}3 \text{ atm}) = 4{,}49$ y $T_r = (700 \text{ K})/(405{,}6 \text{ K}) = 1{,}73$. Para $N_2$, $P_r = 500/33{,}5 = 14{,}9$ y $T_r = 700/126{,}2 = 5{,}55$.

Para $H_2$, $P_r = 500/(12{,}8 + 8) = 24{,}0$ y $T_r = 700/(33{,}8 + 8) = 16{,}7$.

Los gráficos de Newton de $\phi$ (la referencia completa se encuentra en la Sección 10.11) dan $\phi_{NH_3} \approx 0{,}86$, $\phi_{N_2} \approx 1{,}26$, y $\phi_{H_2} \approx 1{,}16$. La parte izquierda de la Ecuación (11.30) es igual a $(8{,}85 \times 10^{-5})/[(0{,}86)^2(1{,}26)^{-1}(1{,}16)^{-3}] = 2{,}35 \times 10^{-4}$. Deje que se descompongan $2w$ moles de $NH_3$. Las cantidades en equilibrio son $n(NH_3)/\text{mol} = 1 - 2w$, $n(N_2)/\text{mol} = w$, y $n(H_2)/\text{mol} = 3w$. $n_{tot}/\text{mol} = 1 + 2w$. Usando $P_i = x_i P$ da para la Ecuación (11.30):

$$2{,}35 \times 10^{-4} = \frac{[(1-2w)/(1+2w)]^2 (507)^2}{[w/(1+2w)][3w/(1+2w)]^3 (507)^4}$$

$1631w^4 = (1 - 2w)^2(1 + 2w)^2 = [(1 - 2w)(1 + 2w)]^2 = (1 - 4w^2)^2$. Considere $z = w^2$. Entonces $1631z^2 = (1 - 4z)^2 = 1 - 8z + 16z^2$ y $1615z^2 + 8z - 1 = 0$. Hallamos $z = 0{,}0225$. Entonces $w = z^{1/2} = 0{,}150$ y $n(NH_3) = 0{,}700$ mol, $n(N_2) = 0{,}150$ mol, y $n(H_2) = 0{,}450$ mol.

## Sección 11.6 Programas computacionales para cálculos de equilibrio químico

**11.36** Utilizando la aproximación $\log_{10} \gamma_i = 0{,}1 I_m / m^\circ$ para solutos sin carga en disoluciones acuosas a 25°C, rehaga los Ejemplos 11.1 y 11.2 de la Sección 11.3, partiendo de las disoluciones ya determinadas.

En el ejemplo 11.1, hallamos $I_m = 1{,}96 \times 10^{-3}$ mol/kg = $m(H^+)$. Para este $I_m$, $\log_{10} \gamma(HX) = 0{,}1(1{,}96 \times 10^{-3})$ y $\gamma(HX) = 1{,}00045$, que cuando se utilizó en la Ecuación (11.14) no produjo ningún cambio significativo en $m(H^+)$. En el Ejemplo 11.2, $I_m = 0{,}200$ mol/kg, por tanto $\log_{10} \gamma(HC_2H_3O_2) = 0{,}0200$ y $\gamma(HC_2H_3O_2) = 1{,}047$. La Ecuación (11.14) resulta

$$1{,}75 \times 10^{-5} \text{ mol/kg} = \frac{(0{,}746)^2 m(H_3O^+)(0{,}200 \text{ mol/kg})}{1{,}047(0{,}100 \text{ mol/kg})}$$

y $m(H^+) = 1{,}65 \times 10^{-5}$ mol/kg, 5% más grande que en la respuesta del Ejemplo 11.2.

## Sección 11.7 Influencia de la temperatura y la presión en la constante de equilibrio

**11.37** Las presiones de $CO_2$ medidas sobre mezclas de $CaCO_3(s)$ y $CaO(s)$ a distintas temperaturas son:

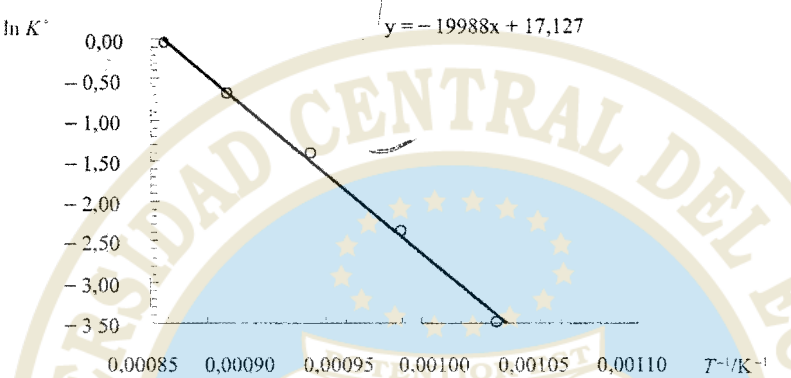
| $P$ (torr) | 23,0 | 70 | 183 | 381 | 716 |
|---|---|---|---|---|---|
| $T$ (K) | 974 | 1021 | 1073 | 1125 | 1167 |

(*a*) Calcule, a 800°C (1073 K), $\Delta G^\circ$, $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$; para $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$. No emplee los datos del Apéndice. (*b*) Estime la presión de $CO_2$ sobre una mezcla de $CaCO_3 - CaO$ a 1000°C.

**(a)** Presuponiendo el vapor ideal y tomando las actividades de los sólidos como 1, tenemos $K^\circ = P(CO_2)/P^\circ$. La Ecuación (11.32) da $[\partial \ln K^\circ/\partial(1/T)]_P = -\Delta H^\circ/R$. Representamos $\ln K^\circ$ vs. $1/T$.

Los datos son:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ln K^\circ$ | −3,485 | −2,372 | −1,411 | −0,677 | −0,046 | |
| $10^4/T$ | 10,27 | 9,79 | 9,32 | 8,89 | 8,57 | $K^{-1}$ |




La pendiente es $[0{,}00 - (-3{,}50)]/(0{,}000857 - 0{,}001031)\,K^{-1} = -2{,}01 \times 10^4$ K $= -\Delta H^\circ/R$ y $\Delta H^\circ =$ 167 kJ/mol. A 1073 K, $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = -(8{,}314$ J/mol-K)(1073 K) ln (183/750) = 12,$_6$ kJ/mol. Entonces $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ y $\Delta S^\circ_{1073} = [(167000 - 12600)$ J/mol]/(1073 K) = 144 J/mol-K.

**(b)** A partir del gráfico extrapolado, observamos ln $K^\circ = 1{,}5$ a $10^4/T = 7{,}855$, por tanto $K^\circ = 4{,}5$ y $P(CO_2) = 4{,}5P^\circ = 4{,}5$ bar.

**11.38** La constante de ionización del agua en la escala de molalidades puede representarse mediante la siguiente función de la temperatura:

$$\log K_w^\circ = 948{,}8760 - 24746{,}26(T/\text{K}) - 405{,}8639\log(T/\text{K}) + 0{,}48796(T/\text{K}) - 0{,}0002371(T/\text{K})^2$$

(Véase H. L. Clever, *J. Chem. Educ.*, **45**, 231 (1968) para un resumen sobre el trabajo experimental sobre $K_w$). Calcule $\Delta G^\circ$, $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ para la ionización del agua a 25 °C. No emplee los datos del Apéndice.

La sustitución de $T$/K = 298,15 en la ecuación da como resultado $\log K_w^\circ = -13{,}998$ y $K_w^\circ = 1{,}003 \times 10^{-14}$. Tenemos $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = -(8{,}3145$ J/mol-K)(298,15 K) ln $(1{,}003 \times 10^{-14}) =$ 79,91 kJ/mol. (Cf. Prob. 10.50.) Tenemos $(\partial \ln K^\circ/\partial T)_p = \Delta H^\circ/RT^2 =$ $2{,}302585(\partial \log K^\circ/\partial T)_p$. La diferenciación de la ecuación $K_w^\circ$ del texto (que es para $P$ = 1 bar) da $(\partial \log K_w^\circ/\partial T)_p = (24746{,}26\text{ K})/T^2 - 405{,}8639/2{,}3025857 + 0{,}48796/\text{K} - 0{,}0002371(2T/\text{K}^2) =$ 0,03376 $K^{-1}$ a 25 °C. De ahí que $\Delta H^\circ = 2{,}302585RT^2(0{,}03376\text{ K}^{-1}) = 57{,}45$ kJ/mol a 25 °C. $\Delta S^\circ_{298} = (\Delta H^\circ - \Delta G^\circ)/T = [(57450 - 79910)$ J/mol]/(298 K) = −75,3 J/mol-K.

**11.39** Use los valores estimados de $\overline{V}_i^\circ$ a 25 °C de −5,4 y 1,4 cm$^3$/mol para el $H^+(ac)$ y para el $OH^-(ac)$, respectivamente, junto con la densidad del agua, 0,997 g/cm$^3$ para estimar $K_w$ de la reacción $H_2O \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$ a 25 °C y 200 bar. Considere al $H_2O$ como una especie en disolución, de tal forma que contribuya a $\Delta K_{ideal}$. Señale todas las aproximaciones realizadas y compare con el valor experimental de $1{,}18 \times 10^{-14}$.

$\Delta V^\circ = -5{,}4\ \text{cm}^3/\text{mol} + 1{,}4\ \text{cm}^3/\text{mol} - (18{,}015\ \text{g/mol})/(0{,}997\ \text{g/cm}^3) = -22{,}1\ \text{cm}^3/\text{mol}$.
$(\partial \ln K^\circ/\partial P)_T = -\Delta V^\circ/RT$ y $\int_{P_1}^{P_2} d\ln K^\circ = -\int_{P_1}^{P_2} (\Delta V^\circ/RT)\, dP$ a $T$ constante.
Despreciando la dependencia de la presión de $\Delta V^\circ$, obtenemos $\ln (K_2^\circ/K_1^\circ) =$
$-(\Delta V^\circ/RT)(P_2 - P_1)$ y $\ln [K^\circ_{200\ \text{bar}}/(1{,}00 \times 10^{-14})] =$
$(22{,}1\ \text{cm}^3/\text{mol})(83{,}14\ \text{cm}^3\text{-bar/mol-K})^{-1}(298\ \text{K})^{-1}(199\ \text{bar}) = 0{,}178 =$
$\ln K_{200\ \text{bar}} + 32{,}236$ y $K^\circ_{200\ \text{bar}} = 1{,}19 \times 10^{-14}$.

**11.40** El cociente de las constantes de ionización para el ácido acético en agua, a 25 °C, $K_a(400\ \text{bar})/K_a^\circ(1\ \text{bar})$ es 1,191 [D. A. Lown y col., *Trans. Faraday Soc.*, **64**, 2073 (1968)]. (*a*) Calcule $\Delta V^\circ$ para la ionización del $CH_3COOH$. Señale todas las aproximaciones realizadas. (*b*) Estime la presión necesaria para duplicar $K_a$.

**(a)** Como en el Problema 11.39, despreciando la dependencia con $P$ de $\Delta V^\circ$, obtenemos $-(\Delta V^\circ/RT)(P_2 - P_1) = \ln (K_2^\circ/K_1^\circ) = \ln 1{,}191 = 0{,}1748$ y $\Delta V^\circ =$ $-0{,}1748(83{,}14\ \text{cm}^3\text{-bar/mol-K})(298{,}1\ \text{K})/(399\ \text{bar}) = -10{,}9\ \text{cm}^3/\text{mol}$.

**(b)** $\ln 2 = 0{,}693 = (10{,}9\ \text{cm}^3/\text{mol})(83{,}14\ \text{cm}^3\text{-bar/mol-K})^{-1}(298\ \text{K})^{-1}(P_2 - P_1)$ y $P_2 - P_1 = 1{,}58$ kbar, entonces $P_2 = 1{,}58$ kbar.

**11.41** (*a*) Use la Ecuación (11.32) para demostrar que

$$\left(\frac{\partial \ln K_m^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\nu_A H^*_{m,A} + \sum_{i \neq A} \nu_i \bar{H}_i^\infty}{RT^2} = \frac{\Delta H^\infty}{RT^2}$$

donde A es el disolvente. (*b*) Demuestre que $K_c/K_m = \rho_A^b$, donde $b \equiv \sum_{i \neq A} \nu_i$. (Use un resultado obtenido en el Problema 10.15). (*c*) Use los resultados de (*a*) y (*b*) para demostrar que

$$\left(\frac{\partial \ln K_c^\circ}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H^\infty}{RT^2} - \alpha_A \sum_{i \neq A} \nu_i$$

(*d*) Use (11.32) y el resultado de (*c*) para demostrar que $\bar{H}^\circ_{c,i} = \bar{H}_i^\infty - RT^2\alpha_A$, para $i \neq A$.

**(a)** Puesto que $\mu_A = \mu_A^*$, tenemos $\bar{H}_A = H^*_{m,A}$. La Ecuación (10.27) da $\bar{H}_{m,i} = \bar{H}_i^\infty$. De ahí que $\Delta H_m^\circ = \nu_A H^*_{m,A} + \sum_{i \neq A} \nu_i \bar{H}_i^\infty$ y la sustitución en (11.32) da el resultado deseado.

**(b)** $K_c/K_m = (\gamma_{x,A}x_A)^{\nu_A} \prod_{i \neq A} (\gamma_{c,i}c_i)^{\nu_i} / (\gamma_{x,A}x_A)^{\nu_A} \prod_{i \neq A} (\gamma_{m,i}m_i)^{\nu_i} =$
$\prod_{i \neq A} (\gamma_{c,i}c_i/\gamma_{m,i}m_i)^{\nu_i} = \prod_{i \neq A} (\rho_A)^{\nu_i} = \rho_A^b$, donde $b = \sum_{i \neq A} \nu_i$.

**(c)** Partiendo de (*b*), $K_m = K_c\rho_A^{-b}$ y $\ln K_m = \ln^* K_c^\circ - b \ln \rho_A + \ln^*$ (const), donde *const* implica $c^\circ$ y $m^\circ$. De ahí que $(\partial \ln K_m/\partial T)_P = (\partial \ln K_c/\partial T)_P - b(\partial \ln \rho_A/\partial T)_P = (\partial \ln K_c^\circ/\partial T)_P + b\alpha_A = \Delta H^\circ/RT^2$, donde utilizamos el resultado de la parte (*a*) y $(\partial \ln \rho/\partial T)_P = (\partial/\partial T)_P(\ln m - \ln V) =$ $-(1/V)(\partial V/\partial T)_P = -\alpha$. Por lo tanto, $(\partial \ln K_c/\partial T)_P = \Delta H^\infty/RT^2 - b\alpha_A = \Delta H^\infty/RT^2 - \alpha_A \sum_{i \neq A} \nu_i$.

**(d)** A partir de (11.32) y empleando la escala de concentración, $\Delta H_c^\circ/RT^2 = \Delta H^\infty/RT^2 - \alpha_A \sum_{i \neq A} \nu_i =$ $\nu_i H^*_{m,i}/RT^2 + \sum_{i \neq A} (\nu_i \bar{H}_i^\infty/RT^2 - \nu_i\alpha_A)$. Puesto que $\Delta H_c^\circ = \nu_A H^*_{m,A} + \sum_{i \neq A} \nu_i \bar{H}^\circ_{c,i}$, se deduce que $\bar{H}^\circ_{c,i} = \bar{H}_i^\infty - RT^2\alpha_A$ para $i \neq A$.

**11.42** ¿Para cuál de las siguientes reacciones la constante de equilibrio es una función de la presión? (*a*) $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3$; (*b*) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s)+CO_2(g)$; (*c*) $NH_3(ac)+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+(ac)+OH^-(ac)$.

La (*c*).

## Sección 11.9 Cambio de energía de Gibbs de una reacción

**11.43** Demuestre que $\Delta G^{\circ\prime} = \Delta G^\circ - 16{,}118\,\nu(H^+)RT$, donde $\Delta G^{\circ\prime}$ se define por (11.37).

$\Delta G^{\circ\prime} - \Delta G^\circ = \sum_{i\neq H^+} \nu_i\mu_i^\circ + \nu(H^+)\mu[H^+ \text{ para } a(H^+) = 10^{-7}] - [\sum_{i\neq H^+} \nu_i\mu_i^\circ + \nu(H^+)\mu^\circ(H^+)] =$
$\nu(H^+)\{\mu[H^+ \text{ para } a(H^+) = 10^{-7}] - \mu^\circ(H^+)\}$. Tenemos $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$, por tanto,
$\mu[H^+ \text{ para } a(H^+) = 10^{-7}] = \mu^\circ(H^+) + RT \ln 10^{-7} = \mu^\circ(H^+) - 16{,}118RT$. $\Delta G^{\circ\prime} - \Delta G^\circ = -16{,}118\nu(H^+)RT$.

**11.44** Para el $NH_3$, $\Delta_f G^\circ_{500}$ es 4,83 kJ/mol. Obtenga $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$ para la reacción $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ en una mezcla de 4,00 moles de $H_2$, 2,00 moles de $N_2$ y 1,00 moles de $NH_3$ mantenida a 500 K y 3,00 bar. Suponga que los gases son ideales. ¿Hacia qué lado procederá espontáneamente esta reacción, a la derecha o a la izquierda?

$\Delta G^\circ = 2(4{,}83 \text{ kJ/mol}) = 9{,}66$ kJ/mol. $Q = (P_{NH_3}/P^\circ)^2/(P_{N_2}/P^\circ)(P_{H_2}/P^\circ)^3$ y utilizando
$P_i = x_i P$ obtenemos $Q = [(1/7)3]^2/[(2/7)3][(4/7)3]^3 = 0{,}0425$. $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} =$
$\Delta G^\circ + RT \ln Q = 9660$ J/mol + (8,3145 J/mol-K)(500 K) ln 0,0425 =
−3,47 kJ/mol. Puesto que $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} < 0$, la reacción tenderá a la derecha.

## Problemas Generales

**11.45** Hemos visto en la Sección 6.6 que la adición de un reactivo a un equilibrio en fase gaseosa a $T$ y $P$ constantes puede desplazar el equilibrio de forma que se produzca una mayor cantidad de la especie añadida. Para una reacción en disolución líquida *diluida*, ¿podría desplazarse el equilibrio al añadir un *soluto* de forma que se produzca una mayor cantidad de ese soluto? (Suponga que los coeficientes de actividad se pueden aproximar a 1 y use los resultados del Problema 6.48).

Tal y como observamos en el Problema 6.48, la adición de $j$ a $T$ y $P$ constantes producirá una mayor cantidad de $j$ cuando $x_j > \nu_j/\Delta|\nu|$ donde $\nu_j$ y $\Delta|\nu|$ tienen el mismo signo. $\nu_j$ y $\Delta|\nu|$ son pequeños números enteros pequeños y los valores típicos de $\nu_j/\Delta|\nu|$ son 1/2, 2/1, 1/3, 2/3, etc. Puesto que la disolución es diluida y $j$ es un soluto, tenemos $x_j \ll 1$, y $x_j$ no excederán de $\nu_j/\Delta|\nu|$. De ahí que la respuesta es no.

**11.46** (*a*) Compruebe que $\Delta G^\circ$ para el proceso $i(dis) \rightarrow i(g)$ cumple $\Delta G^\circ = -RT \ln(K_i/P^\circ)$, donde $K_i$ es la constante de la ley de Henry para la sustancia $i$ en el disolvente. Así, $K_i/P^\circ$, que es igual a $(P_i/P^\circ)x_i^{-1}$ para una disolución diluida ideal [Ecuación (9.63)], puede interpretarse como la constante de equilibrio para $i(dis) \rightarrow i(g)$. (*b*) Dados los siguientes datos de $\Delta_f G^\circ_{298}$ (kJ/mol) de las tablas NBS, calcular $K_{i,m}$ para el $O_2$ en agua y para el $CH_4$ en agua a 25 °C y 1 bar: 16,4 para el $O_2(ac)$, −50,72 para el $CH_4(g)$, −34,33 para el $CH_4(ac)$. Debido a que, para solutos en disolución acuosa se emplea el estado normal en la escala de molalidades, la constante de la ley de Henry que se calcula es $K_{i,m}$ donde $P_i = K_{i,m}m_i$ (Sección 9.8).

(a) El logaritmo de la Ecuación (9.62) da $\ln(K_i/P^\circ) = (\mu_{i,g}^\circ - \mu_{i,a}^\circ)/RT = -\Delta G^\circ/RT$, que es la ecuación deseada.

**(b)** Para $O_2(ac) \rightarrow O_2(g)$, $\Delta G^\circ_{298}$/(kJ/mol) = 0 − 16,4 = −16,4, y la ecuación en (*a*) da $\ln(K_{f,m}/P^\circ) = -\Delta G^\circ/RT = (16400\ \text{J/mol})/RT = 6,62$; $K_{f,m}/P^\circ = 747$ y $K_{f,m} = 747$ bar.
Para $CH_4(ac) \rightarrow CH_4(g)$, $\Delta G^\circ_{298}$/(kJ/mol) = −50,72 + 34,33 = −16,39; $\ln(K_{f,m}/P^\circ) = -\Delta G^\circ/RT = 6,61$; $K_{f,m} = 744$ bar.

**11.47** ¿Verdadero o falso? (*a*) La adición de un gas químicamente inerte (por ejemplo, He) a $T$ y $P$ constantes a una mezcla gaseosa en equilibrio de reacción nunca desplazará el equilibrio. (*b*) Para una mezcla de reacción en un sistema cerrado a $T$ y $P$ constantes, el signo de $(\partial G/\partial\xi)_{T,P}$ determina la dirección en la que evoluciona la reacción; si $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} < 0$, la reacción evoluciona en la dirección directa, mientras que si $(\partial G/\partial\xi)_{T,P} > 0$, la reacción evoluciona en la dirección inversa. (*c*) Un ácido débil se encuentra totalmente disociado en el límite de dilución infinita en una disolución acuosa. (*d*) Si $\Delta G^\circ$ para una reacción es positiva, ninguna reacción ocurrirá cuando los reactivos se mezclen a $T$ y $P$ constantes. (*e*) El estado normal de una especie se toma siempre como la sustancia pura. (*f*) $\Delta G^\circ$ se refiere siempre a una transición desde reactivos *puros* en su estado normal a productos *puros* en su estado normal. (*g*) $\Delta_r S^\circ = \Delta_r H^\circ/T$.

**(a)** Falso. Las interacciones intermoleculares entre He y los gases en la reacción pueden modificar los coeficientes de fugacidad de los gases y, por tanto, variar el equilibrio.

**(b)** Verdadero. Ver Figura 4.9.

**(c)** Falso. Ver Ecuación (11.19).

**(d)** Falso. $\Delta G^\circ \neq \Delta G$ en la mezcla de reacción.

**(e)** Falso. El estado normal de la escala de molalidades es un estado en disolución.

**(f)** Falso. Ver (*e*).

**(g)** Falso.

# EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

# 12

## Sección 12.1 Propiedades coligativas

**12.1** ¿Verdadero o falso?(*a*) La adición, a $T$ y $P$ constantes, de un soluto a un disolvente $A$ puro siempre disminuye $\mu_A$. (*b*) La adición, a $T$ y $P$ constantes, de un soluto a una disolución del disolvente $A$ siempre disminuye $\mu_A$.

**(a)** V. **(b)** V.

## Sección 12.2 Disminución de la presión de vapor

**12.2** ¿Verdadero o falso? (*a*) La adición de un soluto no volátil a un disolvente puro a $T$ constantes siempre disminuye la presión de vapor. (*b*) La presión de vapor de una disolución de $A$ y $B$ a la temperatura $T$ es siempre menor que la presión de vapor de $A$ puro a esa $T$.

**(a)** V. **(b)** F.

**12.3** La presión de vapor del agua a 110°C es 1074,6 torr. Calcule la presión de vapor a 110°C de una disolución al 2,00 % en peso de sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) en agua. Indique cualquier aproximación que haya utilizado.

La contribución de la sacarosa a la presión de vapor puede despreciarse. $P = P_A = a_A P_A^*$. Ya que la solución está diluida razonablemente, podemos tomar $a_A \approx x_A$ y $P = x_A P_A^*$. En 100 g de Disolución hay (98,00 g)/(18,015 g/mol) = 5,440 mol de agua y (2,00 g)/(342,3 g/mol) = 0,00584 mol de sacarosa. Entonces $x_A = 0{,}99893$ y $P_A = 0{,}99893(1074{,}6 \text{ torr}) = 1073{,}4$ torr.

## Sección 12.3 Descenso del punto de congelación y aumento del punto de ebullición

**12.4** ¿Verdadero o falso?(*a*) La temperatura del sistema permanece constante cuando se congela agua pura a presión constante. (*b*) La temperatura del sistema permanece constante cuando una disolución acuosa de sacarosa se congela a presión constante. (*c*) En la ecuación $\Delta T_f = -k_f m_B$ se supone que el soluto $B$ es no volátil. (*d*) En una disolución el $\mu_A$ del disolvente $A$ debe ser menor que el $\mu_A$ de $A$ puro a la misma $T$ y $P$ con tal que la disolución no este superenfriada o supersaturada. (*e*) En una disolución superenfriada el $\mu_A$ del disolvente $A$ es mayor que el $\mu_A$ de $A$ puro a la misma $T$ y $P$. (*f*) Cuanto mayor es el peso molecular de un soluto no electrólito, menor es el descenso crioscópico producido por un gramo de ese soluto en 1000 g de disolvente. (*g*) Si un soluto se dimeriza parcialmente en un disolvente, el descenso crioscópico es menor que el que se obtendría si el soluto no se dimerizase. (*h*) Si $\Delta T_f$ es −1,45°C, entonces $\Delta T_f = -1{,}45$ K.

(a) V. (b) F. (c) F. (d) V. (e) V. (f) V. (g) V.

**12.5** El ciclohexano, $C_6H_{12}$, tiene un punto de fusión normal de 6,47°C, y el calor de fusión a esta temperatura es 31,3 J/g. Calcule el punto de congelación de una disolución de 226 mg de pentano, $C_5H_{12}$, en 16,45 g de ciclohexano. Explique las suposiciones o aproximaciones empleadas.

$n_{C_5H_{12}} = (0{,}226\text{ g})(1\text{ mol}/72{,}15\text{ g}) = 0{,}00313_2$ mol. $m_{C_5H_{12}} = (0{,}00313_2\text{ mol})/(0{,}01645\text{ kg}) = 0{,}190_4$ mol/kg. $k_f = M_A RT_f^{*2}/\Delta_{fus}H_{m,A} = (84{,}16\text{ g/mol})(8{,}3145\text{ J/mol-K})(279{,}62\text{ K})^2/(31{,}3\text{ J/g})(84{,}16\text{ g/mol}) = 2{,}08 \times 10^4$ K g/mol = 20,8 K kg/mol. $\Delta T_f = -k_f m = -(20{,}8\text{ K kg/mol}) \times (0{,}190_4\text{ mol/kg}) = -3{,}96$ K. $T_f = 6{,}47\,^\circ\text{C} - 3{,}96\,^\circ\text{C} = 2{,}51\,^\circ\text{C}$. Hemos considerado que es una disolución idealmente diluida y que sólo se congela el ciclohexano puro.

**12.6** El punto de congelación de una disolución de 2,00 g de maltosa en 98,0 g de agua es −0,112°C. Estime el peso molecular de la maltosa. Véase el Problema 12.7 donde se obtiene un resultado más exacto.

$m = -\Delta T_f/k_f = (0{,}112\text{ K})/(1{,}860\text{ K kg/mol}) = 0{,}0602\text{ mol/kg} = n_i/w_A = n_i/(0{,}0980\text{ kg})$, así que $n_i = 0{,}00590$ mol de maltosa. $M_i = w_i/n_i = (2{,}00\text{ g})/(0{,}00590\text{ mol}) = 339$ g/mol y $M_{r,i} = 339$.

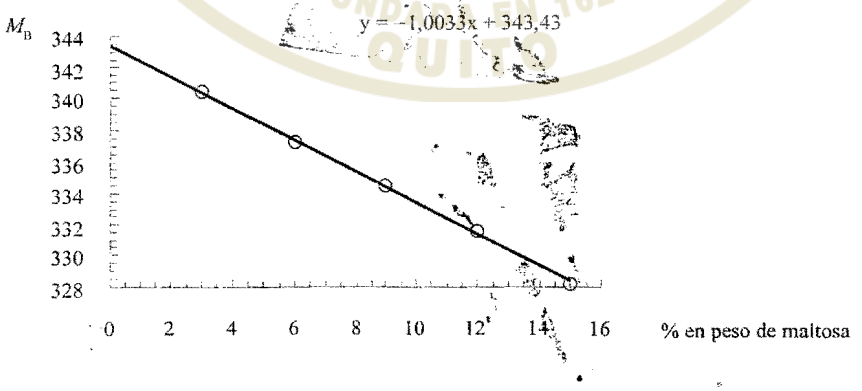
**12.7** Sea $W$ el porcentaje en peso de maltosa en una disolución acuosa. Se observaron los siguientes descensos del punto de congelación en disoluciones acuosas de maltosa:

| $W$ | 3,00 | 6,00 | 9,00 | 12,00 |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta T_f$ / °C | −0,169 | −0,.352 | −0,550 | −0,756 |

(*a*) Demuestre que la ecuación $\Delta T_f = -k_f m_B$ conduce a $M_B = -k_f w_B/(\Delta T_f w_A)$, donde $w_B$ y $w_A$ son las masas de *B* y de *A* en la disolución. (*b*) Represente los pesos moleculares calculados frente a $W$ y extrapole el resultado a concentración cero para obtener el peso molecular verdadero.

**(a)** $\Delta T_f = -k_f m_B = -k_f n_B/w_A = -k_f w_B/M_B w_A$ y $M_B = -k_f w_B/\Delta T_f w_A$.

**(b)** Para 100 g de disolución, el 3% de la disolución tiene $w_B = 3{,}00$ g y $w_A = 97{,}00$ g; $M_B = -(1{,}86\text{ K kg/mol})(3{,}00\text{ g})/(-0{,}169\text{ K})(97{,}0\text{ g}) = 0{,}340_4$ kg/mol = 340.4 g/mol. Para las disoluciones al 6, 9, 12, y el 15%, encontramos $M_B = 337.1$, $334.5$, $331.6$, y $328.2$ g/mol. Representando $M_B$ frente al % en peso de maltosa, obtenemos un gráfico casi lineal que se extrapola hasta $M_B = 343$ g/mol para 0 % en peso.



**12.8** Al deducir que $\Delta T_f = -k_f m_B$ sustituimos $1/T_f^* T_f$ por $1/(T_f^*)^2$. Utilice el desarrollo en serie de Taylor (8.8) de $1/(1-x)$ para demostrar que

$$\frac{1}{T_f^* T_f} = \frac{1}{(T_f^*)^2}\left[1 - \frac{\Delta T_f}{T_f^*} + \left(\frac{\Delta T_f}{T_f^*}\right)^2 - \cdots\right]$$

donde $\Delta T \equiv T_f - T_f^*$. Si $\Delta T_f \ll T_f^*$, se pueden despreciar los términos posteriores al 1 en el desarrollo.

$1/T_f^* T_f = (1/T_f^*)[1/(T_f^* + \Delta T_f)] = (1/T_f^*)(1/T_f^*)[1/(1 + \Delta T_f/T_f^*)] =$
$(1/T_f^*)^2[1 - \Delta T_f/T_f^* + (\Delta T_f/T_f^*)^2 + \cdots]$.

**12.9** Cuando se disuelve 1,00 g de urea [$CO(NH_2)_2$] en 200 g del disolvente $A$, el punto de congelación de $A$ disminuye en 0,250°C. Cuando se disuelven 1,50 g de $Y$, que es un no electrólito, en 125 g del mismo disolvente $A$, el punto de congelación de $A$ disminuye en 0,200°C. (*a*) Calcule el peso molecular de $Y$. (*b*) El punto de congelación de A es 12°C y su peso molecular es 200. Calcule $\Delta_{fus}H_m$ de A.

**(a)** $m_{urea} = [(1{,}00\text{ g})/(60{,}06\text{ g/mol})]/(0{,}200\text{ kg}) = 0{,}0833\text{ mol/kg}$; $k_f = -\Delta T_f/m_{urea} =$ $(0{,}250\text{ K})/(0{,}0833\text{ mol/kg}) = 3{,}00\text{ K kg/mol}$. $m_Y = -\Delta T_f/k_f = (0{,}200\text{ K})/(3{,}00\text{ K kg/mol}) =$ 0,0666, mol/kg = $n_Y/(0{,}125\text{ kg})$ y $n_Y = 0{,}00833$ mol. $M_Y = w_Y/n_Y = (1{,}50\text{ g})/(0{,}00833\text{ mol}) =$ 180 g/mol. $M_{r,Y} = 180$.

**(b)** $\Delta_{fus}H_{m,A} = M_A R T_f^{*2} k_f = (200\text{ g/mol})(1{,}987\text{ cal/mol-K})(285\text{ K})^2/(3000\text{ g K/mol}) = 10{,}8\text{ kcal/mol}$ $= 45{,}0\text{ kJ/mol}$.

**12.10** Cuando se disuelven 542 mg de un compuesto no-electrolítico $Z$ en cierta masa del disolvente $A$, el punto de congelación de $A$ disminuye en 1,65 veces el descenso observado cuando 679 mg de $CO(NH_2)_2$ se disuelven en la misma masa de $A$. Calcule el peso molecular de $Z$.

Hagamos que $U$ indique $CO(NH_2)_2$. $\Delta T_f(A + Z) = -k_f m_Z$; $\Delta T_f(A + U) = -k_f m_U$; así que $1{,}65 =$ $\Delta T_f(A + Z)/\Delta T_f(A + U) = m_Z/m_U = (n_Z/w_A)/(n_U/w_A) = n_Z/n_U$ y $n_Z = 1{,}65 n_U =$ $1{,}65(0{,}679\text{ g})/(60{,}05\text{ g/mol}) = 0{,}0186_6\text{ mol}$. $M_Z = (0{,}542\text{ g})/(0.0186_6\text{ mol}) = 29{,}0\text{ g/mol}$; $M_{r,Z} = 29{,}0$.

**12.11** Calcule $k_b$ del agua si $\Delta_{vap}H_m = 40{,}66\text{ kJ/mol}$ para el agua a 100°C.

$k_b = M_A R T_b^{*2}/\Delta_{vap}H_{m,A} = (18{,}0153\text{ g/mol})(8{,}3145\text{ J/mol-K}) \times (373{,}15\text{ K})^2/(40660\text{ J/mol}) =$ $512{,}9_5\text{ K g/mol} = 0{,}5129_5\text{ K kg/mol}$.

**12.12** El punto de ebullición del $CHCl_3$ es 61,7°C. En una disolución de 0,402 g de naftaleno ($C_{10}H_8$) en 26,6 g de $CHCl_3$ el punto de ebullición aumenta en 0,455 K. Calcule $\Delta_{vap}H_m$ del $CHCl_3$.

Tenemos $0{,}00313_0$ moles de $C_{10}H_8$ y $m_B = (0{,}00313_0\text{ mol})/(26{,}6\text{ g}) = 1{,}18 \times 10^{-4}\text{ mol/g}$.
Por lo tanto, $k_b = (0{,}455\text{ K})/(1{,}18 \times 10^{-4}\text{ mol/g}) = 3860\text{ K g/mol}$. La Ecuación (12.19) da $\Delta_{vap}H_m =$ $(119{,}4\text{ g/mol})(8{,}314\text{ J/mol-K}) \times (334{,}8\text{ K})^2/(3860\text{ K g/mol}) = 28{,}8\text{ kJ/mol} = 6{,}89\text{ kcal/mol}$.

**12.13** (*a*) Utilice (10.57) y (12.16) para verificar que, en una disolución de un electrolito y suponiendo $\Delta_{fus}H_m$ constante, la Ecuación (12.7) queda

$$\Delta T_f \approx -k_f \phi \nu m_i$$

donde $m_i$ es la molalidad estequiométrica del electrólito. Fíjese en la semejanza con (12.17), a excepción de la presencia de $\phi$ como corrección de la no idealidad. Por motivos históricos, la magnitud $\phi\nu$ se denomina *factor i de Van't Hoff* $i \equiv \phi\nu$. (*b*) El descenso del punto de congelación de una disolución acuosa al 4.00 % en peso de $K_2SO_4$ es –0,950°C. Calcule el coeficiente osmótico de esta disolución a –1° C.

**(a)** Tenemos $\gamma_A x_A = a_A$ y $\Delta T_f = [R(T_f^*)^2/\Delta_{fus}H_{m,A}]\ln a_A = (k_f/M_A)(-\phi M_A \nu m_i) = -k_f \phi \nu m_i$.

**(b)** En 96,0 g de agua tenemos 4,00 g (o 0,0229$_5$ mol) de $K_2SO_4$. Por lo tanto, $m_i$ = (0.0229$_5$ mol)/(0,0960 kg) = 0,239 mol/kg. Entonces $\phi = -\Delta T_f/k_f \nu m_i$ = (0,950 K)/(1,86 K kg/mol)3(0,239 mol/kg) = 0,712.

**12.14** El fenol ($C_6H_5OH$) se encuentra dimerizado parcialmente en el disolvente bromoformo. Cuando 2,58 g de fenol se disuelven en 100 g de bromoformo, el punto de congelación del bromoformo disminuye en 2,37°C. El bromoformo puro se congela a 8,3°C y tiene $k_f$ = 14,1°C kg mol$^{-1}$. Calcule la constante de equilibrio $K_m$ para la reacción de dimerización del fenol en bromoformo a 6°C, suponiendo una disolución diluida ideal.

La Ecuación (12.17) da $\sum_{i\neq A} m_i$ = (2,37 K)/(14,1 K kg/mol) = 0,168 mol/kg; en 100 g de bromoformo, tenemos 0,0168 moles totales de soluto. Sean P y $P_2$ el fenol y su dímero.
Entonces $2P \rightleftarrows P_2$. 2,58 g son 0,0274 moles de fenol. Deje que $2z$ mol de fenol reaccionen.
En el equilibrio, $n_P$/mol = 0,0274 – $2z$, $n_{P_2} = z$, y $n_{tot} = 0{,}0274 - z$.
Entonces 0,0168 = 0,0274 – $z$ y $z$ = 0,0106. Así que $n_P$ = 0,0062 mol y $n_{P_2}$ = 0,0106 mol. Las molalidades son $m_P$ = (0,0062 mol)/(0,100 kg) = 0,062 mol/kg y $m_{P_2}$ = 0,106 mol/kg. Por lo tanto $K_m$ = (0,106 mol/kg)/(0,062 mol/kg)$^2$ = 27,$_6$ kg/mol.

**12.15** Suponga que se disuelven 6,0 g de una mezcla de naftaleno ($C_{10}H_8$) y antraceno ($C_{14}H_{10}$) en 300 g de benceno. Cuando la disolución se enfría, empieza a congelarse a una temperatura 0,70°C por debajo del punto de congelación del benceno puro (5,5°C). Calcule la composición de la mezcla, teniendo en cuenta que $k_f$ es 5,1°C kg mol$^{-1}$ para el benceno.

$\sum_{i\neq A} m_i = -\Delta T_f/k_f$ = (0,70 K)/(5,1 K kg/mol) = 0,137 mol/kg = $(n_{naf} + n_{an})$/(0,300 kg); así que $n_{naf} + n_{an}$ = 0,0412 mol. Tenemos 6,0 g = $n_{naf}$(128,2 g/mol) + $n_{an}$(178,2 g/mol) = $n_{naf}$(128,2 g/mol) + (0,0412 mol – $n_{naf}$)(178,2 g/mol). Tenemos $n_{naf}$ = 0,027 mol y $n_{an}$ = 0,014 mol.

**12.16** (*a*) Calcule el punto de congelación de una disolución al 8,000 % en peso de sacarosa en agua, utilizando $\Delta T_f = -k_f m_B$ (*b*) El punto de congelación que se observa para esta disolución está 0,485°C por debajo del punto de congelación del agua. Emplee la Ecuación (12.7) suponiendo que $\Delta_{vap}H_{m,A}$ es constante, para calcular $a_{H_2O}$ y $\gamma_{H_2O}$ en esta disolución. (*c*) Utilice (10.57) con $\nu$ = 1 para determinar el coeficiente osmótico $\phi$ de esta disolución.

**(a)** En 100 g de disolución, $n_B$ = (8,00 g)/(342,3 g/mol) = 0,02337 mol y $m_B$ = (0,02337 mol)/(0,092 kg) = 0,254 mol/kg. $\Delta T_f = -(1{,}860$ K kg/mol)(0,254 mol/kg) = –0,472$_5$ K.

**(b)** $\ln a_A = (\Delta_{fus}H_{m,A}/R)(1/T_f^* - 1/T_f)$ = [(6007 J/mol)/(8,3145 J/mol-K)](1/273,15 – 1/272.66$_5$)/K = –0.00470 y $a_A$ = 0,9953$_1$. 100 g de disolución tienen $n_A$ = (92,00 g)/(18,0153 g/mol) = 5,1068 mol de $H_2O$, así que $x_A$ = 5,1068/(5,1068 + 0,02337) = 0,99544 y $\gamma_A = a_A/x_A$ = 0,9953$_1$/0,99544 = 0,99987.

**(c)** $\phi = -(\ln a_A)/M_A m_i$ = 0,00470/(0,018015 kg/mol)(0,254 mol/kg) = 1,027.

## Sección 12.4 Presión osmótica

**12.17** ¿Verdadero o falso? La presión osmótica es la presión ejercida sobre la membrana semipermeable por las moléculas de soluto.

Falso.

**12.18** En una disolución acuosa con 0,300 mol/kg de sacarosa, la molaridad de la $C_{12}H_{22}O_{11}$ es 0,282 mol/dm$^3$ a 20°C y 1 atm. La densidad del agua es 0,998 g/cm$^3$ a 20°C y 1 atm. (*a*) Evalúe la presión osmótica de esta disolución por medio de la ecuación de Van't Hoff. (*b*) La presión osmótica que se observa en esta disolución es 7,61 atm. Utilice la Ecuación (12.24) para calcular a $a_{H_2O}$ y $\gamma_{H_2O}$ en esta disolución. *Nota*: En la Ecuación (12.24), $\gamma_A$ corresponde a la presión $P + \Pi$, pero la dependencia de $\gamma_A$ con la presión es pequeña y puede despreciarse en este caso.

**(a)** $\Pi \cong cRT = (0{,}282 \text{ mol/L})(1 \text{ L}/10^3 \text{ cm}^3)(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(293{,}1 \text{ K}) = 6{,}78 \text{ atm}.$

**(b)** $V^*_{m,H_2O} = (18{,}015 \text{ g/mol})/(0{,}998 \text{ g/cm}^3) = 18{,}05 \text{ cm}^3\text{/mol}$. $\ln a_{H_2O} = -\Pi V^*_{m,A}/RT = -[(7{,}61 \text{ atm})(18{,}05 \text{ cm}^3\text{/mol})]/(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(293{,}1 \text{ K})] = -0{,}00571$; $a_{H_2O} = 0{,}99431$. $x_{H_2O} = 55{,}508/(55{,}508 + 0{,}300) = 0{,}99462$. $\gamma_{H_2O} = 0{,}99431/0{,}99462 = 0{,}99969$.

**12.19** La presión osmótica de una disolución acuosa de albúmina bovina con $\rho_B = 0{,}0200$ g/cm$^3$ es 6.1 torr a 0°C. Estime el peso molecular de esta proteína. Explique por qué su respuesta es sólo una estimación.

$c_B = \Pi/RT = (6.1/760)\text{atm}/(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(273 \text{ K}) = 3{,}5_8 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$.
1 cm$^3$ de disolución contiene $3{,}58 \times 10^{-7}$ moles de proteína y 0,0200 g de proteína; así que $M_B = (0{,}0200 \text{ g})/(3{,}5_8 \times 10^{-7} \text{ mol}) = 56000$ g/mol; $M_{n,B} = 56000$. Esto es sólo una estimación porque la disolución no es realmente diluida de forma ideal.

**12.20** Supongamos que la cámara de la izquierda en la Figura 12.5 contiene agua pura, mientras que la cámara de la derecha contiene 1,0 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$ y 100 g de agua a 25°C. Calcule la altura de líquido en el tubo capilar de la derecha cuando se alcanza el equilibrio. Suponga que el volumen del líquido en el capilar es despreciable en comparación con el de la cámara derecha.

Tenemos 5,55 moles de agua y 0,00292 moles de sacarosa.
La Ecuación (12.26) da $\Pi = [(82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(298{,}1 \text{ K})/(18{,}07 \text{ cm}^3\text{/mol})] \times [(0{,}00292 \text{ mol})/(5{,}55 \text{ mol})] = 0{,}712$ atm. Tenemos $\Pi = \rho g h$ y $h = \Pi/\rho g =$

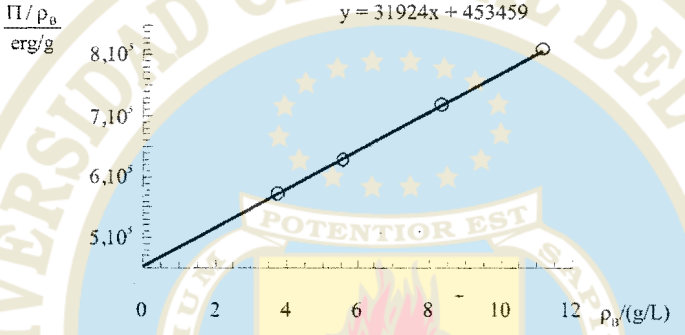
$$\frac{0{,}712 \text{ atm}}{(1{,}00 \text{ g/cm}^3)(980{,}7 \text{ cm/s}^2)} \frac{8{,}134 \times 10^7 \text{ erg}}{82{,}06 \text{ cm}^3\text{-atm}} = 736 \text{ cm}$$

**12.21** Para una muestra de un poliaminoácido sintético en agua a 30°C (densidad 0,996 g/cm$^3$), la determinación de la presión osmótica condujo a los siguientes valores de la diferencia de altura $\Delta h$ entre los líquidos en los tubos capilares de la Figura 12.5:

| $\Delta h$/cm | 2,18 | 3,58 | 6,13 | 9,22 |
|---|---|---|---|---|
| $\rho_B$ (g/dm$^3$) | 3,71 | 5,56 | 8,34 | 11,12 |

Transforme las medidas de alturas en presiones y calcule el peso molecular promedio en número del polímero.

$\Pi = \rho g h$. En el límite de disolución infinita, $\rho$ de la disolución se aproxima al $\rho$ del agua, y utilizaremos la $\rho$ del agua en los siguientes cálculos. Para la primera disolución, $\Pi$ = (0,996 g/cm$^3$)(980,7 cm/s$^2$)(2,18 cm) = 2129 erg/cm$^3$ y $\Pi/\rho_B$ = (2129 erg/cm$^3$)/(0,00371 g/cm$^3$) = 5,74 × 10$^5$ erg/g.
Las otras disoluciones dan valores $\Pi/\rho_B$ de 6,29 × 10$^5$, 7,18 × 10$^5$, y 8,10 × 10$^5$ erg/g.
Una representación de $\Pi/\rho_B$ frente a $\rho_B$ es casi lineal y se extrapola hasta 4,5$_4$ × 10$^5$ erg/g para $\rho_B$ =0.
Este corte es igual a $RT/M_B$ y $M_B$ = (8,314 × 10$^7$ erg/mol-K)(303,1 K)/(4,5$_4$ × 10$^5$ erg/g) =5,5$_5$ × 10$^4$ g/mol; el peso molecular medio es 55500.




**12.22** En algunos casos, la representación de $\Pi/\rho_B$, frente a $\rho_B$, de una disolución polimérica muestra una no linealidad significativa debido a la contribución no despreciable del término $A_3$ de (12.28). En este caso, las teorías sobre las disoluciones poliméricas y los datos experimentales indican que $A_3$ se suele poder aproximar por medio de $A_3 \approx {}^1/_4 M_B^2 A_2^2$. Con esta aproximación, demuestre que (12.28), despreciando los términos mayores que $A_3$, conduce a $(\Pi/\rho_B)^{1/2} = (RT/M_B)^{1/2} + \frac{1}{2}A_2(RT/M_B)\rho_B$. Por tanto, una gráfica de $(\Pi\rho_B)^{1/2}$ frente a $\rho_B$ es lineal, con ordenada $(RT/M_B)^{1/2}$ para $\rho_B = 0$. Cuando la curva de $\Pi\rho_B$ frente a $\rho_B$ no es lineal, se puede obtener una estimación más precisa del peso molecular a partir de la curva $(\Pi\rho_B)^{1/2}$ frente a $\rho_B$

$$\Pi/\rho_B \approx RT/M_B + A_2 RT\rho_B + A_3 RT\rho_B^2 = RT/M_B + A_2 RT\rho_B + A_2^2 M_B RT\rho_B^2/4 = [(RT/M_B)^{1/2} + A_2(M_B RT)^{1/2}\rho_B/2]^2$$

y tomando la raíz cuadrada a ambos lados da el resultado deseado.

**12.23** (*a*) La presión osmótica de la sangre humana es 7 atm a 37°C. Suponga que el NaCl forma disoluciones diluidas ideales en agua y utilice la Ecuación (12.31) para estimar la molaridad de una disolución salina (de NaCl) que sea isotónica con la sangre a 37°C. Compare su resultado con el valor 0,15 mol/dm$^3$, que es el empleado en las inyecciones intravenosas. (*b*) Las molalidades (en mol/kg) de los principales solutos del agua de mar son NaCl, 0,460; $MgCl_2$, 0,034; $MgSO_4$, 0,019; $CaSO_4$, 0,009. Suponga que el agua de mar es una disolución diluida ideal, ignore el acoplamiento entre iones y estime la presión osmótica del agua de mar a 20°C.

(a) $\sum_{i=1} c_i \approx \Pi/RT$ = (7 atm)/(82,06 cm$^3$-atm/mol-K)(310 K) = 0,000275 mol/cm$^3$ = 0,275 mol/dm$^3$ ≈ $c_{Na^+} + c_{Cl^-}$. Por lo tanto, $c_{NaCl}$ = 0,138 mol/dm$^3$ comparable a 0.15 mol/dm$^3$.

(b) Aproximaremos la concentración por las molalidades.
Entonces $\sum_{i=1} c_i \approx$ [2(0,460) + 3(0,034) + 2(0,019) + 2(0,009)] mol/dm$^3$ = 1,078 mol/dm$^3$ = 0,001078 mol/cm$^3$. Entonces $\Pi$ =(82,06 cm$^3$-atm/mol-K)(293 K)(0,001078 mol/cm$^3$) = 26 atm.

**12.24** A nivel del mar, el aire seco presenta la siguiente composición volumétrica: 78 % de $N_2$, 21 % de $O_2$ y 1 % de Ar. Calcule el peso molecular promedio en número del aire.

Tenemos $V_i = n_i RT/P$, así que $V_i$ es proporcional a $n_i$ y a $x_i$. Entonces $M_n = \sum_i x_i M_i$ y $M_{n,r} = (0{,}78)(28{,}01) + 0{,}21(32{,}00) + 0{,}01(39{,}95) = 29{,}0$.

**12.25** Utilice (12.24) y (10.57) para demostrar que para la disolución de un electrolito, la presión osmótica viene dada por

$$\Pi = \phi\, RT\, \nu m_i / n_A V^*_{m,A}$$

donde $\phi$ corresponde a la disolución con presión P + Π. Comparando esta expresión con (12.26) se explica el nombre de coeficiente osmótico (práctico) para $\phi$.

$$\Pi = -(RT/V^*_{m,A}) \ln a_A = -(RT/V^*_{m,A})(-\phi\, M_A \nu m_i) = (\phi\, RT/V^*_{m,A}) M_A \nu n_i / n_A M_A = \phi\, RT \nu n_i / n_A V^*_{m,A}.$$

**12.26** (*a*) Una disolución 1 contiene un disolvente *A*, con una fracción molar $x_{A,1}$, y un soluto *B*. Otra disolución 2 está compuesta de *A*, con fracción molar $x_{A,2}$ (donde $x_{A,2} < x_{A,1}$), y *B*. Una membrana permeable únicamente a la especie *A* separa las dos disoluciones. Se supone que las disoluciones son diluidas ideales. Demuestre que para alcanzar el equilibrio, es necesario aplicar una presión osmótica

$$\Pi = \mathrm{RT}(x_{B,2} - x_{B,1})/V^*_{m,A} \qquad \text{disolución diluida ideal}$$

a la disolución 2. Verifique que esta ecuación se reduce a (12.25) cuando la disolución 1 es el disolvente puro. (*b*) Suponga que una disolución acuosa de sacarosa 0,100 mol/kg se encuentra separada de otra disolución acuosa de sacarosa de concentración 0,0200 mol/kg por medio de una membrana permeable solamente al agua. Calcule el valor de Π necesario para alcanzar el equilibrio a 25°C.

**(a)** $\mu_{A,1} = \mu_{A,2}$. Suponiendo disoluciones idealmente diluidas, tenemos $\mu_A^*(P_1, T) + RT \ln x_{A,1} = \mu_A^*(P_1 + \Pi, T) + RT \ln x_{A,2}$ y $\mu_A^*(P_1 + \Pi, T) - \mu_A^*(P_1, T) = RT \ln x_{A,1} - RT \ln x_{A,2} \approx -RTx_{B,1} + RTx_{B,2}$, donde se utilizó (12.11). A partir de (12.22), $\mu_A^*(P_1 + \Pi, T) - \mu_A^*(P_1, T) = V^*_{m,A}\Pi$, donde se desprecia la dependencia con la presión de $V^*_{m,A}$. Por lo tanto, $V^*_{m,A}\Pi = RT(x_{B,2} - x_{B,1})$.

**(b)** $x_{B,2} = 0{,}100/(0{,}100 + 55{,}51) = 0{,}00180$ y $x_{B,1} = 0{,}0200/(0{,}0200 + 55{,}51) = 0{,}000360$. Π = (82,06 $\mathrm{cm^3}$-atm/mol-K)(298,1 K)(0,00144)/(18,07 $\mathrm{cm^3}$/mol) = 1,95 atm.

**12.27** Utilice la Ecuación (4.12) con $dT = 0$, $dw = -P^\alpha dV^\alpha - P^\beta dV^\beta$ y $dA = dA^\alpha + dA^\beta$, y sustituya los valores de $dA^\alpha$ y $dA^\beta$ por la expresión (4.77) a $T$ constante para demostrar que la condición de equilibrio de fases $\mu^\alpha_i = \mu^\beta_i$, se mantiene incluso cuando $P^\alpha \neq P^\beta$.

En el equilibrio, el signo de igualdad se mantiene en (4.12) y $-P^\alpha\, dV^\alpha - P^\beta\, dV^\beta = dA^\alpha + dA^\beta = -P^\alpha\, dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha - P^\beta\, dV^\beta + \sum_i \mu_i^\beta\, dn_i^\beta$, así que $\sum_i \mu_i^\alpha\, dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta\, dn_i^\beta = 0$.
Dejemos que $dn$ moles de la sustancia $j$ pasen de la fase α a la fase β.
Entonces $dn_j^\beta = dn$ y $dn_j^\alpha = -dn$; tenemos $-\mu_j^\alpha\, dn + \mu_j^\beta\, dn = 0$ y $\mu_j^\alpha = \mu_j^\beta$.

## Sección 12.5 Diagramas de fases de sistemas de dos componentes

**12.28** ¿Cuál es el máximo número de fases que pueden coexistir en un sistema binario?

$f = c_{\text{ind}} - p + 2 = 2 - p + 2 = 4 - p$ y $p = 4 - f$.
El mínimo $f$ es 0, así que el máximo $p$ es 4 en un sistema binario.

## Sección 12.6 Equilibrio líquido–vapor para sistemas de dos componentes

**12.29** Supongamos que para el diagrama de fases líquido-vapor de la Figura 12.12 se sabe que el sistema está a la temperatura $T_1$ y presión la del diagrama, y que ambas fases, líquida y vapor, están presentes. (*a*)¿Podríamos hallar las fracciones molares en la fase líquida y en la fase de vapor? Si su contestación es afirmativa, calcule esas magnitudes. (*b*) ¿Podríamos calcular la fracción molar total? Si la contestación es afirmativa, calcúlela.

**(a)** Sí. La línea de conjunción horizontal en $T_1$ corta los límites de la región de dos fases en $x_B^l$ = 0,23 (punto L) y en $x_B^v$ = 0,68 (punto Q).

**(b)** No. La fracción molar total es diferente para los puntos de la línea de conjunción.

**12.30** A partir de los datos de la Tabla 10.1, dibuje el diagrama de fases líquido-vapor $P$–$x_B$ para el sistema acetona–cloroformo a 35°C.

Como se dijo en la Sección 12.6, la curva superior es la curva $P$ frente a $x_B^l$ y la inferior es la curva $P$ frente a $x_B^v$. Tomemos la acetona como $B$. La Tabla 10.1 da $P$ y los valores de $x_B^l$ y $x_B^v$ que corresponden a cada valor de $P$. Representando estos puntos, obtenemos un diagrama de fases con un mínimo de $P$ para $x_{acetona}$ = 0,4.

**12.31** En el sistema de la Figura 12.12 suponga que se destila una disolución líquida con fracción molar de $B$ igual a 0,30 a la presión del diagrama, utilizando una columna con una eficiencia igual a dos platos teóricos. Calcule la composición de la primera gota de destilado.

El ancho entre los ejes verticales es 60½ mm y $x_B$ = 0,3 se encuentra a 18 mm. Dibujamos una línea vertical a 18 mm, y luego una línea horizontal que va desde la línea del líquido a 18 mm hasta la línea de vapor; la intersección con la línea de vapor es a 45½ mm (correspondiéndose con $x_B$ = 0,75) y da el resultado del primer proceso de destilación; dibujando una línea horizontal desde la línea del líquido a 45½ mm, encontramos que corta la línea de vapor a 58½ mm, que corresponde a $x_B$ = 0,97.

**12.32** En el sistema binario cuyo diagrama de fases a una cierta temperatura $T$ es el de la Figura 12.10, (*a*) localice la composición del vapor en equilibrio con el líquido cuya composición es $x_B$ = 0,720; (*b*) localice las fracciones molares de cada fase si la presión del sistema es $P_D$ y la fracción molar global del sistema $B$ es $x_{B,2}$. Considérese que las escalas de la Figura 12.10 son lineales.

**(a)** El ancho de la figura es 60 mm y $x$ = 0,72 se corresponde con 43,2 mm. Trazando una línea vertical a 43 mm y luego una línea horizontal desde la intersección de esta línea vertical con la línea del líquido, encontramos que la línea horizontal corta la línea del vapor a 52½ mm, lo que corresponde a $x_B^v$ = 52½/60 = 0,875.

**(b)** Se da $x_B^l$ para el punto $D$ como (36 mm)/(60 mm) = 0,60. El punto $G$ da $x_B^v$ = (48½ mm)/(60 mm) = 0,81.

**12.33** Si el sistema de la Figura 12.12, está a la temperatura $T_1$ y contiene 2,00 moles de $B$ y consiste en vapor únicamente, dé la desigualdad que debe cumplir el número de moles de $C$ presentes.

Dado el estado del sistema, el punto se encuentra en la línea horizontal a $T_1$ y no puede quedar a la izquierda del punto $Q$, ya que todos los puntos situados a la izquierda de $Q$ tienen algún líquido. El punto

$Q$ corresponde a $x_B = (41\text{ mm})/(60\frac{1}{2}\text{ mm}) = 0{,}68$, así que $x_B = n_B/(n_B + n_C) \geq 0{,}68$; $n_B \geq 0{,}68n_B + 0{,}68n_C$; $n_C \leq 0{,}47n_B = 0{,}47(2{,}00\text{ mol}) = 0{,}94\text{ mol}$. $n_C \leq 0{,}94\text{ mol}$.

**12.34** Si el sistema de la Figura 12.12 está a una temperatura $T_1$ y contiene 4,00 moles de $B$ y 3,00 moles de $C$, calcule el número de moles de $B$ y $C$ presentes en cada fase.

$x_{B,\text{total}} = 4{,}00/7{,}00 = 0{,}571$. El punto L da $x_B^l = (14\text{ mm})/(60\frac{1}{2}\text{ mm}) = 0{,}23$. El punto $Q$ da $x_B^v = (41\text{ mm})/(60\frac{1}{2}\text{ mm}) = 0{,}68$. La regla de la palanca da $n^l(0{,}57_1 - 0{,}23) = n^v(0{,}68 - 0{,}57_1)$ y $n^v = 3{,}1n^l = 3{,}1(7{,}00\text{ mol} - n^v)$ y $n^v = 5{,}3\text{ mol}$; $n^l = 7{,}00\text{ mol} - 5{,}3\text{ mol} = 1{,}7\text{ mol}$. $n_B^l = 0{,}23(1{,}7\text{ mol}) = 0{,}39\text{ mol}$; $n_C^l = (1{,}7 - 0{,}39)\text{ mol} = 1{,}3\text{ mol}$. $n_B^v = 0{,}68(5{,}3\text{ mol}) = 3{,}6\text{ mol}$; $n_C^v = 1{,}7\text{ mol}$.

**12.35** El benceno (ben) y el tolueno (tol) forman disoluciones casi ideales. Sus presiones de vapor a 20°C son $P_{ben}^* = 74{,}7$ torr y $P_{tol}^* = 22{,}3$ torr. Represente el diagrama de fases líquido-vapor de $P$ frente a $x_{ben}$ para las disoluciones de benceno–tolueno a 20°C.

$P = P_{ben} + P_{tol} = x_{ben}P_{ben}^* + x_{tol}P_{tol}^* = x_{ben}P_{ben}^* + (1 - x_{ben})P_{tol}^* = P_{tol}^* + (P_{ben}^* - P_{tol}^*)x_{ben}$.
La gráfica es lineal, así que necesitamos sólo dos puntos para representarlo:
$P = P_{tol}^* = 22{,}3$ torr a $x_{ben} = 0$, y $P = P_{ben}^* = 74{,}7$ torr a $x_{ben} = 1$.

**12.36** En el sistema de la Figura 12.12, suponga que se calienta una disolución líquida con fracción molar de B igual a 0,30 en un recipiente cerrado, mantenido a la presión constante del diagrama. (*a*) Calcule la composición del primer vapor formado. (*b*) Calcule la composición de la última gota de líquido que se vaporiza. (*c*) Calcule la composición de cada una de las fases presentes cuando se ha vaporizado la mitad de los moles de líquido.

(a) Como se muestra en la solución del Problema 12.31, el primer vapor tiene $x_B^v = 0{,}75$.

(b) Una línea horizontal que parte de $x_B^v = 0.30$ corta la línea del líquido en $x_B^l = 0{,}03$.

(c) Cuando $n^l = n^v$, la línea de conjunción horizontal es seccionada en dos por la línea vertical a $x_B = 0{,}30$. Mediante un método de ensayo y error, encontramos que la línea de conjunción que tiene ambas mitades iguales es la línea que une $x_B^l = 0{,}11$ con $x_B^v = 0{,}50$.

## Sección 12.7 Equilibrio líquido-líquido en sistemas con dos componentes

**12.37** El profesor Blitzstein pidió a los alumnos descifrar cuantos grados de libertad hay en la región de dos fases de la Figura 12.16. Regina contestó: "Con dos fases, dos componentes y sin reacciones o restricciones estequiométricas, $f$ debería ser 2–2+2 =2, pero la Figura 12.16 es sólo la sección recta del diagrama completo tridimensional y $P$ está restringida a ser constante en está sección recta, así que $f$ es 1". Horacio contestó: "Este asunto de la regla de las fases me marea un poco. Todo lo que yo sé es que podemos ir hacia arriba o hacia abajo en la zona bifásica de la Figura 12.16, esto hace variar $T$, y podemos ir a la izquierda o a la derecha y esto varía $x_B$. Puesto que las dos variables intensivas $T$ y $x_B$ pueden variar en esta región, $f$ debe ser 2". ¿Quién tiene razón? ¿Qué error comete el otro estudiante?

Regina tiene razón. Moviéndose horizontalmente en la región de dos fases varía la fracción molar total (cuyo valor depende de los tamaños de las dos fases presentes), pero no cambia las fracciones molares en ninguna de las fases presentes.

**12.38** Utilice la Figura 12.17*b* para determinar las masas de agua y de nicotina que se encuentran presentes cuando se mezclan 10 g de nicotina y 10 g de agua a 80°C y 1 atm.

Una línea horizontal a 80°C en la Figura 12.17*b* corta a la curva $w_{nic}$ en 0,07$_6$ para la fase α y en 0,69 para la fase β. Tenemos 10 g = 0,07$_6 m^\alpha$ + 0,69(20 g − $m^\alpha$) y $m^\alpha$ = 6,2 g; entonces $m^\beta$ = 20 g − 6,2 g = 13,8 g. (Alternativamente, podría utilizarse la regla de la palanca). La fase α, por lo tanto, tiene 0,07$_6$(6,2 g) = 0,5 g de nicotina y 5,7 g de agua. La fase β tiene 0,69(13,8 g) = 9,5 g de nicotina y 4,3 g de agua.

**12.39** En una mezcla líquida compuesta por pesos iguales de agua y nicotina a 80°C, la masa de la fase más rica en agua es 20 g. Utilice la Figura 12.17*b* para calcular la masa de agua y la masa de nicotina en la fase pobre en agua.

Trazando una línea de conjunción horizontal a 80°C, encontramos que ésta corta la porción de la curva más pobre en agua a $w_{nic}$ = 0,69. Trazando la línea vertical en la fracción de masa $w_{nic}$ = 0,5 y utilizando la regla de la palanca (12.41), encontramos (20 g)(17 $\frac{1}{2}$ mm) = $m^{pobre}$(7 $\frac{3}{4}$ mm) y la masa de la fase pobre en agua es $m^{po}$ = 45 g. La masa de nicotina en la fase pobre en agua es 0,69(45 g) = 31 g y la masa de agua en esta fase es 45 g − 31 g = 14 g.

**12.40** El agua y el fenol son parcialmente miscibles a 50°C. Cuando se mezclan estos dos líquidos a 50°C y 1 atm, el contenido en agua en el equilibrio es del 89 % en peso para cada fase y del 37,5 % en peso para la otra. Si se mezclan 6,00 g de fenol y 4,00 g de agua a 50°C y 1 atm, calcule la masa de agua y la masa de fenol presentes en cada fase en el equilibrio, empleando (*a*) la regla de la palanca; (*b*) la ley de conservación de la materia (sin utilizar la regla de la palanca).

**(a)** Sea α la fase pobre en agua y β la fase rica en agua. (0,400 − 0,375)$m^\alpha$ = (0,89 − 0,40)$m^\beta$ = (0,89 − 0,40)(10,0 g − $m^\alpha$); 0,025$m^\alpha$ = 4,90 g − 0,49$m^\alpha$ y $m^\alpha$ = 9,5$_1$ g, $m^\beta$ = 0,49 g. Entonces $m^\alpha_{H_2O}$ = 0,375(9,5$_1$ g) = 3.6 g, $m^\alpha_{fenol}$ = (9,5 − 3,6) g = 5,9 g; $m^\beta_{H_2O}$ = 0,89(0,4$_4$ g) = 0,4$_4$ g; $m^\beta_{fenol}$ = 0,05 g.

**(b)** 0,375 = $m^\alpha_{H_2O}/m^\alpha$, 0,89 = $m^\beta_{H_2O}/m^\beta$ = (4,00 g − $m^\alpha_{H_2O}$)/(10,0 g − $m^\alpha$). La primera ecuación da $m^\alpha_{H_2O}$ = 0,375$m^\alpha$ y la sustitución en la segunda ecuación da 0,89 = (4,00 g − 0,375$m^\alpha$)/(10,00 g − $m^\alpha$). Despejando, tenemos $m^\alpha$ = 9,5 g, y el problema se completa como en (*a*).

**12.41** Para el DDT ($C_{14}H_9Cl_5$) a 25°C, log $K_{OW}$ = 6,91. Si 100 mg de DDT, 80 g de agua y 10 g de 1−octanol están en equilibrio a 25°C, calcule la masa de cada sustancia presente en cada fase. La densidad del 1−octanol a 25°C es 0,83 g/cm$^3$. Para hallar la densidad de cada fase suponga que $\sum_{mez} V$=0.

Sea α la fase rica en octanol. Suponemos que una cantidad pequeña de DDT no afecta a las fracciones molares del agua (w), ni del octanol (oc), en las fases. Utilizamos las fracciones molares dadas en la página 442 del texto. Tenemos un total de 4,44 moles de agua y 0,076$_7$ moles de octanol ($C_8H_{17}OH$, peso molecular 130,2), para un número total de moles de 4,51$_8$ mol. Los moles totales del agua son a la suma de los moles de agua en cada fase, así que 4,44 mol = (1 − 0,793)$n^\alpha$ + 0,993(4,51$_8$ − $n^\alpha$) y $n^\alpha$ = 0,057$_7$ mol. Por eso $n^\beta$ = 4,46 mol. Entonces $n^\alpha_w$ = 0,207(0,0577 mol) = 0,0119 mol y $m^\alpha_{oc}$ = 0,215 g. Estamos suponiendo que el volumen no cambia al realizar la mezcla, así que tomaremos el volumen de cada fase como la suma de los volúmenes del agua y del octanol que entraron en esa fase (despreciando la escasa contribución del DDT). Por lo tanto, la contribución del agua (densidad 1.00 g/cm$^3$) al volumen de α es 0,22 cm$^3$. Tenemos $n^\alpha_{oc}$ =

(0,793)(0,0577 mol) = 0,045$_8$ mol, y $m^{\alpha}_{oc}$ = 5,96 g; a partir de la densidad, el volumen de este octanol es 7,1$_8$ cm$^3$. El volumen de la fase α es entonces $V^{\alpha}$ = (0,22 + 7,18) cm$^3$ = 7,4 cm$^3$. Para la fase β, $n^{\beta}_{w}$ = (0,993)(4,46 mol) = 4,43 mol; $m^{\beta}_{w}$ = 79,8 g; $V^{\beta}_{w}$ = 79,8 cm$^3$. También, $n^{\beta}_{oc}$ = (0,007)(4,46 mol) = 0,031 mol; $m^{\beta}_{oc}$ = 4,0$_6$ g; $V^{\beta}_{oc}$ = 4,9 cm$^3$. Entonces $V^{\beta}$ = 84,7 cm$^3$. Los 0,100 g de DDT son 0,000282 mol.

Tenemos $K_{ow,DDT} = 8.1 \times 10^6 = \dfrac{c^{\alpha}_{DDT}}{c^{\beta}_{DDT}} = \dfrac{n^{\alpha}_{DDT}/V^{\alpha}}{n^{\beta}_{DDT}/V^{\beta}} = \dfrac{(0,000282 - n^{\beta}_{DDT})/(7,4\ \text{cm}^3)}{n^{\beta}_{DDT}/(84,7\ \text{cm}^3)}$ y $n^{\beta}_{DDT}$ =

$4,0 \times 10^{-10}$ mol, que son $1,4 \times 10^{-7}$ g. $n^{\alpha}_{DDT}$ = 0,000282 mol, que son 100 mg.

**12.42** Para el naftaleno a 25° C, log $K_{OW}$ = 3,30. Calcule $\Delta G^{\circ}_{c}$ en la transferencia de naftaleno desde la fase rica en agua a la fase rica en octanol.

Tenemos $K_{ow,naf} = 2,0 \times 10^3$. En la Ecuación (12.45), α se corresponde con la fase rica en octanol. La cantidad entre paréntesis en la ecuación anterior a (12.45) es el $\Delta G°$ deseado. Si hacemos la aproximación de que el coeficiente de actividad es igual a 1 (lo que puede no ser exacto), tenemos $\Delta G^{\circ}_{c} \approx -RT \ln K_{ow,naf} = -(8,314\ \text{J/mol-K})(298\ \text{K})3,30 = -8,2$ kJ/mol.

## Sección 12.3 Equilibrio sólido–líquido en sistemas de dos componentes

**12.43** Sin recurrir al texto, haga el esquema de un diagrama de fases sólido–líquido, a $P$ constante, de $T$ frente a $x_B$, si B y C forman líquidos completamente miscibles y sólidos completamente inmiscibles. Para cada área y en cada línea horizontal, establezca que fase o fases están presentes, que sustancias están en cada fase y determine el número de grados de libertad.

El diagrama debería tener ciertas similitudes con la Figura 12.19. Las fases presentes en cada área se dan en la Figura 12.19. En la línea horizontal están presentes tres fases: sólido puro B, sólido puro C, y disolución líquida. En esta línea, $f$ es cero, como se demostró en la página 444. En el área de dos fases, $f$ es 1 (la temperatura). En el área de una fase de disolución líquida, $f$ es 2.

**12.44** Sean los siguientes puntos de fusión y entalpías de fusión: benceno, 5,5°C, 30,4 cal/g; ciclohexano ($C_6H_{12}$), 6,6°C, 7,47 cal/g. Dibuje el diagrama de fases sólido–líquido $T$–$x_B$ para estos dos compuestos y calcule la temperatura eutéctica y la composición eutéctica. Suponga que las disoluciones líquidas son ideales y que no se forma ninguna disolución sólida; desprecie la dependencia de $\Delta_{fus}H$, con la temperatura. Compare sus resultados con los valores eutécticos experimentales, –42½°C y 73½ % molar en ciclohexano.

Sean B = benceno y A = ciclohexano. La Ecuación (12.46) se convierte en
$T \approx T^*_f [1 - RT^*_f (\Delta_{fus}H_{m,B})^{-1} \ln x_B] = (278.6\ \text{K})/(1 - 0,233 \ln x_B)$ y
$T_r \approx (279.7\ \text{K})/(1 - 0,884 \ln x_A)$, donde $T_r$ y $T_r$ son las curvas derecha e izquierda de la Figura 12.19.
Tenemos

| $x_A$ | 0 | 0.1 | 0.2 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0.6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$ | 278.6 | 271,9 | 264,8 | 257,2 | 249,0 | 239,9 | 229,6 |
| $T_r$ | | | | | | | 192,7 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $x_A$ | 0,7 | 0,8 | 0,9 | 1 |
| $T_f$ | 217,6 | 202,6 | 181,3 | |
| $T_r$ | 212,7 | 233,6 | 255,9 | 279,7 |

Representando las curvas, encontramos que se cortan en el 71½ % molar de ciclohexano y –58 °C.

**12.45** Cuando se enfría un fundido de Zn + Mg, se observan rupturas y paradas a las siguientes temperaturas (en °C), siendo $W_{Zn}$ el porcentaje en peso de zinc:

| $W_{Zn}$ | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ruptura | ... | 623° | 566° | 530° | 443° |
| Parada | 651° | 344° | 343° | 347° | 344° |
| $W_{Zn}$ | 50 | 60 | 70 | 80 | 84,3 |
| Ruptura | 356° | 437° | 517° | 577° | ... |
| Parada | 346° | 346° | 347° | 343° | 595° |
| $W_{Zn}$ | 90 | 95 | 97 | 97,5 | 100 |
| Ruptura | 557° | 456° | ... | 379° | ... |
| Parada | 368° | 367° | 368° | 368° | 419° |

Debido a los errores experimentales, la temperatura de las paradas eutécticas varía ligeramente de una medida a la siguiente. Dibuje el diagrama de fases de $T$ frente al porcentaje en peso del Zn e identifique todas las regiones.

La parada en 84,3 % en peso de Zn debe corresponderse con un compuesto con un punto de fusión a 595 °C. (No podría ser una parada eutéctica ya que su temperatura es demasiado alta para ello). La fórmula empírica del compuesto se encuentra de la siguiente forma: (84,3 g)/(65.38 g/mol) = 1,289 mol Zn; (15,7 g)/(24,305 g/mol) = 0,646 mol Mg. El ratio molar Zn:Mg es 2:1 y la fórmula empírica del compuesto es $MgZn_2$. El diagrama de fases es del mismo tipo que el mostrado en la Figura 12.25. Las temperaturas eutécticas son 345 °C y 368 °C. Una composición eutéctica es 97 % en peso de Zn (correspondiente a 368 °C). Es difícil decir a qué curva pertenece la lectura a 50%, por eso lo único que puede afirmarse es que la segunda composición eutéctica está cerca del 50% en peso de Zn.

**12.46** (*a*) Utilice los datos que se presentan a continuación para hacer un esquema del diagrama de fases sólido–líquido del sistema $H_2O$–NaCl en forma de $T$ frente al porcentaje en peso de NaCl hasta 100 °C; identifique todas las regiones con las fases presentes. Los componentes forman el compuesto $NaCl \cdot 2H_2O$, que funde incongruentemente a la temperatura peritéctica de 0,1 °C. El punto de fusión del hielo es (¡sorpresa!) 0,0 °C. La temperatura eutéctica del equilibrio líquido + $H_2O(s)$ + $NaCl \cdot 2H_2O(s)$ es – 21 °C, y el punto eutéctico aparece a una composición del 23 % en peso de NaCl. El punto de congelación de una disolución acuosa al 13 % en peso de NaCl es – 9 °C. La solubilidad del NaCl en agua es de 26 g de NaCl en 74 g de $H_2O$ a 0,1 °C, y aumenta hasta 28 g de NaCl por cada 72 g de $H_2O$ a 100 °C. (*b*) Si una disolución acuosa de NaCl se evapora

hasta la sequedad a 20°C, ¿qué sólido(s) se obtiene(n)? (*c*) Describa lo que ocurre cuando se enfría lentamente un sistema cuya composición global es del 80 % en peso de NaCl desde 20°C hasta –10°C. ¿Existe hielo a –10°C?

**(a)** El diagrama de fases es del mismo tipo que el de la Figura 12.26*c* con la línea PM a 0.1°C. El líquido ($\ell$) es una disolución de sal en agua, B es $H_2O$, el compuesto es $NaCl \cdot 2H_2O$, y A es NaCl. Como el diagrama sólo llega hasta 100°C, la curva derecha del punto de fusión (que es casi vertical por debajo de 100°C) no alcanza el eje NaCl. El compuesto se encuentra a 62 % en peso de NaCl.

**(b)** 20°C se encuentra sobre la temperatura peritéctica de 0,1°C. A medida que la disolución se evapore, nos movemos horizontalmente hacia la derecha del diagrama, alcanzando finalmente la región $\ell$ + A (disolución + sólido NaCl); finalmente, se obtiene NaCl puro.

**(c)** Inicialmente este sistema se encuentra en la región $\ell$ + A (disolución + sólido NaCl). Cuando se alcanza la temperatura peritéctica de 0,1°C, comienza a formarse el sólido $NaCl \cdot 2H_2O$. La composición del 80% en peso se encuentra a la derecha de MN en la Figura 12.26*c*, y el sistema permanece a 0,1°C hasta que desaparece el líquido, dejando una mezcla de los dos sólidos NaCl y $NaCl \cdot 2H_2O$. Entonces esta mezcla se enfría a –10°C. No habrá ningún $H_2O$ sólido (hielo) a –10°C.

**12.47** Dibuje un esquema con varias curvas de enfriamiento para el sistema Cu–Ag de la Figura 12.22, mostrando los diferentes tipos de comportamiento que se observan.

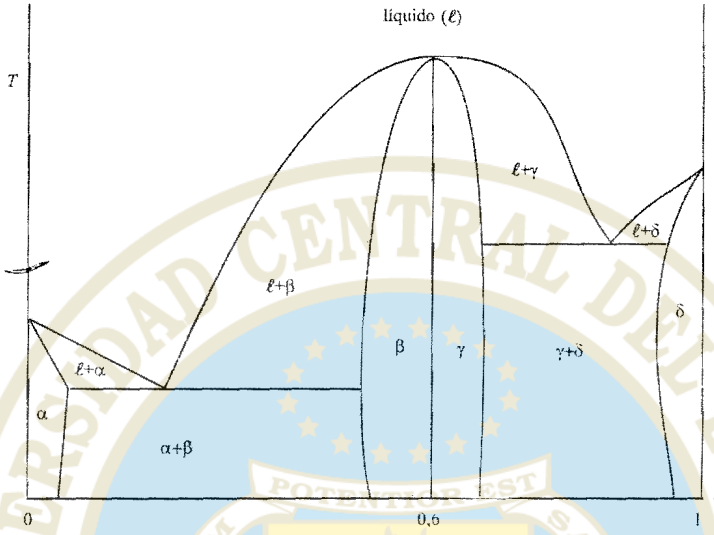
Una curva de enfriamiento que corresponde a l.s. $\rightarrow$ l.s. + $\alpha \rightarrow \alpha \rightarrow \alpha + \beta$ muestra tres rupturas.
Una curva de enfriamiento que corresponde a l.s. $\rightarrow$ l.s. + $\alpha \rightarrow$ l.s. + $\alpha + \beta \rightarrow \alpha + \beta$ muestra una ruptura seguida por una parada eutéctica.
Una curva de enfriamiento en la composición eutéctica no muestra ninguna ruptura y sí una parada.
Lo mismo ocurre para las curvas de la derecha de la composición eutéctica.

**12.48** Dibuje un esquema con varias curvas de enfriamiento para el sistema de la Figura 12.26*c*, mostrando los diferentes tipos de comportamiento que se observan.

Para $\ell \rightarrow \ell + B \rightarrow B + A_2B + \ell \rightarrow B + A_2B$, una ruptura seguida por una parada (eutéctica). Para enfriar un líquido con la composición eutéctica, una parada. Para $\ell \rightarrow \ell + A_2B \rightarrow \ell + B + A_2B \rightarrow B + A_2B$, una ruptura y luego una parada. Para $\ell \rightarrow \ell + A \rightarrow \ell + A + A_2B \rightarrow \ell + A_2B \rightarrow \ell + B + A_2B \rightarrow B + A_2B$, ruptura, parada, parada. Para $\ell \rightarrow \ell + A \rightarrow \ell + A_2B + A \rightarrow A_2B$, ruptura, parada. Para $\ell \rightarrow \ell + A \rightarrow \ell + A + A_2B \rightarrow A + A_2B$, ruptura, parada.

**12.49** El Bi y el Te forman el compuesto sólido $Bi_2Te_3$, que funde congruentemente alrededor de 600°C. El Bi y el Te funden a una temperatura aproximada de 300 y 450°C, respectivamente. El $Bi_2Te_3$ sólido es parcialmente miscible a cualquier temperatura tanto con el Bi sólido como con el Te sólido. Dibuje un esquema del aspecto del diagrama de fases sólido–líquido $T$–$x_B$, para el sistema Bi–Te; identifique todas las regiones del mismo.

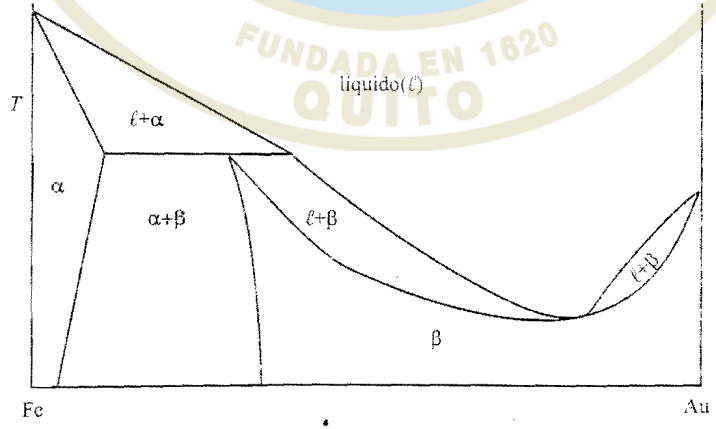
Como la Figura 12.25 parece estar formada por 2 diagramas de la Figura 12.19 uno al lado del otro, el diagrama Bi–Te parece dos diagramas de la Figura 12.22 uno al lado del otro:




α es una disolución sólida de $Bi_2Te_3$ en Bi. β es una disolución sólida de Bi en $Bi_2Te_3$. γ es una disolución sólida de Te en $Bi_2Te_3$. δ es una disolución sólida de $Bi_2Te_3$ en Te.

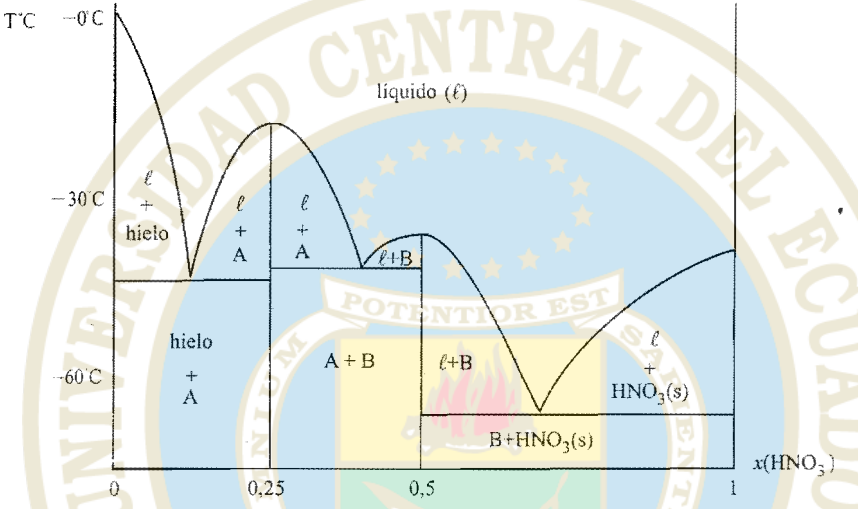
**12.50** El diagrama de fases sólido–líquido $T$–$x_B$ del sistema Fe–Au se puede considerar como la intersección de una laguna de miscibilidad en fase sólida con una zona de transición de fases sólido–líquido que presenta un mínimo para $x_{Au} = 0{,}8$. La laguna de miscibilidad corta a la zona de transición de fases en $x_{Au} = 0{,}1$ y $x_{Au} = 0{,}3$. El Fe posee un punto de fusión más alto que el Au. Haga un esquema del diagrama de fases e identifique todas sus regiones.

La intersección de la laguna de miscibilidad con una zona de transición de fase no incluye la composición correspondiente al mínimo, así que tenemos una combinación de las Figuras 12.24 y 12.21. La fase α es una disolución de Au en Fe. La fase β es una disolución de Fe en Au.



**12.51** El diagrama de fases sólido–líquido del sistema agua–ácido nítrico indica la formación de los siguientes compuestos con fusión congruente (los puntos de fusión se indican entre paréntesis): $HNO_3 \cdot 3H_2O$ (–18°C) y $HNO_3 \cdot H_2O$ (–38°C). El punto de fusión del $HNO_3$ es –41°C. Al atravesar el diagrama de fases desde el $H_2O$ hasta el $HNO_3$, las temperaturas eutécticas que se encuentran son – 43, – 42 y – 66°C. Todos los sólidos son completamente inmiscibles. Dibuje el diagrama de fases sólido–líquido.

Sea A = $HNO_3 \cdot 3H_2O$ y B = $HNO_3 \cdot H_2O$.




## Sección 12.10 Solubilidad

**12.52** (*a*) El calor de fusión del naftaleno es 147 j/g, y su punto de fusión es 80°C. Estime la solubilidad (en la escala de fracciones molares) del naftaleno en benceno a 25°C, y compare su resultado con el valor experimental 0,296. Utilice una versión de la Ecuación (12.46). (*b*) Calcule la solubilidad (en la escala de fracciones molares) del naftaleno en tolueno a 25 C y compare su resultado con el valor experimental $x(C_{10}H_8) = 0{,}286$. (*c*) Para el antraceno ($C_{14}H_{10}$), $\Delta H_{fus} = 162$ j/g, y su punto de fusión es 216°C. Estime la solubilidad del antraceno en benceno a 60°C.

**(a)** La Ecuación (12.46) da $\ln x_B = [(147 \text{ J/g})(128{,}2 \text{ g/mol})/(8{,}314 \text{ J/mol-K})][1/(353 \text{ K}) - 1/(298 \text{ K})] = -1{,}185$ y $x_B = 0{,}306$.

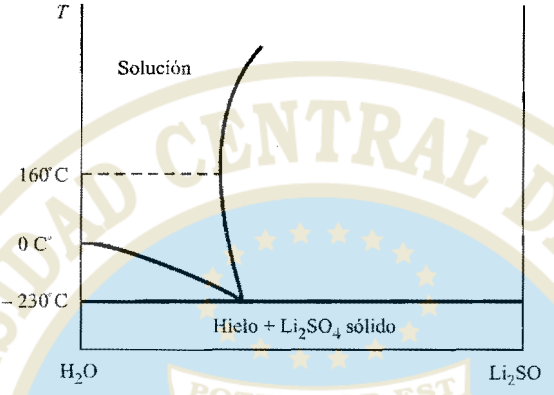
**(b)** Igual que en (*a*): $x_B = 0{,}306$.

**(c)** $\ln x_B = [(162 \text{ J/g})(178{,}2 \text{ g/mol})/(8{,}314 \text{ J/mol-K})][1/(489 \text{ K}) - 1/(333 \text{ K})] = -3{,}32$, y $x_B = 0{,}036$.

**12.53** Utilice la Figura 12.29 para calcular cuántos moles de naftaleno se disolverán en 1,00 kg de benceno a 52,5°C.

(1000 g)(1 mol/78,1 g) = 12,8 mol. El punto 52,5°C de la curva CE de solubilidad está en $x_{ben} = 0{,}4 = (12{,}8 \text{ mol})/(12{,}8 \text{ mol} + n_{naf})$. Obtenemos $n_{naf} = 14$ mol.

**12.54** La temperatura eutéctica para el agua con $Li_2SO_4$ es –23°C. La solubilidad del $Li_2SO_4$ en agua disminuye cuando $T$ aumenta desde – 23°C hasta 160°C, y aumenta por encima de 160°C. Haga un esquema de la parte del diagrama de fases sólido–líquido que se encuentra por debajo de 200°C.




## Sección 12.11 Cálculo de un diagrama de fase por ordenador

**12.55** En la hoja de cálculo de la Figura 12.31 cambie $W$ por $-(600\text{ K})R$ y calcule el diagrama de fases líquido–líquido. ¿Tiene sentido el resultado en virtud del significado físico de $W$? Explíquelo.

Cambiamos la fórmula de la celda H1, elegimos una temperatura y los valores iniciales para las celdas D2 y D3, y dejamos trabajar al Solver. Repitiendo este proceso a diferentes temperaturas, encontramos que a cada temperatura, las dos fases tienen las mismas fracciones molares, indicando una completa miscibilidad a todas las temperaturas. Esto tiene sentido porque (Sección 10.5) un $W$ negativo quiere decir que la energía de interacción B–C es menor (más negativa) que la media de las energías de interacción B–B y C–C, y (como suponemos que la entropía de exceso de la mezcla es cero), $G^E$ es negativo.

**12.56** En la hoja de cálculo de la Figura 12.31 $W$ varía con la temperatura según la expresión $W = R(600\text{ K} - 0{,}36T)$. Calcule el diagrama de fases líquido–líquido.

Cambiamos la fórmula en la celda H1, elegimos una temperatura y los valores iniciales estimados para las celdas D2 y D3, y dejamos trabajar al Solver. Repitiendo el proceso a varias temperaturas, encontramos que existe miscibilidad parcial a 240 K y a temperaturas por debajo de 240 K, y hay miscibilidad completa a 260 K. Probando con varias temperaturas entre 240 K y 260 K, tenemos que la temperatura crítica de la disolución es 254 K.

**12.57** (*a*) En la hoja de cálculo de la Figura 12.31 $W$ varía con la temperatura según la expresión $W = R(3T - 200\text{ K})$. Calcule el diagrama de fases líquido–líquido. (*b*) Repítalo para $W = R(3T - 265\text{ K})$.

(a) Tenemos una *menor* temperatura crítica de la disolución de alrededor de 200 K. (Note que a medida que $T$ disminuye, $W$ es cada vez más negativo, favoreciendo la miscibilidad (Problema 12.55).

(b) Tenemos la temperatura crítica de disolución más baja alrededor de 265 K.

**12.58** (*a*) Examine los resultados del Ejemplo 12.6 y de los Problemas 12.55, 12.56 y 12.57 y formule una hipótesis que relacione la temperatura crítica de la disolución con el valor de $W/R$ en la temperatura crítica de la disolución en una disolución simple.(*b*) En la Figura 12.31 cambie $W$ por $W=R[3{,}5T-200\ \text{K}-(0{,}0020\ \text{K})(T/\text{K})^2]$ y calcule el diagrama de fases en todo el intervalo de 200 a 600 K. ¿Satisfacen sus resultados la hipótesis que ha formulado en el apartado (*a*)?

La relación es bastante sencilla. En (*b*), obtenemos la menor temperatura crítica de la disolución de alrededor de 174 K, y esto satisface la relación.

**12.59** Demuestre que en la expresión final de $G$, para el sistema de la hoja de cálculo de la Figura 12.31, las cantidades de $\mu^*_D$ y $\mu^*_E$ permanecen constantes en el proceso cuando varían $n^\alpha_D$ y $n^\beta_E$. Por lo tanto los valores de $\mu^*_D$ y $\mu^*_E$ no pueden afectar la minimización de $G$.

Cuando se sustituyen (12.48) y las otras tres ecuaciones similares para los otros tres potenciales químicos en (12.47), los términos que representan $\mu^*_D$ y $\mu^*_E$ son $n^\alpha_D\mu^*_D+n^\alpha_E\mu^*_E+n^\beta_D\mu^*_D+n^\beta_E\mu^*_E = (n^\alpha_D + n^\beta_D)\mu^*_D+(n^\alpha_E + n^\beta_E)\mu^*_E$, y el número total de moles de D y E en el sistema permanece constante.

## Sección 12.12 Sistema con tres componentes

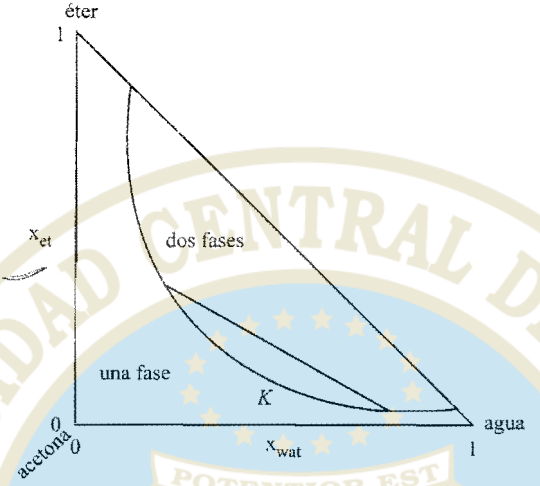
**12.60** Sea $K_{\text{ae,ac}}$ el coeficiente de reparto de la acetona, a 30°C, entre las fases, rica en agua y rica en éter. Use la Figura 12.33 para contestar las siguientes preguntas. (*a*) Cuando la concentración de acetona aumenta en las dos fases ¿$K_{\text{ae,ac}}$ aumenta, disminuye o permanece constante ? (*b*) ¿Los valores de $K_{\text{ae,ac}}$ son menores, iguales o mayores que 1?

**(a)** Las más altas concentraciones de acetona se corresponden con las líneas de conjunción que están más próximas al punto K en la Figura 12.33. Considere el movimiento desde la línea de conjunción por debajo de FH a la línea de conjunción FH. Al hacerlo, el extremo izquierdo (fase rica en agua) de la línea de conjunción varía una cantidad menor de lo que lo hace el extremo derecho (fase rica en éter), así que existe un mayor enriquecimiento de acetona en la fase rica en éter que en la fase rica en agua a medida que aumenta la concentración de acetona. Por lo tanto, $K_{\text{ae,ac}}$ aumenta, ya que $c_{\text{ac}}^{\text{rica-éter}}$ está en el numerador de $K_{\text{ae,ac}}$.

**(b)** El extremo derecho de cada línea de conjunción está más alto que el izquierdo, lo que indica una mayor concentración de acetona en la fase rica en éter, así que $K_{\text{ae,ac}} > 1$.

**12.61** En el sistema ternario de la Figura 12.33, establezca un sistema de coordenadas rectangulares con $x$(éter) en el eje $y$ y $x(H_2O)$ en el eje $x$, y dibuje un esquema del aspecto general del diagrama de fases con esas coordenadas. Los ingenieros químicos utilizan con frecuencia coordenadas rectangulares en vez de coordenadas triangulares para los sistemas ternarios.

El agua pura (wat) se encuentra en el punto $x_{\text{wat}} = 1$, $x_{\text{et}} = 0$; el éter puro (et) está en $x_{\text{wat}} = 0$, $x_{\text{et}} = 1$; la acetona pura (ac) está en $x_{\text{wat}} = 0$, $x_{\text{et}} = 0$. Los estados con $x_{\text{ac}} = 0$ se corresponden con la línea $x_{\text{wat}} + x_{\text{et}} = 1$ o $x_{\text{et}} = 1 - x_{\text{wat}}$. Esta línea tiene ordenada en el origen 1 y pendiente −1; la región de dos fases está delimitada por un lado por parte de esta línea. El punto de pliegue (o punto crítico isotérmico) $K$ es más rico en agua que en éter. El diagrama de fases es




**12.62** Demuestre que $\overline{DE} + \overline{DF} + \overline{DG} = h$ en la Figura 12.32*a*. (*Sugerencia:* Dibuje las líneas DA, DB y DC y recuerde que el área de un triángulo es igual a un medio del producto de la base por la altura).

Dibuje $\overline{DA}$, $\overline{DB}$, y $\overline{DC}$ en la Figura 2.32a. Sea Ar(ABC) el área del triángulo ABC y $h$ la altura de este triángulo. Tenemos $\frac{1}{2}h\overline{BC} = \text{Ar(ABC)} = \text{Ar(ABD)} + \text{Ar(BDC)} + \text{Ar(CDA)} = \frac{1}{2}(\overline{AB}\cdot\overline{DG}) + \frac{1}{2}(\overline{BC}\cdot\overline{DE}) + \frac{1}{2}(\overline{CA}\cdot\overline{DF}) = \frac{1}{2}\overline{BC}(\overline{DG} + \overline{DE} + \overline{DF})$. Por lo tanto, $h = \overline{DG} + \overline{DE} + \overline{DF}$.

**12.63** (*a*) A partir de la Figura 12.33, utilice una regla para estimar las fracciones molares que componen las fases existentes en el punto G. (*b*) Suponga que el sistema ternario del punto G está constituido por un total de 40 moles. Calcule el número de moles de cada componente en cada fase.

**(a)** Tracemos perpendiculares desde el punto F hacia cada uno de los tres lados del triángulo y tomemos el *ratio* de cada distancia perpendicular hasta la altura del triángulo. Tenemos para la fase F: $x_{ac} = 0{,}06$, $x_{wat} = 0{,}92$, $x_{et} = 0.02$. Trazando perpendiculares desde el punto H, tenemos que la composición de la fase H es: $x_{ac} = 0{,}23$, $x_{wat} = 0{,}05$, $x_{et} = 0.72$.

**(b)** $\overline{FG} = 30\frac{1}{4}$ mm y $\overline{GH} = 22\frac{1}{2}$ mm. La regla de la palanca da $30\frac{1}{4}\, n_F = 22\frac{1}{2}\, n_H = 22\frac{1}{2}(40 \text{ mol} - n_F)$; entonces $n_F = 17$ mol y $n_H = 23$ mol. La fase F tiene 0,06(17 mol) = 1,0 moles de acetona, 0,92(17 mol) = 15.$_6$ moles de agua, y 0,02(17 mol) = 0.3$_4$ moles de éter. La fase H tiene 5.$_3$ moles de acetona, 1.$_2$ moles de agua, y 16.$_6$ moles de éter.

**12.64** Para el sistema agua (1), acetato de etilo (2) y acetona (3) a 30°C y 1 atm, las composiciones en fracciones molares de los pares de fases líquidas $\alpha$ y $\beta$ en equilibrio son:

| $x_2^\alpha$ | $x_3^\alpha$ | $x_2^\beta$ | $x_3^\beta$ |
|---|---|---|---|
| 0,016 | 0,000 | 0.849 | 0,000 |
| 0,018 | 0,011 | 0,766 | 0.061 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,020 | 0,034 | 0,618 | 0,157 |
| 0,026 | 0,068 | 0,496 | 0,241 |
| 0.044 | 0,117 | 0,320 | 0,292 |
| 0.103 | 0,206 | 0,103 | 0,206 |

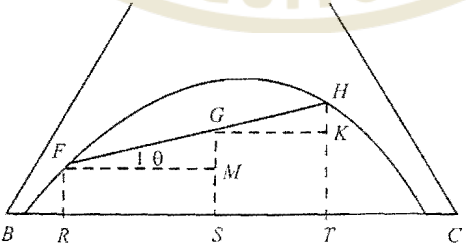
donde el último conjunto de datos representa el punto crítico isotermo de la disolución. (*a*) Dibuje el diagrama de fases ternario incluyendo las líneas de conjunción; utilice papel comercial con coordenadas triangulares. (*b*) Suponga que se mezclan 0,10 moles de acetona, 0,20 moles de acetato de etilo y 0,20 moles de agua a 30°C y 1 atm. Calcule la masa de cada componente existente en cada fase en equilibrio.

**(a)** El diagrama se parece a la Figura 12.33, con el éter reemplazado por etil acetato.

**(b)** La composición total es $x_{ac} = 0{,}20$, $x_{etil} = 0{,}40$, $x_{wat} = 0{,}40$. Este punto se sitúa en la región de dos fases y está justo un poco por debajo de una de las líneas de conjunción representadas en (*a*). Dibujando una línea de conjunción que pase por ese punto, vemos que corta la curva binodal en los puntos que corresponden a las siguientes composiciones. Fase α: $x^{\alpha}_{wat} = 0{,}91_5$, $x^{\alpha}_{ac} = 0{,}06_2$, $x^{\alpha}_{etil} = 0{,}02_3$. Fase β: $x^{\beta}_{wat} = 0{,}26_0$, $x^{\beta}_{ac} = 0{,}23_8$, $x^{\beta}_{etil} = 0{,}50_2$. Tenemos $0{,}91_5 n^{\alpha} + 0{,}26_0(0{,}50 \text{ mol} - n^{\alpha}) = 0{,}20$ mol; así que $n^{\alpha} = 0{,}107$ mol y $n^{\beta} = 0{,}393$ mol. (Alternativamente, podría utilizarse la regla de la palanca). Entonces $n^{\alpha}_{wat} = 0{,}91_5(0{,}107 \text{ mol}) = 0{,}098$ mol, $n^{\alpha}_{ac} = 0{,}0066$ mol, $n^{\alpha}_{etil} = 0{,}0025$ mol; $n^{\beta}_{wat} = 0{,}102$ mol, $n^{\beta}_{ac} = 0{,}093_5$ mol, $n^{\beta}_{ethyl} = 0{,}197$ mol. Multiplicando por las masas molares da $m^{\alpha}_{wat} = 1{,}76$ g, $m^{\alpha}_{ac} = 0{,}38$ g, $m^{\alpha}_{ethyl} = 0{,}22$ g; $m^{\beta}_{wat} = 1{,}84$ g, $m^{\beta}_{ac} = 5{,}43$ g, $m^{\beta}_{etil} = 17{,}4$ g.

**12.65** En la Figura 12.33, dibuje las líneas verticales que parten de F, G y H, y las líneas horizontales que pasan por F y G; a continuación, utilice (12.49) para demostrar que $\overline{FG}n_F = \overline{GH}n_H$.

La composición total del sistema viene dada por el punto *G*, así que la fracción molar total $x_A$ de A es igual a la distancia $\overline{GS}$ hasta el lado opuesto al vértice A. Los puntos F y H dan las composiciones de las dos fases F y H en el equilibrio, y $x^{F}_{A} = \overline{FR}$, $x^{H}_{A} = \overline{HT}$. La Ecuación (12.49) con α = F, β = H se convierte en $n^{F}(\overline{GS} - \overline{FR}) = n^{H}(\overline{HT} - \overline{GS})$ y $n^{F}/n^{H} = \overline{HK}/\overline{GM}$. La figura da sen θ = $\overline{HK}/\overline{GH} = \overline{GM}/\overline{FG}$. Así que $\overline{HK}/\overline{GM} = \overline{GH}/\overline{FG}$ y la ecuación en el recuadro se convierte en $n^{F}/n^{H} = \overline{GH}/\overline{FG}$ or $\overline{FG}n^{F} = \overline{GH}n^{H}$.



## Problemas Generales

**12.66** (*a*) Un vaso de precipitados A contiene 20 cm$^3$ de $H_2O$ pura, otro vaso B contiene 20 cm$^3$ de una disolución de NaCl al 5 % en peso. Los vasos tienen una capacidad de 400 cm$^3$ y se encuentran introducidos en una caja cerrada no aislante al calor. Describa el estado de equilibrio de este sistema. (*b*) El vaso de precipitados A contiene 0,0100 moles de sacarosa disueltos en 100 g de agua. El vaso de precipitados B contiene 0,0300 moles de sacarosa en 100 g de agua. Calcule el contenido de cada vaso en el equilibrio si el volumen en cada vaso es de 400 cm$^3$ y se encuentran en el interior de una caja cerrada conductora del calor.

**(a)** Como la disolución del vaso de precipitados B tiene una menor presión de vapor que la del vaso A, la velocidad de evaporación de la disolución A supera la de la disolución B y el estado de equilibrio tendrá vaso de precipitados A vacío, habiéndose evaporado su líquido desde A para condensarse en B. La presión de vapor de la caja será la de la disolución salina diluida en B.

**(b)** La presión de vapor de la disolución B es menor que la de la disolución A. El líquido se evaporará de A y se condensará en B hasta que las molalidades de la sacarosa se igualen. Deje que una masa $z$ de $H_2O$ se evapore desde A. Igualando las molalidades, tenemos (0,01 mol)/(100 g − $z$) = (0,03 mol)/(100 g + $z$) y $z$ = 50 g. El vaso de precipitados A acaba con 50 g de agua y 0,01 mol de sacarosa; el vaso de precipitados B acaba con 150 g de agua y 0,003 mol de sacarosa.

**12.67** La miscibilidad parcial en estado líquido de un sistema binario corresponde a desviaciones positivas muy grandes de la idealidad, por lo que la zona de transición de fases líquido-vapor presenta un máximo en el diagrama $P$–$x_A$ y un mínimo en el diagrama $T$–$x_A$. Por lo tanto, cuando los líquidos son parcialmente miscibles, el diagrama de fases líquido-vapor $T$–$x_A$ muestra la intersección de una laguna de miscibilidad con una zona de transición de fases que presenta un mínimo. Este diagrama de fase líquido-vapor es semejante al de la Figura 12.22, que también muestra la intersección de una laguna de miscibilidad y una zona de transición de fases con un mínimo. Dibuje un esquema del diagrama líquido-vapor $T$–$x_A$ para la miscibilidad parcial en fase líquida; identifique todas las regiones y las líneas de tres fases.

El diagrama es semejante al de la Figura 12.22. Con $x_A$ variando de 0 a 1 en el eje horizontal, las áreas son re-etiquetadas como sigue: l.s. se convierte en vapor, l.s. + α se convierte en vapor + α (donde α es una disolución diluida del líquido A en el líquido disolvente B), l.s. + β se convierte en vapor + β (donde β es una disolución diluida del líquido B en el líquido A). La línea horizontal es una mezcla de la fase α, vapor, y la fase β. La region α + β es una mezcla de los dos líquidos inmiscibles α y β.

**12.68** Dos sistemas A y B se encuentran a la misma temperatura $T_1$. Los dos sistemas se mezclan en un recipiente cerrado adiabáticamente. ¿Es posible que la temperatura final sea menor que $T_1$? Si su respuesta es afirmativa, dé uno o más ejemplos.

Sí. Por ejemplo, podría ocurrir una reacción química endotérmica. Otro ejemplo es añadir sal a una mezcla de agua y hielo a 0 °C (ver Sección 12.10).

**12.69** Escriba el número de grados de libertad existentes (*a*) en la zona líquida de la Figura 12.12; (*b*) en la zona de dos fases de la Figura 12.16; (*c*) a lo largo de la línea horizontal de la Figura 12.22. En cada caso, establezca qué variables intensivas constituyen los grados de libertad.

**(a)** $c = 2, p = 1; f = c - p + 2 - r - a = 2 - 1 + 2 - 0 - 0 = 3$, pero como $P$ se mantiene fijo, hay dos grados de libertad (temperatura y $x_A$).

**(b)** $c = 2, p = 2; f = 2 - 2 + 2 - 0 - 0 = 2$, pero como $P$ se mantiene fijo, hay un grado de libertad. Una vez que se fija $T$, la composición de la fracción molar de cada fase queda fijada.

**(c)** $c = 2, p = 3; f = 2 - 3 + 2 - 0 - 0 = 1$, pero como $P$ se mantiene fijo, no hay grados de libertad. Todas las variables intensivas ($T$, $P$, fracciones molares) son fijas.

**12.70** El diagrama de fases líquido-vapor $T$–$x_B$ del sistema etanol–acetato de etilo a $P$ = 1,00 atm muestra un azeótropo que hierve a 71,8°C. Calcule los coeficientes de actividad (de acuerdo con el Convenio I) del etanol y del acetato de etilo en esta mezcla azeotrópica líquida, teniendo en cuenta que las presiones de vapor de los componentes puros a 71,8°C son 581 torr para el etanol y 631 torr para el acetato de etilo.

Suponiendo vapor ideal, tenemos $P_i \equiv x_{i,\text{vap}}P = \gamma_{I,i}x_i^l P_i^*$. Pero para un azeotropo, $x_i^v = x_i^l$, por eso $x_i^l P = \gamma_{I,i}x_i^l P_i^*$ y $\gamma_{I,i} = P/P_i^*$. $\gamma_{\text{I,etanol}} = (760 \text{ torr})/(581 \text{ torr}) = 1{,}31$ y $\gamma_{\text{I, acetato de etilo}} = (760 \text{ torr})/(631 \text{ torr}) = 1{,}20$.

**12.71** Para el sistema líquido–líquido compuesto por agua (w) y benceno (ben) a 25°C y 1 atm, las fracciones molares del benceno en las dos fases líquidas α y β en equilibrio entre sí son $x_{\text{ben}}^\alpha = 0{,}000405$ y $x_{\text{ben}}^\beta = 0{,}99700$. (*a*) Empleando aproximaciones razonables estime los coeficientes de actividad (Convenio I) del agua y del benceno en cada fase líquida en equilibrio a 25°C y 1 atm. (*Sugerencia*: Algunos coeficientes de actividad se pueden aproximar a 1). (*b*) Calcule la presión de vapor de una disolución saturada de agua en benceno a 25°C, teniendo en cuenta que las presiones de vapor de los componentes puros a 25°C son $P_w^* = 23{,}8$ torr y $P_{\text{ben}}^* = 95{,}2$ torr. (*c*) Calcule la presión de vapor de una disolución saturada de benceno en agua a 25°C.

**(a)** Para cada sustancia, $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$ y $\mu_i^* + RT \ln \gamma_{I,i}^\alpha x_i^\alpha = \mu_i^* + RT \ln \gamma_{I,i}^\beta x_i^\beta$, así que $\gamma_{I,i}^\alpha x_i^\alpha = \gamma_{I,i}^\beta x_i^\beta$. Para la fase α, $x_w$ está muy próximo a 1 y $\gamma_{I,w}^\alpha \cong 1$. Por lo tanto $(1)x_w^\alpha = \gamma_{I,w}^\beta x_w^\beta$ y $\gamma_{I,w}^\beta = x_w^\alpha/x_w^\beta = 0{,}999595/0{,}00300 = 333$. Para la fase β, $\gamma_{I,\text{ben}}^\beta \cong 1$ y $\gamma_{I,\text{ben}}^\alpha x_{\text{ben}}^\alpha = (1)x_{\text{ben}}^\beta$, así que $\gamma_{I,\text{ben}}^\alpha = x_{\text{ben}}^\beta/x_{\text{ben}}^\alpha = 0{,}99700/0{,}000405 = 2460$.

**(b)** Esta disolución es la fase β. Suponiendo un vapor ideal, $P_i = \gamma_{I,i}x_i P_i^*$, así que $P_{\text{ben}} = 1(0{,}997)(95{,}2 \text{ torr}) = 94{,}9$ torr y $P_w = 333(0{,}00300)(23{,}8 \text{ torr}) = 23{,}8$ torr. $P = P_{\text{ben}} + P_w = 118{,}7$ torr.

**(c)** Esta disolución es la fase α. $P_{\text{ben}} = 2460(0{,}000405)(95{,}2 \text{ torr}) = 94{,}8$ torr; $P_w = 1(0{,}999595)(23{,}8 \text{ torr}) = 23{,}8$ torr. $P = 118{,}6$ torr.

**12.72** Cuando se agita agua con benceno, se obtienen dos fases líquidas en equilibrio: una disolución saturada con una pequeña cantidad de benceno en agua y una disolución saturada con una pequeña cantidad de agua en benceno. Demuestre que la presión de vapor parcial del benceno en equilibrio con una disolución saturada de benceno en agua es igual a la presión de vapor parcial del benceno en equilibrio con una disolución saturada de agua en benceno a la misma temperatura, suponiendo que los vapores tienen comportamiento ideal. (*Sugerencia:* Plantéelo en términos de potenciales químicos).

Sea $b$ benceno, y α y β las dos fases líquidas. $\mu_b^\alpha = \mu_b^\beta$ y $\mu_b^* + RT \ln \gamma_{I,b}^\alpha x_b^\alpha = \mu_b^* + RT \ln \gamma_{I,b}^\beta x_b^\beta$, por eso $\gamma_{I,b}^\alpha x_b^\alpha = \gamma_{I,b}^\beta x_b^\beta$. Sobre una disolución α, $P_b^\alpha = \gamma_{I,b}^\alpha x_b^\alpha P_b^*$. Sobre una disolución β, $P_b^\beta = \gamma_{I,b}^\beta x_b^\beta P_b^*$. El uso de $\gamma_{I,b}^\alpha x_b^\alpha = \gamma_{I,b}^\beta x_b^\beta$ da $P_b^\alpha = P_b^\beta$.

**12.73** Cierta disolución acuosa de un sólido no electrólito de bajo peso molecular congela a –0,64°C. Para esta disolución, estime (*a*) el punto de ebullición normal; (*b*) la presión de vapor a 25°C; (*c*) la presión osmótica a 20°C. La presión de vapor del agua pura a 25°C es 23,76 torr.

Suponiendo una disolución diluida idealmente, tenemos
$-0{,}64\,^{\circ}\text{C} \approx -k_f m_B$ y $m_B \approx (0{,}64\text{ K})/(1{,}86\text{ K kg/mol}) = 0{,}34_4$ mol/kg.

**(a)** $\Delta T_b \approx k_b m_b = (0{,}513\text{ K kg/mol})(0{,}34_4\text{ mol/kg}) = 0{,}17_6$ K. El punto de ebullición normal del agua es 99,974 °C (Sección 1.5 y Figura 7.1), así que $T_b \approx 100{,}15\,^{\circ}\text{C}$.

**(b)** $P = P_A \approx x_A P_A^*$. Tenemos $m_B = n_B/w_A = n_B/n_A M_A \approx x_B/M_A$ ya que la disolución es diluida. Entonces $x_B \approx m_B M_A = (0.34_4\text{ mol/kg})(0{,}01801\text{ kg/mol}) = 0{,}0062$. Así que $P \approx 0{,}9938(23{,}76\text{ torr}) = 23{,}61$ torr.

**(c)** $\Pi \approx x_B RT/V_{m,A}^* = 0{,}0062(82.06\text{ cm}^3\text{ atm/mol-K})(293\text{ K})/(18.0\text{ cm}^3\text{/mol}) = 8{,}3$ atm.

**12.74** Para un diagrama de fases $T$–$x_B$ a $P$ constante de un sistema binario B + C, considérense dos puntos diferentes R y S en la línea de conjunción en una zona bifásica ($\alpha + \beta$). Establezca si cada una de las siguientes magnitudes tienen el mismo o diferente valor en los dos estados correspondientes a los puntos R y S: (*a*) $T$; (*b*) $P$; (*c*) $x^{\alpha}_B$; (*d*) $x^{\beta}_B$; (*e*) $x_B$ global; (*f*) $n^{\alpha}/n^{\beta}$.

**(a)** El mismo. **(b)** El mismo. **(c)** El mismo. **( d)** El mismo. **(e)** Diferente. **(f)** Diferente.

**12.75** ¿Verdadero o falso? (*a*) La adición de una pequeña cantidad de una impureza soluble a un líquido puro disminuye siempre el punto de congelación. (*b*) La adición de una pequeña cantidad de una impureza soluble a un líquido puro debe hacer disminuir el punto de congelación si se congela únicamente el disolvente puro. (*c*) Una disolución líquida de dos sustancias siempre se congela en toda su extensión a una temperatura única. (*d*) Una disolución líquida de dos sustancias nunca congelará en toda su extensión a una temperatura única. (*e*) La presión parcial $P_B$ del vapor de B (supuesto ideal) en equilibrio con una disolución no ideal de B y C debe aumentar siempre cuando la fracción molar de B en la disolución aumenta a temperatura constante. (*f*) En un sistema de dos fases binario, cuanto más cercano esté el punto de una línea de conjunción a una fase, mayor proporción de esa fase estará presente. (*g*) En un sistema binario (B + C) bifásico ($\alpha + \beta$), $n^{\alpha}_B l^{\alpha} = n^{\beta}_B l^{\beta}$, donde $l^{\alpha}$ y $l^{\beta}$ son las distancias de un punto sobre la línea de conjunción a los extremos de dicha línea. (*h*) En un diagrama de fases de un sistema binario B + C, a $T$ constante (o $P$ constante) dos puntos diferentes P y Q sobre la misma línea de conjunción en una zona de dos fases que contiene las fases $\alpha$ y $\beta$ corresponden a estados con el mismo valor de $x^{\beta}_B$, pero con diferentes valores de $x_B$ global. (*i*) Un sistema en equilibrio con las sustancias $i$ y $k$ presentes en la fase β debe tener $\mu^{\beta}_i = \mu^{\beta}_k$. (*j*) Si un sistema de dos fases en equilibrio, conteniendo una fase líquida y una fase de vapor que no están separadas por nada, y si los efectos del campo gravitatorio terrestre son despreciables, entonces la presión de vapor iguala la presión en el interior del líquido. (*k*)En un sistema bifásico líquido-vapor con dos componentes, $x_{B,\text{global}} = x^{l}_B + x^{v}_B$.

**(a)** Falso. Ver Figura 12.20. b) Verdadero. Ver Figura 12.2.

**(c)** Falso. Ver la línea FHK en la Figura 12.19.

**(d)** Falso. La solución eutéctica de la Figura 12.19 se congela completamente a una temperatura.

**(e)** Verdadero. cuando $x_B$ aumenta en la disolución, $\mu_B$ debe aumentar en la disolución [Ecuación (4.90)]. Así que $\mu^{v}_B$ debe aumentar en el vapor en equilibrio con la disolución. Ya que $\mu^{v}_B = \mu_B^{\circ v}(T) + RT \ln (P_B/P^{\circ})$, si $\mu^{v}_B$ aumenta a $T$ constante, entonces $P_B$ debe aumentar.

**(f)** Verdadero. **(g)** Falso. **(h)** Verdadero. **(i)** Falso. **(j)** Verdadero. **(k)** Falso.

Recuerde: Utilice este manual para revisar su trabajo, y no para evitar trabajar los problemas

# QUÍMICA DE SUPERFICIES 13

## Sección 13.1 La interfase

**13.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) Incrementando el área de una interfase líquido-vapor se incrementa la $U$ del sistema. (*b*) La tensión superficial de un líquido tiende a cero cuando se alcanza la temperatura crítica.

**(a)** V. **(b)** V.

**13.2** Dé las unidades SI de la tensión superficial.

N/m.

**13.3** (*a*) Calcule la superficie de una esfera de oro de 1,0 $cm^3$. (*b*) Calcule el área superficial de una dispersión coloidal de 1,0 $cm^3$ de oro en la que cada partícula de oro es una esfera de radio 300 Å.

**(a)** $V = (4/3)\pi r^3$ y $r = (3V/4\pi)^{1/3} = [3(1{,}0\ cm^3)/4\pi]^{1/3} = 0{,}62$ cm. $A = 4\pi r^2 = 4\pi(0{,}62\ cm)^2 = 4{,}8\ cm^2$.

**(b)** El volumen de una partícula es $(4/3)\pi(300 \times 10^{-8}\ cm)^3 = 1{,}13 \times 10^{-16}\ cm^3$. El número de partículas es $(1{,}0\ cm^3)/(1{,}13 \times 10^{-16}\ cm^3) = 8{,}8_4 \times 10^{15}$. El área de una partícula es $4\pi(300 \times 10^{-8}\ cm)^2 = 1{,}13 \times 10^{-10}\ cm^2$. El área total de las partículas es $(8{,}8_4 \times 10^{15})(1{,}13 \times 10^{-10}\ cm^2) = 1{,}0 \times 10^6\ cm^2$.

**13.4** Calcule el trabajo mínimo necesario para aumentar el área de la superficie del agua desde 2,0 a 5,0 $cm^2$ a 20°C. La tensión superficial del agua es 73 dinas/cm a 20°C.

$dw_{rev} = \gamma\, dA$ y $w_{rev} = \gamma\, \Delta A = (73\ \text{dinas/cm})(3.0\ cm^2) = 220$ erg.

**13.5** La tensión superficial del acetato de etilo es 26,5 mN/m a 0°C, y su temperatura crítica es 523,2 K. Estime su tensión superficial a 50°C. El valor experimental es 20,2 mN/m.

$\gamma = \gamma_0(1 - T/T_c)^{11.9}$. A 0°C, 26,5 mN/m $= \gamma_0[1 - (273{,}1\ K)/(523{,}2\ K)]^{11.9} = 0{,}4057\gamma_0$ y $\gamma_0 =$ 65,3 mN/m. A 50°C, $\gamma = (65{,}3\ \text{mN/m})[1 - (323{,}1\ K)/(523{,}2\ K)]^{11.9} = 20{,}2$ mN/m.

**13.6** J. R. Brock y R. B. Bird [*Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **1**, 174 (1955)] encontraron que para los líquidos que no presentan polaridad muy elevada o puentes de hidrógeno, la constante $\gamma_0$ de (13.3) se puede aproximar correctamente mediante la expresión

$\gamma_0 = (P_c/\text{atm})^{2/3}(T_c/K)^{1/3}(0{,}432/Z_c - 0{,}951)$ dinas/cm.

donde $P_c$, $T_c$, y $Z_c$, son la presión, temperatura y factor de compresibilidad críticos. Para el acetato de etilo, $P_c$ = 37,8 atm, $T_c$ = 523,2 K y $Z_c$ = 0,252. Calcule el porcentaje de error en el valor predicho por Brock y Bird para $\gamma$ del acetato de etilo a 0°C. El valor experimental es 26,5 dinas/cm.

$\gamma_0 = (37{,}8)^{2/3}(523{,}2)^{1/3}(0{,}432/0{,}252 - 0{,}951)$ dinas/cm = 69,3 dinas/cm.$\gamma = \gamma_0(1 - T/T_c)^{11/9}$ = (69,3 dinas/cm) $[1 - (273{,}1\text{ K})/(523{,}2\text{ K})]^{11/9}$ = 28,1 dinas/cm. El porcentaje de error es $100(28{,}1 - 26{,}5)/26{,}5 = 6{,}0\%$.

**13.7** Calcule $\gamma/l_c$ de la Ecuación (13–5) para los valores habituales $l_c$ = 10 cm y $\gamma$ = 50 dinas/cm; exprese el resultado en atmósferas,

$\gamma/l_c$ = [(50 dinas/cm)/(10 cm)](82,06 $cm^3$ atm)/(8,314 × $10^7$ erg) = 4,9 × $10^{-6}$ atm.

## Sección 13.2 Interfases curvas

**13.8** ¿Verdadero o falso? (*a*) En un sistema cerrado en equilibrio sin paredes entres las fases, todas las fases deben de estar a la misma presión y a la misma temperatura. (*b*) En un sistema bifásico con una interfase curvada, la fase del lado cóncavo está a una presión más alta que la otra fase.

**(a)** F. **(b)** V.

**13.9** Calcule la presión en el interior de una burbuja de gas en agua a 20°C si la presión del agua es 760 torr y el radio de la burbuja es 0,040 cm. (Véase el Problema 13.4 para el valor de $\gamma$).

$P^\alpha - P^\beta = 2\gamma/R = 2(73\text{ dinas/cm})/(0{,}040\text{ cm}) = 3650\text{ erg/cm}^3 =$
$(3650\text{ erg/cm}^3)(82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm})/(8{,}314 \times 10^7\text{ erg}) = 0{,}0036\text{ atm} = 2{,}7\text{ torr}.$
$P^\alpha = P^\beta + 2{,}7\text{ torr} = 762{,}7\text{ torr}.$

**13.10** A 20°C, el ascenso capilar a nivel del mar del metanol en contacto con aire en un tubo con diámetro interno de 0,350 mm es 3,33 cm. El ángulo de contacto es cero. Las densidades del metanol y del aire a 20°C son 0,7914 y 0,0012 g/$cm^3$. Calcule $\gamma$ para el $CH_3OH$ a 20°C.

$\gamma = \frac{1}{2}(0{,}7914 - 0{,}0012)(\text{g/cm}^3)(980{,}7\text{ cm/s}^2)(3{,}33\text{ cm})$
$(0{,}0175\text{ cm}) = 22{,}6$ dinas/cm, donde se utilizó (13.12).

**13.11** Para la interfase Hg-aire en contacto con el vidrio, $\theta$ = 140°. Calcule el descenso capilar del Hg en contacto con aire a 20°C en un tubo de vidrio con diámetro interno de 0,350 mm. Para el Hg a 20°C, $\rho$ = 13,59 g/$cm^3$ y $\gamma$ = 490 erg/$cm^2$. (Véase el Problema 13.10).

$h = 2\gamma\cos\theta/(\rho_\beta - \rho_\alpha)gr = 2(490\text{ dinas/cm})\cos 140°/(13{,}59 - 0{,}001)$
$(\text{g/cm}^3)(980{,}7\text{ cm/s}^2)(0{,}0175\text{ cm}) = -3{,}22\text{ cm}.$

**13.12** A 20°C, la tensión interfacial entre los líquidos *n*-hexano y agua es 52,2 erg/$cm^2$. Las densidades del n-hexano y del agua a 20°C son 0,6599 y 0,9982 g/$cm^3$. Suponiendo un ángulo de contacto nulo, calcule el ascenso capilar a 20°C en un tubo de diámetro interno 0,350 mm introducido en un sistema bifásico n-hexano-agua.

$h = 2\gamma/(\rho_\beta - \rho_\alpha)gr = 2(52{,}2\text{ dinas/cm})/(0{,}3383\text{ g/cm}^3)(980{,}7\text{ cm/s}^2)(0{,}0175\text{ cm}) = 18{,}0\text{ cm}.$

**13.13** (a) En la Ecuación (13.12), $h$ es la altura del fondo del menisco. Por tanto, (13.12) desprecia la presión debida a la pequeña cantidad de líquido $\beta$ que se encuentra por encima de este fondo del menisco. Demuestre que, si se tiene en cuenta este líquido, $\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_a)\, gr\,(h + \frac{1}{3}r)$ para $\theta = 0$. (*b*) Resuelva de nuevo el Problema 13.10 empleando esta ecuación más precisa.

**(a)** Para $\theta = 0$, tenemos una interfase semiesférica (como en la Figura 13.9*b*). El volumen del líquido por encima del menisco es la diferencia en volumen entre un cilindro y una semiesfera, y es igual a $(\pi r^2)r - \frac{1}{2}(4/3)\pi r^3 = \pi r^3/3 = (\pi r^2)(r/3)$. De ahí que este líquido extra tenga su volumen y su masa igual a los de la columna cilíndrica de líquido, de altura $r/3$, por lo que debemos reemplazar $h$ por $h + r/3$ en la ecuación para $\gamma$.

**(b)** $h + r/3 = 3{,}33$ cm + (0,0175 cm)/3 = $3{,}33_6$ cm. Reemplazando 3,33 cm por $3{,}33_6$ cm, obtenemos $\gamma$ = 22,6 dinas/cm.

**13.14** Dos tubos capilares con radios internos 0,600 y 0,400 mm se introducen en un líquido de densidad 0,901 g/cm$^3$ en contacto con aire de densidad 0,001 g/cm$^3$. La diferencia entre los ascensos capilares en los dos tubos es de 1,00 cm. Calcule $\gamma$. Suponga ángulo de contacto nulo.

$\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_a)gh_1r_1$ y $\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_a)gh_2r_2$, $h_1 - h_2 = [2\gamma/(\rho_\beta - \rho_a)g] \times (1/r_1 - 1/r_2)$ y $\gamma = \frac{1}{2}(\rho_\beta - \rho_a)g(h_1 - h_2)r_1r_2/(r_2 - r_1) = \frac{1}{2}$ (0,900 g/cm$^3$) × (980,7 cm/s$^2$)(1,00 cm) (0,0600 cm)(0,0400 cm)/(0,0200 cm) = 53,0 dinas/cm.

## Sección 13.3 Termodinámica de superficies

**13.15** En las disoluciones diluidas, la tensión superficial suele variar linealmente con la concentración molar del soluto: $\gamma = \gamma^* - bc$, donde $b$ es una constante. Demuestre que en este caso, $\Gamma_{2(1)} = (\gamma^* - \gamma)/RT$.

$c_2 = c = (\gamma^* - \gamma)/b$, y $(\partial \ln c_2/\partial\gamma)_T = (1/c_2)(\partial c_2/\partial\gamma)_T = (1/c_2)(-1/b) = -1/bc_2$, $(\partial\gamma/\partial \ln c_2)_T = -bc_2$ y la Ecuación (13.34) da $\Gamma_{2(1)} = bc_2/RT = (\gamma^* - \gamma)/RT$.

**13.16** A 21 °C, las tensiones superficiales de disoluciones acuosas de $C_6H_5CH_2CH_2COOH$, en función de la molalidad del soluto, son

| $m$/(mmol/kg) | 11,66 | 15,66 | 19,99 | 27,40 | 40,8 |
|---|---|---|---|---|---|
| $\gamma$/(dinas/cm) | 61,3 | 59,2 | 56,1 | 52,5 | 47,2 |

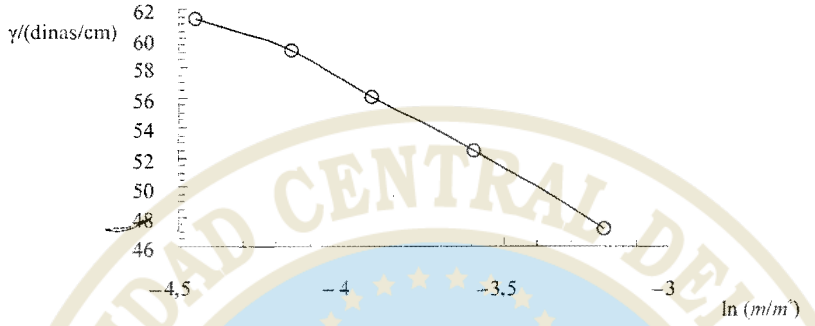
Calcule $\Gamma_{2(1)}$ para una disolución con 20 mmoles de soluto por kilogramo de agua. Utilice la ecuación que corresponde a (13.34) en la escala de molalidad.

$\Gamma_{2(1)} = -(1/RT)(\partial\gamma/\partial \ln m/m^\circ)_T$. Representamos $\gamma$ vs. ln $m/m^\circ$. Los datos son

| $\gamma$/(dinas/cm) | 61,3 | 59,2 | 56,1 | 52,5 | 47,2 |
|---|---|---|---|---|---|
| ln ($m/m^\circ$) | −4,452 | −4,157 | −3,913 | −3,597 | −3,199 |

Para $m$ = 0,020 mol/kg, ln ($m/m^\circ$) = −3,912. Trazando la tangente en este punto, observamos que la pendiente es −12 dinas/cm.

De ahí que $\Gamma_{2(1)} = (12 \text{ dinas/cm})/(8{,}314 \times 10^7 \text{ erg/mol-K})(294 \text{ K}) = 4{,}9 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$.




**13.17** Demuestre que para la disolución binaria de un electrolito, la isoterma de adsorción de Gibbs es

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{1}{\nu RT}\left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln (\gamma_2 m_2 / m^\circ)}\right)_\Gamma$$

donde $\gamma_2$ y $m_2$ son el coeficiente de actividad iónico medio y la molalidad del soluto, $\nu$ y $m^\circ$ se definen en (10.45) y (10.41). Las diferencias entre esta ecuación y (13.33) son la presencia de $\nu$ y el hecho de que los coeficientes de actividad no se pueden despreciar en las disoluciones diluidas de electrólitos.

Las Ecuaciones (10.4) y (10.51) dan $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i = \mu_i^\circ + \nu RT \ln (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)$. Por lo tanto, tenemos $\ln a_i = \nu \ln (\nu_\pm \gamma_\pm m_i/m^\circ)$. Entonces, $d \ln a_2 = \nu\, d \ln (\nu_+ \gamma_2 m_2/m^\circ) = \nu\, d[\ln \nu_+ + \ln(\gamma_2 m_2/m^\circ)] = \nu\, d \ln (\gamma_2 m_2/m^\circ)$ y $(\partial \gamma/\partial \ln a_2)_T = \nu^{-1}[\partial \gamma/\partial \ln (\gamma_2 m_2/m^\circ)]_T$. Sustituyendo en la Ecuación (13.33) da el resultado deseado.

**13.18** Cierta disolución de un soluto $i$ en agua tiene una fracción molar $x_i = 0{,}10$. La interfase contiene $2{,}0 \times 10^{-8}$ moles de $i$ y $45 \times 10^{-8}$ moles de $H_2O$. El área superficial de la disolución es 100 cm$^2$. Calcule $\Gamma_{i(1)}$.

La Ecuación (13.31) y $n_i^\alpha/n_1^\alpha = x_i^\alpha/x_1^\alpha$ dan

$$\Gamma_{i(1)} = \frac{45 \times 10^{-8} \text{ mol}}{100 \text{ cm}^2}\left[\frac{2{,}0 \times 10^{-8} \text{ mol}}{45 \times 10^{-8} \text{ mol}} - \frac{0{,}10}{0{,}90}\right] = -3{,}0 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$$

**13.19** Demuestre que $\gamma = (\partial A/\partial \mathcal{A})_{T,V,n_i}$ donde la energía de Helmholtz del sistema es $A \equiv U - TS$. [*Sugerencia*: Utilice (13.22).]

$\mathcal{A} = U - TS$ y $d\mathcal{A} = dU - T\,dS - S\,dT = T\,dS - P\,dV + \gamma\,d\mathcal{A} + \sum_i \mu_i\,dn_i - T\,dS - S\,dT = -S\,dT - P\,dV + \gamma\,d\mathcal{A} + \sum_i \mu_i\,dn_i$. $\mathcal{A}$ $T$ constantes, $V$, y $n_i$, $d\mathcal{A} = \gamma\,d\mathcal{A}$ y $(\partial \mathcal{A}/\partial \mathcal{A})_{T,V,n_i} = \gamma$.

**13.20** (*a*) Sea $z_u$ la posición de la superficie divisoria para la cual $n_1^\sigma = 0$. Utilice (13.19) con $i$ sustituido por 1 para demostrar que $z_u = (c_1^\beta V - n_1)/\mathcal{A}\,(c_1^\beta - c_1^\alpha)$. (*b*) Sustituya el resultado de (*a*) en la expresión (13.19) de $n_i^\sigma$ para demostrar que

$$\Gamma_{i(1)} = \frac{1}{A}\left[\left(n_i - c_i^{\beta}V\right) - \left(n_1 - c_1^{\beta}V\right)\frac{c_i^{\beta} - c_i^{\alpha}}{c_1^{\beta} - c_1^{\alpha}}\right]$$

**(a)** De la Figura 13.11, $V^{\alpha} = \mathcal{A}z_0$ y $V^{\beta} = \mathcal{A}(b - z_0)$; La Ecuación (13.19) en donde se ha reemplazado $i$ por 1, da $n_1^{\sigma} = n_1 - c_1^{\alpha}\mathcal{A}z_0 - c_1^{\beta}\mathcal{A}(b - z_0) = n_1 + z_0\mathcal{A}(c_1^{\beta} - c_1^{\alpha}) - c_1^{\beta}V$, puesto que $\mathcal{A}b = V$. Considerando $n_1^{\sigma} = 0$ y despejando $z_0$, obtenemos $z_0 = (c_1^{\beta}V - n_1)/(c_1^{\beta} - c_1^{\alpha})\,A$.

**(b)** Sustituyendo $V^{\alpha} = \mathcal{A}z_0$ y $V^{\beta} = \mathcal{A}(b - z_0)$ en (13.19) da $n_i^{\sigma} = n_i + \mathcal{A}z_0(c_i^{\beta} - c_i^{\alpha}) - c_i^{\beta}V$. Sustituyendo la ecuación $z_0$ de la parte (*a*), dividiendo por A, y considerando $\Gamma_{i(1)} \equiv n_i^{\sigma}/\mathcal{A}$, obtenemos la ecuación del texto.

**13.21** (*a*) Demuestre que si $c_1^{\beta} << c_1^{\alpha}$ y $c_i^{\beta} << c_i^{\alpha}$ entonces $n_i - c_i^{\beta}V = n_{i,r}^{\alpha} + n_i^{s}$ y $n_1 - c_1^{\beta}V = n_{1,r}^{\alpha} + n_1^{s}$ donde las magnitudes de los segundos miembros se definen de acuerdo a la Ecuación (13.3). Comience escribiendo $n_i$ como suma de los moles de $i$ en las dos fases y en la interfase. (*b*) Sustituya el resultado de (*a*) en la ecuación para $\Gamma_{i(1)}$ del Problema 13.20*b* para deducir (13.31).

**(a)** $n_i = n_{i,r}^{\alpha} + n_{i,r}^{\beta} + n_i^{s} = c_i^{\alpha}V_r^{\alpha} + c_i^{\beta}V_r^{\beta} + n_i^{s}$. Puesto que el volumen de la interfase es muy pequeño, podemos considerar que $V = V_r^{\alpha} + V_r^{\beta}$. Entonces, $n_i = c_i^{\alpha}V_r^{\alpha} + c_i^{\beta}(V - V_r^{\alpha}) + n_i^{s} = V_r^{\alpha}(c_i^{\alpha} - c_i^{\beta}) + c_i^{\beta}V + n_i^{s}$. Puesto que $c_i^{\beta} << c_i^{\alpha}$, obtenemos $n_i = V_r^{\alpha}c_i^{\alpha} + c_i^{\beta}V + n_i^{s} = n_{i,r}^{\alpha} + c_i^{\beta}V + n_i^{s}$. Reemplazando $i$ por 1, obtenemos la segunda ecuación.

**(b)** En el Problema 13.20*b* tenemos $(c_1^{\beta} - c_1^{\alpha})/(c_i^{\beta} - c_i^{\alpha}) \approx (-c_1^{\alpha})/(-c_i^{\alpha}) = c_1^{\alpha}/c_i^{\alpha} = (n_{1,r}^{\alpha}/V_r^{\alpha})/(n_{i,r}^{\alpha}/V_r^{\alpha}) = n_{1,r}^{\alpha}/n_{i,r}^{\alpha}$. Utilizando esta relación y los resultados de (*a*) obtenemos $\Gamma_{i(1)} = A^{-1}[n_{i,r}^{\alpha} + n_i^{s} - (n_{1,r}^{\alpha} + n_1^{s})(n_{i,r}^{\alpha}/n_{1,r}^{\alpha})] = A^{-1}[n_i^{s} - n_1^{s}(n_{i,r}^{\alpha}/n_{1,r}^{\alpha})]$.

## Sección 13.4 Películas superficiales en líquidos

**13.22** Para el ácido esteárico [$CH_3(CH_2)_{16}COOH$], el área por molécula en el punto de Pockels es 20 Å$^2$, y la densidad es 0,94 g/cm$^3$ a 20°C. Estime la longitud de una molécula de ácido esteárico.

$V_m = M/\rho = (284{,}5\ \text{g/mol})/(0{,}94\ \text{g/cm}^3) = 303\ \text{cm}^3/\text{mol}$. El volumen por molécula es $(303\ \text{cm}^3/\text{mol})/(6{,}02 \times 10^{23}/\text{mol}) = 5{,}03 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3$. El área de la sección transversal de una molécula es 20 Å$^2$. Considere $l$ la longitud de la molécula. Entonces, $5{,}03 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3 = (20 \times 10^{-16}\ \text{cm}^2)\,l$ y $l = 2{,}5 \times 10^{-7}\ \text{cm} = 25\ \text{Å}$.

**13.23** Un acre = 4 057 m$^2$. Una cucharadita = 4,8 cm$^3$. (*a*) A partir de los datos de Franklin de la Sección 13.4, calcule el espesor de la película de aceite de oliva. Suponga que empleó exactamente una cucharadita de aceite. (*b*) El aceite de oliva está compuesto fundamentalmente por trioleato glicérico [$(C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5$] con una densidad de 0,90 g/cm$^3$ a temperatura ambiente. Calcule el área ocupada por cada molécula de aceite de oliva en el experimento de Franklin. (*c*) Calcule $\Gamma_{2(1)}$ para la monocapa de Franklin.

**(a)** $\frac{1}{2}[4057\ (10^2\ \text{cm})^2]l = 4{,}8\ \text{cm}^3$ y $l = 2{,}3_7 \times 10^{-7}\ \text{cm} = 24\ \text{Å}$.

**(b)** $V_m = M/\rho = (885{,}4\ \text{g/mol})/(0{,}90\ \text{g/cm}^3) = 984\ \text{cm}^3/\text{mol} = (6{,}02 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1})\mathcal{A}(2{,}3_7 \times 10^{-7}\ \text{cm})$ y $\mathcal{A} = 6{,}9 \times 10^{-15}\ \text{cm}^2$.

**(c)** Hay una sola molécula, esto es, $(6{,}02 \times 10^{23})^{-1}$ moles, por cada $6{,}9 \times 10^{-15}\ \text{cm}^2$, así que

$\Gamma_{2(1)} = n_1/\mathcal{A} = (6{,}02 \times 10^{23}/\text{mol})^{-1}/(6{,}9 \times 10^{-15}\ \text{cm}^2) = 2{,}4 \times 10^{-10}\ \text{mol/cm}^2$.

## Sección 13.5 Adsorción de gases sobre sólidos

**13.24** Para el $N_2$ adsorbido sobre una muestra de carbón activo a –77°C, los volúmenes adsorbidos (corregidos a 0°C y 1 atm) por gramo de carbón activo son, frente a la presión de $N_2$

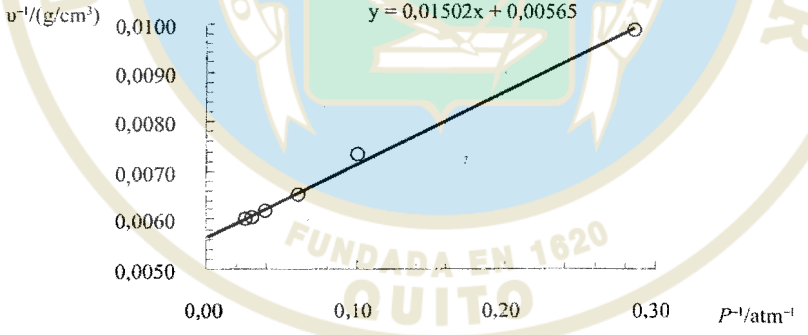
| $P$/atm | 3,5 | 10,0 | 16,7 | 25,7 | 33,5 | 39,2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $v$/(cm³/g) | 101 | 136 | 153 | 162 | 165 | 166 |

(*a*) Ajuste estos datos a la isoterma de Langmuir (13.36) y calcule los valores de $v_{mon}$ y $b$. (*b*) Ajuste los datos a la isoterma de Freundlich y calcule los valores de $k$ y $a$. (*c*) Calcule $v$ a 7,0 atm utilizando tanto la isoterma de Langmuir como la de Freundlich.

**(a)** Representamos $1/v$ vs. $1/P$. Los datos son

| $10^3 v^{-1}$/(g/cm³) | 9,90 | 7,35 | 6,54 | 6,17 | 6,06 | 6,02 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $10^2 P^{-1}$/atm⁻¹ | 28,6 | 10,0 | 5,99 | 3,89 | 2,99 | 2,55 |

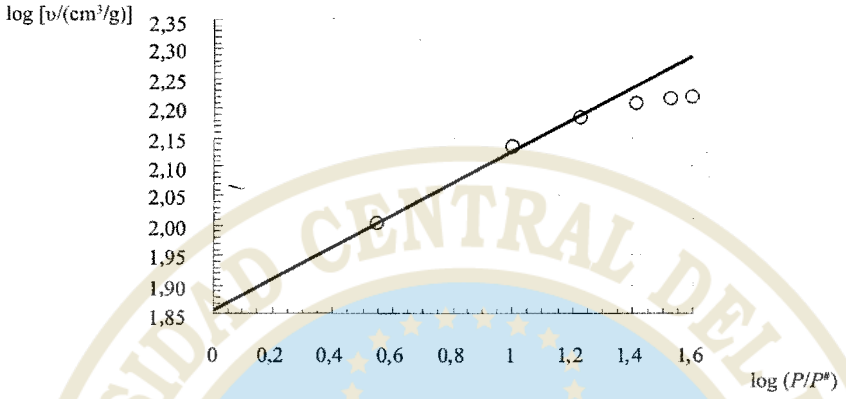
La recta de ajuste es bastante buena. La ordenada en el origen es 0,0056$_5$ g/cm³ = $1/v_{mon}$, y $v_{mon}$ = 177 cm³/g. La pendiente es 0,0150 atm g/cm³ = $1/v_{mon}b$, y $b$ = [(177 cm³/g)(0,0150 atm g/cm³)]$^{-1}$ = 0,38 atm⁻¹.




**(b)** Para mantener las unidades simples, trazamos de nuevo la isoterma de Freundlich como $v = k(P/P^{\circ})^a$, donde $P^{\circ}$ = 1 atm. Representamos el log [$v$/(cm³/g)] vs. log ($P/P^{\circ}$).

Los datos son

| log [$v$/(cm³/g)] | 2,004 | 2,134 | 2,185 | 2,210 | 2,217 | 2,220 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| log ($P/P^{\circ}$) | 0,544 | 1,000 | 1,223 | 1,410 | 1,525 | 1,593 |




La recta se ajusta mal en aquellos puntos que tienen P elevada. (Recuerde que la isoterma de Freundlich no funciona para $P$ elevada). Despreciando los tres puntos a $P$ alta, trazamos una línea recta por los puntos restantes. La ordenada en el origen es 1,86 = log[$k$/(cm³/g)], entonces $k$ = 72 cm³/g. La pendiente es 0,269 = $a$.

**(c)** Para la isoterma de Langmuir, $\upsilon_{max} b = c$ = 67 cm³/(g atm) y $\upsilon = (67\ cm^3/g)(P/P^\#)/(1 + 0{,}38P/P^\#)$. Con $P/P^\#$ = 7,0, obtenemos $\upsilon$ = 128 cm³/g. Para la isoterma de Freundlich, $\upsilon = (72\ cm^3/g)(7)^{0.269}$ = 122 cm³/g.

**13.25** La *isoterma de Temkin* para la adsorción de gases sobre sólidos es $\upsilon = r \ln sP$, donde $r$ y $s$ son constantes. (*a*) ¿Qué magnitudes habría que representar para obtener una línea recta si se cumpliera la isoterma de Temkin? (*b*) Ajuste los datos del Problema 13.24 a la isoterma de Temkin y calcule $r$ y $s$.

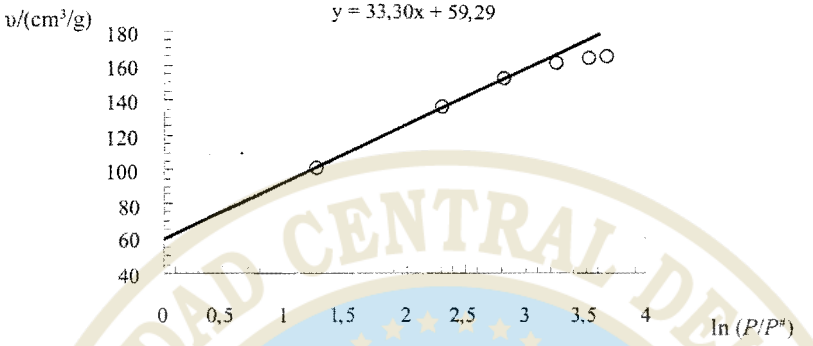
**(a)** $\upsilon = r \ln (sP^\#) + r \ln (P/P^\#)$, donde $P^\#$ = 1 atm. Una representación de $\upsilon$ vs. ln ($P/P^\#$) es lineal con una pendiente $r$ y una ordenada en el origen $r$ ln ($sP^\#$).

**(b)** Los datos son

| $\upsilon$/(cm³/g) | 101 | 136 | 153 | 162 | 165 | 166 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| ln ($P/P^\#$) | 1,253 | 2,303 | 2,815 | 3,246 | 3,512 | 3,669 |

Tal y como ocurre en la isoterma de Freundlich en el Problema 13.24*b*, los puntos que se hallan a presiones elevadas se desvían de la recta de ajuste, lo que indica que la isoterma de Temkin no sirve para $P$ elevada. (Nótese que predice $\upsilon \rightarrow$ cuando $P \rightarrow \infty$).

Ignoramos los tres puntos de alta presión y trazamos una línea recta por los puntos restantes. La pendiente es 33,4 cm³/g = $r$. La ordenada en el origen es 59 cm³/g = (33,4 cm³/g) ln ($sP^\#$) y $s$ = 5,85 atm$^{-1}$.




**13.26** Además de la representación de $1/v$ frente a $1/P$, existe otra forma de representar la isoterma de Langmuir (13.36) para obtener una línea recta. ¿Cuál es esta forma?

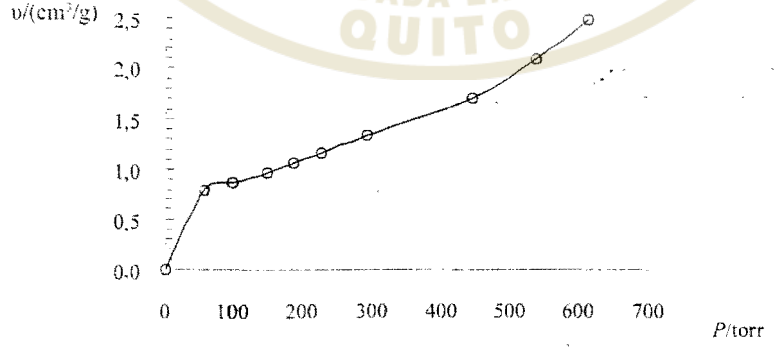
Tenemos $1 + bP = cP/\upsilon$, por lo que la representación de $P/\upsilon$ vs. $P$ es lineal.

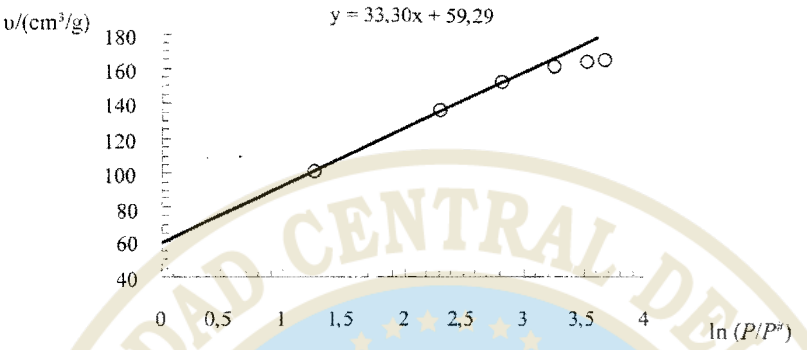
**13.27** Para el $N_2$ adsorbido sobre cierta muestra de polvo de ZnO a 77 K, los volúmenes adsorbidos (recalculados a 0°C y 1 atm) por gramo de ZnO en función de la presión de $N_2$ son

| *P*/torr | υ/(cm³/g) | *P*/torr | υ/(cm³/g) | *P*/torr | υ/(cm³/g) |
|---|---|---|---|---|---|
| 56 | 0,798 | 183 | 1,06 | 442 | 1,71 |
| 95 | 0,871 | 223 | 1,16 | 533 | 2,08 |
| 145 | 1,978 | 287 | 1,33 | 609 | 2,48 |

El punto de ebullición normal del $N_2$ es 77 K. (*a*) Represente gráficamente $v$ frente a $P$ y decida si es más adecuada la isoterma de Langmuir o la BET. (*b*) Utilice la ecuación escogida en (*a*) para calcular el volumen $v_{mon}$, necesario para formar una monocapa; calcule también la otra constante de la isoterma. (*c*) Suponga que una molécula de $N_2$ adsorbida ocupa una superficie de 16 Å y calcule el área superficial de 1,00 g de ZnO pulverizado.

**(a)** La curva se parece a la de la Figura 13.17b, que muestra la formación de más de una monocapa. Obtenemos una isoterma de tipo II, por lo que la ecuación BET es la más adecuada.






**13.26** Además de la representación de $1/v$ frente a $1/P$, existe otra forma de representar la isoterma de Langmuir (13.36) para obtener una línea recta. ¿Cuál es esta forma?

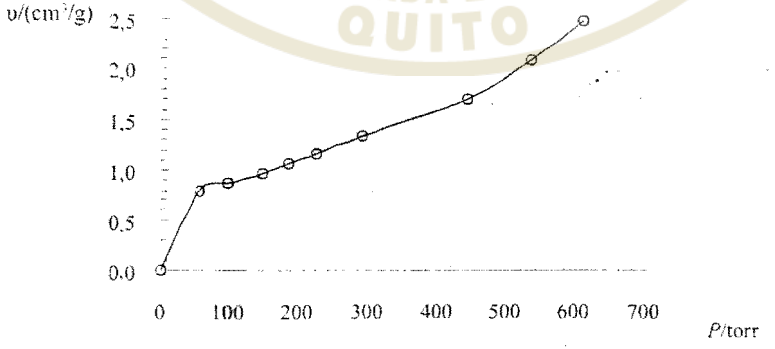
Tenemos $1 + bP = cP/\upsilon$, por lo que la representación de $P/\upsilon$ vs. $P$ es lineal.

**13.27** Para el $N_2$ adsorbido sobre cierta muestra de polvo de ZnO a 77 K, los volúmenes adsorbidos (recalculados a 0°C y 1 atm) por gramo de ZnO en función de la presión de $N_2$ son

| *P*/torr | υ/(cm³/g) | *P*/torr | υ/(cm³/g) | *P*/torr | υ/(cm³/g) |
|---|---|---|---|---|---|
| 56 | 0,798 | 183 | 1,06 | 442 | 1,71 |
| 95 | 0,871 | 223 | 1,16 | 533 | 2,08 |
| 145 | 1,978 | 287 | 1,33 | 609 | 2,48 |

El punto de ebullición normal del $N_2$ es 77 K. (*a*) Represente gráficamente $v$ frente a $P$ y decida si es más adecuada la isoterma de Langmuir o la BET. (*b*) Utilice la ecuación escogida en (*a*) para calcular el volumen $v_{mon}$, necesario para formar una monocapa; calcule también la otra constante de la isoterma. (*c*) Suponga que una molécula de $N_2$ adsorbida ocupa una superficie de 16 Å y calcule el área superficial de 1,00 g de ZnO pulverizado.

**(a)** La curva se parece a la de la Figura 13.17b, que muestra la formación de más de una monocapa. Obtenemos una isoterma de tipo II, por lo que la ecuación BET es la más adecuada.

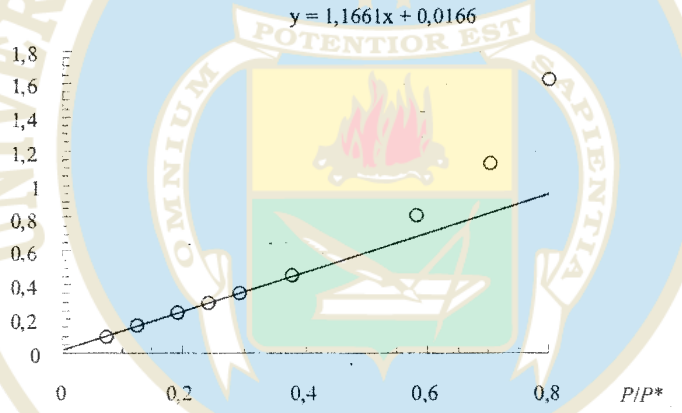


**(b)** Representamos $P/\upsilon(P^* - P)$ vs. $P/P^*$, donde $P^* = 760$ torr (ya que 77 K es el punto normal de ebullición). Los datos son

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^2[P/\upsilon(P^* - P)]/(g/cm^3)$ | 9,97 | 16,4 | 24,1 | 29,9 | 35,8 |
| $10^2 P/P^*$ | 7,37 | 12,5 | 19,1 | 24,1 | 29,3 |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $10^2[P/\upsilon(P^* - P)]/(g/cm^3)$ | 45,6 | 81,3 | 112,9 | 162,6 |
| $10^2 P/P^*$ | 37,8 | 58,2 | 70,1 | 80,1 |

Los puntos de presión baja y media se ajustan muy bien a una línea recta, pero los tres puntos a presión elevada se desvían enormemente de dicha línea (la isoterma BET a menudo funciona bastante mal a presiones elevadas), por tanto los ignoraremos. Trazamos una línea recta de pendiente $m$ y ordenada en el origen $b$ por los primeros seis puntos. Hallamos $m = 1{,}17$ g/cm$^3$ y $b = 0{,}01$, g/cm$^3$. Obtenemos $m = 1/\upsilon_{mon} - 1/\upsilon_{mon}c$ y $b = 1/\upsilon_{mon}c$, por tanto, $\upsilon_{mon} = (m + b)^{-1} = 0{,}842$ cm$^3$/g; del mismo modo, $c = (1 - m\upsilon_{mon})^{-1} = 7 \times 10^1$.




**(c)** $n = (1 \text{ atm})(0{,}842 \text{ cm}^3)/RT = 3{,}76 \times 10^{-5}$ moles de $N_2$ adsorbidos por gramo de muestra. Esto es, $2{,}26 \times 10^{19}$ moléculas. Por tanto, el área superficial del ZnO pulverizado es $(2{,}26 \times 10^{19})(16 \times 10^{-16} \text{ cm}^2) = 36000 \text{ cm}^2 = 3{,}6 \text{ m}^2$.

**13.28** Demuestre que para $\theta << 1$, la isoterma de Langmuir (13.36) conduce a la isoterma de Freundlich con $a = 1$.

Para $\theta << 1$ en la Ecuación (13.35), tenemos $1/\theta >> 1$ y $1/bP + 1 >> 1$, así que $1/bP >> 0$ y, de ahí, $1/bP >> 1$ y $bP << 1$. Por lo tanto, podemos despreciar $bP$ en el denominador de (13.36) para obtener $\upsilon = cP$.

**13.29** Demuestre que las hipótesis de Langmuir conducen a (13.37) para una mezcla de dos gases A y B en el equilibrio de adsorción no disociativa sobre un sólido.

Consideremos $N$ el número de posiciones de adsorción. La velocidad de desorción de A es proporcional al número $\theta_A N$ de moléculas A adsorbidas y es igual a $k_{d,A}\theta_A N$. La velocidad A de adsorción es proporcional a la presión parcial del gas A $P_A$ y al número $(1 - \theta_A - \theta_B)N$ de posiciones desocupadas.

De ahí que $k_{d,A}\theta_A N = k_{a,A}P_A(1 - \theta_A - \theta_B)N$ y $\theta_A = (k_{a,A}/k_{d,A})P_A(1 - \theta_A - \theta_B) = b_A P_A(1 - \theta_A - \theta_B)$, donde $b_A = k_{a,A}/k_{d,A}$. Del mismo modo, $\theta_B = b_B P_B(1 - \theta_A - \theta_B)$. La división da como resultado $\theta_B/\theta_A = b_B P_B/b_A P_A$. De ahí que, $\theta_A = b_A P_A(1 - \theta_A - b_B P_B \theta_A/b_A P_A)$ y $\theta_A = b_A P_A/(1 + b_A P_A + b_B P_B)$. Del mismo modo, $\theta_B = b_B P_B/(1 + b_A P_A + b_B P_B)$. La fracción de posiciones ocupadas es $\theta_A + \theta_B$ y es igual a $\upsilon/\upsilon_m$, por tanto, $\upsilon/\upsilon_m = \theta_A + \theta_B = (b_A P_A + b_B P_B)/(1 + b_A P_A + b_B P_B)$.

**13.30** Para $H_2$ adsorbido sobre W pulverizado se obtuvieron los siguientes datos:

| $\theta$ | 0,005 | 0,005 | 0,10 | 0,10 | 0,10 |
|---|---|---|---|---|---|
| $P$/torr | 0,0007 | 0,03 | 8 | 23 | 50 |
| $t$/°C | 500 | 600 | 500 | 600 | 700 |

siendo $t$ la temperatura Celsius y $P$ la presión de $H_2$ en equilibrio con el volframio para una fracción de la superficie recubierta $\theta$. (*a*) Para $\theta = 0{,}005$, calcule el promedio de $\Delta\bar{H}_a$, en el intervalo entre 500 y 600°C. (*b*) Para $\theta = 0{,}10$, calcule el promedio de $\Delta\bar{H}_a$, para cada uno de los intervalos 500-600°C y 600-700°C.

**(a)** Partiendo de (13.41), $d \ln P = -(\Delta\bar{H}_a/RT^2)\, dT$ a θ constante; integrando da como resultado $\ln (P_2/P_1) = (<\Delta\bar{H}_a>/R)(1/T_2 - 1/T_1)$, donde $<\Delta\bar{H}_a>$ es un promedio de $\Delta\bar{H}_a$ sobre el intervalo de temperatura.
$\ln (0{,}03/0{,}0007) = [<\Delta\bar{H}_a>/(8{,}314\ \text{J/mol-K})][(873\ \text{K})^{-1} - (773\ \text{K})^{-1}]$ y $<\Delta\bar{H}_a> = -210$ kJ/mol.

**(b)** Para θ = 0,10 y entre 500 y 600°C, $<\Delta\bar{H}_a> = R[(873\ \text{K})^{-1} - (773\ \text{K})^{-1}]^{-1} \times \ln (23/8) = -59$ kJ/mol.
Entre 600 y 700°C, $<\Delta\bar{H}_a> = R[(973\ \text{K})^{-1} - (873\ \text{K})^{-1}]^{-1} \ln (50/23) = -55$ kJ/mol.

**13.31** (*a*) Escriba la isoterma BET en la forma $v/v_{mon} = f(P)$ (*b*) Demuestre que si $P << P^*$, la isoterma BET se reduce a la isoterma de Langmuir.

**(a)** La multiplicación de (13.40) por $vc$ da $Pc/(P^* - P) = (\upsilon/\upsilon_{mon}) \times [1 + (c - 1)P/P^*]$ y $\upsilon/\upsilon_{mon} = PP^*c/(P^* - P)(P^* + Pc - P)$.

**(b)** Para $P << P^*$, tenemos $P^* - P \cong P^*$ y $\upsilon/\upsilon_{mon} = PP^*c/P^*(P^* + Pc) = Pc/(P^* + cP) = (P^*)^{-1}cP/[1 + c(P^*)^{-1}P]$, que es la forma de la isoterma de Langmuir (13.35).

**13.32** Cuando se calienta progresivamente CO quimisorbido sobre W, se liberan cantidades importantes de gas en los intervalos de temperatura 400-600 K y 1400-1800 K, sin que las pérdidas de gas sean significativas a otras temperaturas ¿Qué sugiere este hecho sobre el CO adsorbido sobre wolframio?

Esto sugiere que el CO está quimisorbido de dos formas diferentes, tal y como se muestra en la Figura 13.15.

## Sección 13.6 Coloides

**13.33** Sea $K_c'$ la constante de equilibrio normal en la escala de concentraciones para el equilibrio $n\text{L} \rightleftarrows \text{L}n$ entre monómeros y micelas en disolución, siendo L una especie sin carga (polioxietileno, por ejemplo). (*a*) Sea $c$ la

concentración estequiométrica del soluto (es decir, el número de moles de monómero empleados para preparar un litro de disolución) y sea $x$ la concentración de micelas en el equilibrio: $x = [L_n]$, donde los corchetes indican concentración. Demuestre que $c = nx + (x/K_c^\circ)^{1/n}$. Suponga que todos los coeficientes de actividad son 1. (*b*) Sea $f$ la fracción de L presente en forma de monómero. Demuestre que $f = 1 - nx/c$. (*c*) Para $n = 50$ y $K_c^\circ = 10^{200}$, calcule y represente gráficamente $[L]$, $n[L_n]$ y $f$ en función de $c$. (*Sugerencia*: Calcule $c$ para algunos valores arbitrarios de $x$ mejor que al revés). (*d*) Si se considera la cmc como el valor de $c$ para el cual $f = 0{,}5$, calcule el valor de la cmc.

**(a)** Considerando los coeficientes de actividad como 1, tenemos $K_c = [L_n]/[L]^n$. La conservación de la masa materia da $c = [L] + n[L_n]$, entonces $K_c = [L_n]/(c - n[L_n])^n = x/(c - nx)^n$, donde $x = [L_n]$; $(c - nx)^n = x/K_c$ y $c = nx + (x/K_c)^{1/n}$.

**(b)** $f = [L]/c = (c - n[L_n])/c = 1 - nx/c$.

**(c)** Con $K_c^\circ = 10^{200}$, tenemos $K_c = 10^{200}/(c^\circ)^{49}$, donde $c^\circ = 1$ mol/dm$^3$. Las ecuaciones de (*a*) y (*b*) dan como resultado $c = 50x + c^\circ(x/c^\circ)^{0.02}/10^4$, $f = 1 - 50x/c$, y $[L] = fc$. Para varios valores supuestos de $x \equiv [L_n]$, calculamos $c$, etc., como

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $x/c^\circ$ | 0 | $10^{-18}$ | $10^{-10}$ | $10^{-8}$ | $10^{-7}$ | $10^{-6}$ |
| $10^5 c/c^\circ$ | 0 | 4,37 | 6,31 | 6,97 | 7,74 | 12,6 |
| $10^5 n[L_n]/c^\circ$ | 0 | $5 \times 10^{-12}$ | 0,00050 | 0,050 | 0,500 | 5,00 |
| $10^5[L]/c^\circ$ | 0 | 4,37 | 6,31 | 6,92 | 7,24 | 7,60 |
| $f$ | 1 | 1,000000 | 0,99992 | 0,993 | 0,935 | 0,603 |
| $x/c^\circ$ | $10^{-5,5}$ | $10^{-5}$ | $10^{-4,5}$ | $10^{-4}$ | | |
| $10^5 c/c^\circ$ | 23,6 | 57,9 | 166 | 508 | | |
| $10^5 n[L_n]/c^\circ$ | 15,8 | 50,0 | 158 | 500 | | |
| $10^5[L]/c^\circ$ | 7,76 | 7,94 | 8,13 | 8,32 | | |
| $f$ | 0,329 | 0,137 | 0,049 | 0,016 | | |

Las representaciones de $[L]$ y $n[L_n]$ tienen la forma de la Figura 13.21*b*.

**(d)** A partir del gráfico de $f$, encontramos que $c = 0{,}00015$ mol/dm$^3$ para $f = 0{,}5$.

## Problemas Generales

**13.34** Para las disoluciones acuosas de los ácidos alifáticos saturados a 18°C, las tensiones superficiales se ajustan a la ecuación

$$\gamma = [73{,}0 - 29{,}9 \log_{10}(ac + 1)] \text{ dinas/cm}$$

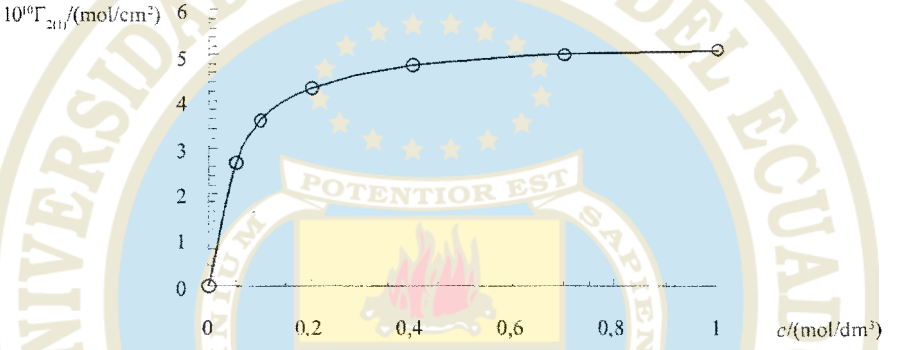
donde $a$ es una constante y $c$ es la concentración del ácido. (*a*) Calcule $\Gamma_{2(1)}$ en función de la concentración. (*b*) ¿A qué isoterma de adsorción gas-sólido es semejante la expresión de (*a*)? (*c*) Para el ácido butanoico, $a = 19{,}64$ dm$^3$/mol. Represente gráficamente $\Gamma_{2(1)}$ frente a $c$ para las disoluciones acuosas de este ácido en el intervalo de concentraciones comprendido entre 0 y 1 mol/dm$^3$.

**(a)** $\log z = 0{,}4343 \ln z$ y $\gamma = [73{,}0 - 12{,}99 \ln (ac + 1)]$ dinas/cm. Tenemos $d \ln c = c^{-1} dc$ y $(\partial\gamma/\partial \ln c) = c(\partial\gamma/\partial c) = -(12{,}99 \text{ dinas/cm})ac/(ac + 1)$;La Ecuación (13.34) con $R = 8{,}314 \times 10^7$ erg/mol-K da como resultado $\Gamma_{2(1)} = (5{,}37 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2)ac/(ac + 1)$.

**(b)** Esto se asemeja a la isoterma de Langmuir; $c$ corresponde a $P$ y $\Gamma_{2(1)}$ corresponde a $\upsilon$.

**(c)** Si $a = 19{,}64$ dm³/mol, obtendremos

| $10^{10}\Gamma_{2(1)}$/(mol/cm²) | 0 | 2,66 | 3,56 | 4,28 | 4,76 | 5,01 | 5,11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c$/(mol/dm³) | 0 | 0,05 | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,7 | 1,0 |




**13.35** A partir de la Ecuación (13.9), una gota de líquido de radio $r$ se encuentra a una presión mayor que la del vapor en equilibrio con la misma. Este incremento de presión afecta al potencial químico del líquido e incrementa ligeramente su presión de vapor. (*a*) Utilice la forma integrada de la Ecuación (7.25) del Problema 7.49 para demostrar que la presión de vapor $P$, de la gota es

$$P_r = P \exp(2\gamma V_{m,l}/rRT)$$

donde $V_{m,l}$ es el volumen molar del líquido y $P$ es su presión de vapor. Esta es la *ecuación de Kelvin*. (*b*) La presión de vapor y la tensión superficial del agua a 20°C son 17,535 torr y 73 dinas/cm. Calcule la presión de vapor a 20°C de una gota de agua de radio $1.00 \times 10^{-5}$ cm.

**(a)** $dP_A/P_A = (V_{m,l}/RT)\,dP$ a $T$ constante. La integración da $\ln (P_{A,2}/P_{A,1}) = (V_{m,l}/RT)(P_2 - P_1)$, donde despreciamos la dependencia en $P$ de $V_{m,l}$. Consideremos el estado 1 el estado bulk y el estado 2 una gota de líquido de radio $r$. La Ecuación (13.9) da la presión extra experimentada por la gota debido a su curvatura en tanto que $P_2 - P_1 = 2\gamma/r$. De ahí que, $\ln (P_r/P_{\text{bulk}}) = (V_m/RT)(2\gamma/r)$ y $P_r = P_{\text{bulk}} \exp(2\gamma V_m/rRT)$.

**(b)** $V_m = M/\rho = (18{,}015 \text{ g/mol})/(0{,}998 \text{ g/cm}^3) = 18{,}05 \text{ cm}^3\text{/mol}$. El resultado de la parte (*a*) da

$$P_r/(17.535 \text{ torr}) = \exp\left[\frac{2(73 \text{ dinas/cm})(18{,}05 \text{ cm}^3\text{/mol})}{(1{,}00\times10^{-5} \text{ cm})(8{,}314\times10^7 \text{ erg/mol-K})(293{,}1 \text{ K})}\right] \text{ y } P_r = 17{,}726 \text{ torr}$$

# SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS

# 14

## Sección 14.1 Electrostática

**14.1** Diga si son vectores o no: (*a*) El campo eléctrico. (*b*) El potencial eléctrico.

**(a)** Sí; **(b)** No.

**14.2** ¿Verdadero o falso? (*a*) El campo eléctrico producido por una carga positiva se dirige hacia fuera de la carga y el campo eléctrico debido a una carga negativa se dirige hacia la carga. (*b*) El potencial eléctrico aumenta a medida que uno se acerca a una carga positiva. (*c*) El potencial eléctrico en el punto medio entre un protón y un electrón es cero.

**(a)** V; **(b)** V; **(c)** T (suponiendo que $\phi = 0$ en el infinito).

**14.3** Calcule la fuerza que ejerce un núcleo de He sobre un electrón situado a 1,0 Å de distancia.

$$F = |Q_1 Q_2|/4\pi\varepsilon_0 r^2 = \frac{2(1,60\times10^{-19}\text{ C})(1,60\times10^{-19}\text{ C})}{4\pi(8,854\times10^{-12}\text{ C}^2\text{ N}^{-1}\text{ m}^{-2})(1,0\times10^{-10}\text{ m})^2} = 4,6\times10^{-8}\text{ N}$$

**14.4** Calcule la magnitud del campo eléctrico de un protón a una distancia de (*a*) 2,0 Å; (*b*) 4,0 Å.

**(a)** $E = |Q|/4\pi\varepsilon_0 r^2 = (1,60\times10^{-19}\text{ C})(8,99\times10^9\text{ N m}^2\text{ C}^{-2})/(2,0\times10^{-10}\text{ m})^2 = 3,6\times10^{11}\text{ V/m}$.

**(b)** $0,90\times10^{11}$ V/m.

**14.5** Calcule la diferencia de potencial entre dos puntos que distan respectivamente 4,0 y 2,0 Å de un protón.

$$\phi_2 - \phi_1 = (Q/4\pi\varepsilon_0)(1/r_2 - 1/r_1) = \frac{1,60\times10^{-19}\text{ C}}{4\pi(8,854\times10^{-12}\text{ C}^2\text{ N}^{-1}\text{ m}^{-2})}\left(\frac{1}{4,0\times10^{-10}\text{ m}} - \frac{1}{2,0\times10^{-10}\text{ m}}\right) = -3,60\text{ V}$$

## Sección 14.2 Sistemas electroquímicos

**14.6** ¿Verdadero o falso? (*a*) La constante de Faraday es igual a la carga por mol de electrones. (*b*) En este capítulo el símbolo *e* representa la carga del electrón.

**(a)** F; **(b)** F.

**14.7** Calcule la carga de (*a*) 3,00 moles de iones $Hg_2^{2+}$, (*b*) 0,600 moles de electrones.

**(a)** (3,00 mol)(2 × 96485 C/mol) = 5,79 × $10^5$ C.

**(b)** (0,600 mol)(−96485 C/mol) = −5,79 × $10^4$ C.

## Sección 14.3 Termodinámica de los sistemas electroquímicos

**14.8** ¿Verdadero o falso? En un sistema electroquímico. $(\partial G^{\alpha} / \partial n_i^{\alpha})_{T,P,n_{j\neq i}^{\alpha}} = \tilde{\mu}_i^{\alpha}$

**(a)** V.

**14.9** Cálculos teóricos indican que para el Li y Rb en contacto a 25°C, la diferencia de potencial es $\phi(\text{Li}) - \phi(\text{Rb}) \approx 0{,}1$ V. Calcule la diferencia de potencial químico entre los electrones del Li y los del Rb.

La Ecuación (14.23) da $\mu_i^{\text{Li}} - \mu_i^{\text{Rb}} = -(96500 \text{ C/mol})(-0{,}1 \text{ V}) = 10^4$ J/mol.

## Sección 14.4 Pilas galvánicas

**14.10** ¿Verdadero o falso? (*a*) La fuerza electromotriz (fem) de una pila Daniell es igual a la diferencia de potencial de un circuito abierto entre el trozo de cobre sumergido en la disolución de $CuSO_4$ y el Zn sumergido en la disolución de $ZnSO_4$. (*b*) La fem de una pila galvánica es la diferencia de potencial de un circuito abierto entre dos fases cuya composición química difiere de forma insignificante. (*c*) En la reacción química espontánea de una pila galvánica, los electrones fluyen del cátodo al ánodo.

**(a)** F; **(b)** V; **(c)** F.

**14.11** Para una pila Daniell determinada en circuito abierto cuyo diagrama corresponde a (14.26), suponga que se cumple lo siguiente: $\phi$ del electrodo de Cu es 0,3 V más alto que $\phi$ de la disolución de $CuSO_4(ac)$; $\phi$ de la disolución de $ZnSO_4(ac)$ es 0,1 V más alto que $\phi$ de la disolución de $CuSO_4(ac)$; el electrodo de Zn y la disolución de $ZnSO_4(ac)$ están al mismo potencial eléctrico; $\phi$ del terminal Cu′ es 0,2 V más bajo que $\phi$ para el electrodo de Zn. Calcule la fem de esta pila.

$\mathscr{E} \equiv \phi_R - \phi_L = \phi_{Cu} - \phi_{Cu'} = (\phi_{Cu} - \phi_{CuSO_4(ac)}) + (\phi_{CuSO_4(ac)} - \phi_{ZnSO_4(ac)}) + (\phi_{ZnSO_4(ac)} - \phi_{Zn}) + (\phi_{Zn} - \phi_{Cu'}) =$ 0,3 V − 0,1 V + 0 + 0,2 V = 0,4 V.

## Sección 14.5 Termodinámica de las pilas galvánicas

**14.12** ¿Verdadero o falso? (*a*) El incremento de la actividad de un producto en la reacción química de la pila debe hacer disminuir la fem de la pila. (*b*) El número de carga de la reacción de la pila $n$ es un número positivo sin unidades. (*b*) Si duplicamos todos los coeficientes de la reacción de una pila, en número de carga $n$ se duplica y la fem no cambia. (*d*) La fem normal $\mathscr{E}^{\circ}$ de una pila galvánica es el valor límite de $\mathscr{E}$ cuando todas las molalidades tienden a cero.

**(a)** V; **(b)** V; **(c)** V; **(d)** F.

**14.13** Indique el número de carga $n$ para cada una de las siguientes reacciones: (*a*) $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$; (*b*) $1/2H_2 + 1/2Br_2 \rightarrow HBr$; (*c*) $2HBr \rightarrow H_2 + Br_2$; (*d*) $3Zn + 2Al^{3+} \rightarrow 3Zn^{2+} + 2Al$; (*e*) $Hg_2Cl_2 + H_2 \rightarrow 2Hg + 2Cl^- + 2H^+$.

**(a)** 2; **(b)** 1; **(c)** 2; **(d)** 6; **(e)** 2.

**14.14** Utilice los datos del Apéndice para hallar $\mathscr{E}^\circ_{298}$ para $N_2O_4(g) + Cu^{2+}(ac) + 2H_2O(l) \rightarrow Cu + 4H^+(ac) + 2NO_3^-(ac)$.

$\Delta G^\circ_{298}$ /(kJ/mol) = 0 + 4(0) + 2(−111,25) − 97,89 − 65,49 − 2(−237,129) = 88,38.
$\mathscr{E}^\circ = -\Delta G^\circ/nF = -(88380\ \text{J/mol})/2(96485\ \text{C/mol}) = -0{,}458$ V.

**14.15** Suponga que añadimos una pizca de sal (NaCl) a la disolución de $CuSO_4$ de la pila (14.52) que se mantiene a 25°C mediante un termostato. (*a*) ¿Cambiará $\mathscr{E}$ ?. Explíquelo. (*b*) ¿Cambiará $\mathscr{E}^\circ$?. Explíquelo.

**(a)** El NaCl cambia la fuerza iónica, y por lo tanto cambia los coeficientes de actividad y las actividades. Por lo tanto $\mathscr{E}$ cambia.

**(b)** Por definición, $\mathscr{E}^\circ \equiv -\Delta G^\circ/nF$. El NaCl no cambia $\Delta G^\circ$ y tampoco cambia $\mathscr{E}^\circ$.

**14.16** Exprese la fem de la siguiente pila en función de $\mathscr{E}^\circ$, $T$ y $\gamma_\pm$ y $m$ de $In_2(SO_4)_3(ac)$:

$$Pt|In(s)|\ In_2(SO_4)_3(ac.m)|Hg_2SO_4(s)|Hg(l)|Pt'$$

Las semirreacciones son $In \rightarrow In^{3+} + 3e^-$ y $2e^- + Hg_2SO_4(s) \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$. La reacción de la pila es $2In(s) + 3Hg_2SO_4(s) \rightarrow 2In^{3+}(ac) + 6Hg(\ell) + 3SO_4^{2-}(ac)$. Considerando las actividades de los sólidos puros y del líquido puro como 1, para el coeficiente de actividad tenemos: $Q = (a_+)^2(a_-)^3 = 2^2 3^3(\gamma_\pm m_i/m^\circ)^5$, donde + y − se refieren a $In^{+3}(ac)$ y $SO_4^{2-}(ac)$, respectivamente, y se utilizó la Ecuación (14.46). La Ecuación de Nernst da $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/6F)\ln(a_+)^2(a_-)^3 = \mathscr{E}^\circ - (RT/6F)\ln[(108)^{1/5}\gamma_\pm m_i/m^\circ]^5 = \mathscr{E}^\circ - (5RT/6F)\ln(2{,}5508\gamma_\pm m_i/m^\circ)$, donde $i$ se refiere a $In_2(SO_4)_3$.

**14.17** A 60°C y 1 bar de presión de $H_2$, los valores de fem en función de la molalidad $m$ de HCl observados para la pila (14.32), son:

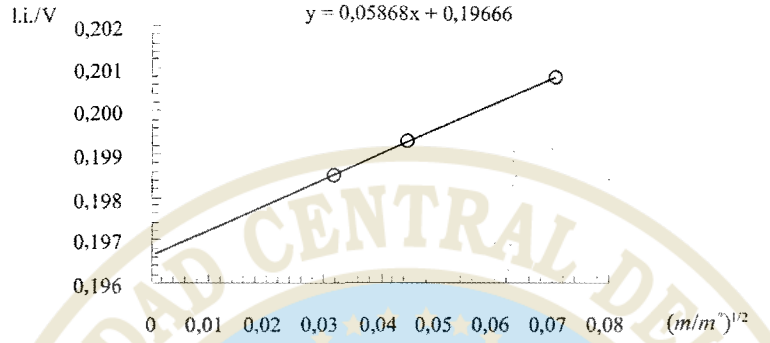
| $m$/(mol kg$^{-1}$) | 0,001 | 0,002 | 0,005 | 0,1 |
|---|---|---|---|---|
| $\mathscr{E}$/V | 0,5951 | 0,5561 | 0,5050 | 0,3426 |

(*a*) Utilice un método gráfico para hallar $\mathscr{E}^\circ$ a 60°C. (*b*) Calcule el coeficiente de actividad iónico medio del HCl(*ac*) a 60°C, con $m$ = 0,005 y 0,1 mol/kg.

**(a)** Se aplica la Ecuación (14.49). Representamos el lado izquierdo de l.i. (14.49) vs. $(m/m^\circ)^{1/2}$. Tenemos l.i. = $\mathscr{E}^\circ + [2(8{,}314\ \text{J/mol-K})(333{,}15\ \text{K})/(96485\ \text{C/mol})]\ln(m/m^\circ) = \mathscr{E}^\circ + (0{,}05741\ \text{V})\ln(m/m^\circ)$. Los datos son

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| l.i./V | 0,1985 | 0,1993 | 0,2008 | 0,2104 |
| $(m/m^\circ)^{1/2}$ | 0,03162 | 0,04472 | 0,07071 | 0,31622 |

Representando los tres puntos a alta disolución y dibujando una línea recta que los una, encontramos que la ordenada en el origen es $\mathscr{E}^\circ$ = 0,1966 V.




**(b)** De la Ecuación (14.49), $(2RT/F)\ln\gamma_\pm = \mathscr{E}^\circ - \text{l.i.}$ y $\ln\gamma_\pm = (17{,}41_7\ \text{V}^{-1})(0{,}1966\ \text{V} - \text{l.i.}) = 3{,}424 - 17{,}41_7(\text{l.i./V})$. A 0,005 mol/kg, $\ln\gamma_\pm = 3{,}424 - 17{,}41_7(0{,}2008) = -0{,}073$ y $\gamma_\pm = 0{,}930$. Para 0,1 mol/kg, $\ln\gamma_\pm = -0{,}240_5$, y $\gamma_\pm = 0{,}786$.

**14.18** El segundo coeficiente del virial para el $H_2$ (*g*) a 25°C es $B = 14{,}0\ \text{cm}^3/\text{mol}$. (*a*) Utilice la expresión $\ln\phi$ que se deduce de la Ecuación (10.105) para calcular la fugacidad del $H_2$ (*g*) a 25°C y 1 bar; desprecie los términos que siguen a $B'P$. (*b*) Calcule el error en la medida de $\mathscr{E}^\circ_{298}$ de una pila que utiliza el electrodo de hidrógeno a 25°C y 1 bar si $f_{H_2}$ se sustituye por $P_{H_2}$ en la Ecuación de Nernst.

**(a)** $\ln\phi = B'P = BP/RT = (14{,}0\ \text{cm}^3/\text{mol})(750/760)\text{atm}/(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(298{,}1\ \text{K}) = 0{,}00056_5$ y $\phi = 1{,}00056_5$. $f = \phi P = 1{,}00056_5$ bar.

**(b)** La semireacción es $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ y el error en $\mathscr{E}$ es $(RT/nF)\ln f(H_2) - (RT/nF)\ln P(H_2) = (RT/nF)\ln(f/P) = (RT/nF)\ln\phi = [(8{,}3145\ \text{J/mol-K})(298{,}15\ \text{K})/2(96485\ \text{C/mol})]0{,}00056_5 = 0{,}0000073\ \text{V}$.

**14.19** Se especificó en la Sección 14.4 que los terminales de una pila galvánica deben estar construidos del mismo metal. Uno podría preguntarse si la fem de la pila depende de la identidad de dicho metal. Explique cómo la Ecuación (14.39) muestra que la fem de una pila es independiente del metal que se use para los terminales.

La Ecuación (14.39) muestra que $\mathscr{E}$ sólo depende de los potenciales químicos $\mu_i$ de las especies involucradas de la reacción química de la pila, así que $\mathscr{E}$ ha de ser independiente de los metales que se usen en los terminales.

**14.20** Suponga que la reacción electroquímica de una pila se multiplica por 2. ¿Qué efecto tiene esto sobre cada una de las siguientes cantidades de la Ecuación de Nernst: (*a*) *n*; (*b*) *Q*; (*c*) ln *Q*; (*d*) $\mathscr{E}^\circ$?

**(a)** Se duplica; **(b)** Se alza al cuadrado; **(c)** Se duplica, ya que $\ln Q^2 = 2\ln Q$; **(d)** Sin cambios.

**14.21** Considere la pila Daniell (14.26). (*a*) Aplique la Ecuación (14.21) al equilibrio electroquímico $Cu \rightleftarrows Cu^{2+}(ac) + 2e^-(Cu)$ en la interfase $Cu|CuSO_4(ac)$ para demostrar que

$$f(Cu) - f(CuSO_4\ ac.) = [\,\mu^{ac}(Cu^{2+}) - \mu(Cu) + 2\mu^{Cu}(e^-)\,]/2F$$

(*b*) Encuentre una Ecuación equivalente para $\phi(Zn) - \phi(ZnSO_4\ ac)$.. (*c*) Encuentre una ecuación similar para $\phi(Cu') - \phi(Zn)$. (*d*) Sustituya los resultados de (*a*), (*b*) y (*c*) en la Ecuación (14.25) y utilice la Ecuación (11.2) para demostrar que el resultado para la fem de la pila es la Ecuación (14.51).

**(a)** La Ecuación (14.21) aplicada a $Cu \leftrightarrows Cu^{2+}(aq) + 2e^-(Cu)$ da $\tilde{\mu}_{Cu} = \tilde{\mu}_{Cu^{2+}(ac)} + 2\tilde{\mu}_{e^-(Cu)}$. Sustituyendo (14.19) por $\tilde{\mu}$ de cada especie da $\mu_{Cu} = \mu_{Cu^{2+}(ac)} + 2F\phi(aq.\ CuSO_4) + 2[\mu_{e^-(Cu)} - F\phi(Cu)]$ y $\phi(Cu) - \phi(aq.\ CuSO_4) = [\mu_{Cu^{2+}(ac)} - \mu_{Cu} + 2\mu_{e^-(Cu)}]/2F$.

**(b)** Por analogía con el resultado de (a), tenemos $\phi(Zn) - \phi(ac.\ ZnSO_4) = [\mu_{Zn^{2+}(ac)} - \mu_{Zn} + 2\mu_{e^-(Zn)}]/2F$.

**(c)** Para $e^-(Cu') \leftrightarrows e^-(Zn)$, las Ecuaciones (14.21) y (14.19) dan $\tilde{\mu}_{e^-(Cu')} = \tilde{\mu}_{e^-(Zn)}$, $\mu_{e^-(Cu')} - F\phi(Cu') = \mu_{e^-(Zn)} - F\phi(Zn)$, y $\phi(Cu') - \phi(Zn) = [\mu_{e^-(Cu')} - \mu_{e^-(Zn)}]/F$.

**(d)** Sustituyendo en (14.25) y utilizando $\mathscr{E}_J \equiv \phi(ac.\ CuSO_4) - \phi(ac.\ ZnSO_4)$ da $\mathscr{E} = [\mu_{Cu^{2+}(aq)} - \mu_{Cu} + 2\mu_{e^-(Cu)}]/2F + \mathscr{E}_J - [\mu_{Zn^{2+}(ac)} - \mu_{Zn} + 2\mu_{e^-(Zn)}]/2F + [\mu_{e^-(Zn)} - \mu_{e^-(Cu')}]/F = \mathscr{E}_J + (\mu_{Cu^{2+}(ac)} + \mu_{Zn} - \mu_{Zn^{2+}(ac)} - \mu_{Cu})/2F$, ya que $\mu_{e^-(Cu)} = \mu_{e^-(Cu')}$ (Sección 14.3). Sustituyendo $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ para cada especie da $\mathscr{E} = \mathscr{E}_J + (\mu_{Cu^{2+}(ac)}^\circ + \mu_{Zn}^\circ - \mu_{Zn^{2+}(ac)}^\circ - \mu_{Cu}^\circ)/2F + (RT/2F)(\ln a_{Cu^{2+}(ac)} + \ln a_{Zn} - \ln a_{Zn^{2+}(ac)} - \ln a_{Cu}) = \mathscr{E}_J - \Delta G^\circ/2F - (RT/2F) \ln [a_{Zn^{2+}(ac)} a_{Cu} / a_{Cu^{2+}(ac)} a_{Zn}]$, que es (14.51), ya que $\mathscr{E}^\circ = -\Delta G^\circ/2F$.

**14.22** Use las ecuaciones (10.4), (10.38) y (10.44) para el electrólito $M_{\nu_+}X_{\nu_-}$ y muestre que $a_J = (a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}$. Si se combina esta Ecuación con la Ecuación $a_J = (\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-} m_J/m^\circ)^\nu$ [Ecuación (10.52)], se obtiene la Ecuación (14.46).

Para el electrólito *i*, $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i$ [Ecuación (10.4)] y $\mu_J = \nu_+\mu_+ + \nu_-\mu_- = \nu_+\mu_+^\circ + \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_-\mu_-^\circ + \nu_- RT \ln a_-$ [Ecuaciones (10.38) y (10.4)]. Igualando estas dos expresiones para $\mu_i$ y utilizando $\mu_i^\circ = \nu_+\mu_+^\circ + \nu_-\mu_-^\circ$ [Ecuación (10.44)], obtenemos $RT \ln a_i = \nu_+ RT \ln a_+ + \nu_- RT \ln a_- = RT \ln [(a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}]$, por eso $a_J = (a_+)^{\nu_+}(a_-)^{\nu_-}$.

## Sección 14.7 Potenciales normales de electrodo

**14.23** ¿Verdadero o falso? (*a*) Cuando una semirreacción se multiplica por 2, su potencial de reducción normal $\mathscr{E}^\circ$ se multiplica por 2. (*b*) En la Ecuación $\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_D - \mathscr{E}^\circ_I$, los dos, $\mathscr{E}^\circ_D$ y $\mathscr{E}^\circ_I$, son potenciales de reducción.

**(a)** F; **(b)** V.

**14.24** (*a*) Use los datos del Apéndice para hallar $\mathscr{E}^\circ_{298}$ para la reacción $3Cu^{2+}(ac) + 2Fe(s) \rightarrow 2Fe^{3+}(ac) + 3Cu(s)$. (*b*) Utilice los datos de la Tabla 14.1 para responder la pregunta (*a*).

**(a)** $\Delta G^\circ_{298}$/(kJ/mol) = 2(−4,7) + 3(0) − 3(65,49) − 2(0) = −205,9.
$\Delta G^\circ = -2,06 \times 10^5$ J/mol, $\mathscr{E}^\circ = -\Delta G^\circ/nF = (2,06 \times 10^5$ J/mol)/6(96485 C/mol) = 0,356 V.

**(b)** La semirreacción izquierda debe ser una oxidación y es $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$; la semirreacción derecha es $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$. Entonces $\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L = 0,34\ V - (-0,04\ V) = 0,38\ V$.

**14.25** (*a*) La fem normal $\mathscr{E}^\circ$ de la pila calomelano|electrodo A es –1978 mV a 25 °C. Halle el potencial normal del electrodo A a 25 °C. (*b*) A 43 °C la pila calomelano|electrodo B tiene $\mathscr{E}^\circ = -0{,}80$ V y la pila electrodo A|calomelano tiene $\mathscr{E}^\circ = 1{,}70$ V. Calcule $\mathscr{E}^\circ$ para la pila electrodo A|electrodo B a 43 °C.

**(a)** A 25°C, $\mathscr{E}^\circ = -1{,}978\text{ V} = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L = \mathscr{E}^\circ_{\text{electrodo A}} - \mathscr{E}^\circ_{\text{calomelano}} = \mathscr{E}^\circ_{\text{electrodo A}} - 0{,}268$ V y $\mathscr{E}^\circ_{\text{electrodo A}} = -1{,}710$ V.

**(b)** Utilizando $\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L$ da a 43 °C: $-0{,}80\text{ V} = \mathscr{E}^\circ_{\text{electrodo B}} - \mathscr{E}^\circ_{\text{calomelano}}$ y $1{,}70\text{ V} = \mathscr{E}^\circ_{\text{electrodo B}} - \mathscr{E}^\circ_{\text{electrodo A}}$. La suma de estas ecuaciones da $0{,}90\text{ V} = \mathscr{E}^\circ_{\text{electrodo B}} - \mathscr{E}^\circ_{\text{electrodo A}}$. Para la pila electrodo A | electrodo B, $\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_{\text{electrodo A}} - \mathscr{E}^\circ_{\text{electrodo B}} = -0{,}90$ V

**14.26** ¿Qué valores del cociente de actividad $Q$ son necesarios para que la pila (14.32) tenga las siguientes fems a 25 °C: (*a*) –1,00 V; (*b*) 1,00 V?

$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L = 0{,}222\text{ V} - 0 = 0{,}222$ V. Tenemos $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/nF)\ln Q$ así que $\ln Q = (nF/RT)(\mathscr{E}^\circ - \mathscr{E})$. Escribiremos la reacción de la pila utilizando como coeficientes los números enteros más pequeños, como en la Ecuación (14.34).

**(a)** $\ln Q = 2(96485\text{ C/mol})(0{,}222\text{ V} + 1{,}00\text{ V})/(8{,}314\text{ J/mol-K})(298{,}1\text{ K}) = 95{,}1$ y $Q = 2 \times 10^{41}$.

**(b)** Con $\mathscr{E} = 1{,}00$ V, obtenemos $\ln Q = -60{,}6$ y $Q = 5 \times 10^{-27}$.

**14.27** Si la pila (14.32) tiene $a(\text{HCl}) = 1{,}00$, ¿qué valor de $P(\text{H}_2)$ se necesita para hacer la fem de la pila a 25 °C igual a: (*a*) –0,300 V; (*b*) 0,300 V?

La Ecuación (14.45) y el párrafo siguiente da la fem como $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + (RT/2F)\ln[P(\text{H}_2)/P^\circ]$, donde $a(\text{H}^+)a(\text{Cl}^-) = a(\text{HCl}) = 1$. Tenemos $\ln[P(\text{H}_2)/P^\circ] = (2F/RT)(\mathscr{E} - \mathscr{E}^\circ) = (77{,}85\text{ V}^{-1})(\mathscr{E} - 0{,}222\text{ V})$.

**(a)** $\ln[P(\text{H}_2)/P^\circ] = (77{,}85\text{ V}^{-1})(-0{,}300\text{ V} - 0{,}222\text{ V}) = -40.6$, y $P(\text{H}_2) = 2 \times 10^{-18}$ bar.

**(b)** $\ln[P(\text{H}_2)/P^\circ] = 6{,}07$ y $P(\text{H}_2) = 434$ bar. (Esta respuesta es sólo aproximada, ya que a presión tan alta deberíamos utilizar la fugacidad, más que la presión, de $\text{H}_2$).

**14.28** Para la pila:

$$\text{Pt}_\text{I}|\text{Fe}^{2+}(a{=}2{,}00),\ \text{Fe}^{3+}(a = 1{,}20)\|\text{I}^-(a = 0{,}100)|\text{I}_2(s)|\text{Pt}_\text{D}$$

(*a*) escriba la reacción de la pila; (*b*) calcule $\mathscr{E}_{298}$ suponiendo que el potencial neto de unión líquida es despreciable. (*c*) ¿Qué terminal está a mayor potencial? (*d*) Cuando la pila está conectada a un circuito, ¿hacia qué terminal fluyen los electrones del circuito?

**(a)** La semireacción izquierda es una oxidación, así que las semirreacciones son $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$ y $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{I}^-$. Si multiplicamos la semireacción izquierda por 2 y la sumamos a la derecha, tenemos como reacción de la pila: $2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^-$.

**(b)** $\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L = 0{,}535\text{ V} - 0{,}771\text{ V} = -0{,}236$ V. $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/nF)\ln Q = -0{,}236\text{ V} - [(8{,}314\text{ J/mol-K})(298{,}1\text{ K})/2(96485\text{ C/mol})] \times \ln[(1{,}20)^2(0{,}100)^2/(2{,}00)^2] = -0{,}164$ V.

**(c)** $\mathscr{E} = \phi_R - \phi_L < 0$, así que $\phi_R < \phi_L$ y la terminal de la izquierda está a mayor potencial.

**(d)** El valor negativo de $\mathscr{E}$ indica que la reacción espontánea de la pila es en dirección opuesta a lo que aparece en (a). Por lo tanto la semirreacción $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ ocurre de forma espontánea en la semi–pila izquierda. Por lo tanto los electrones fluyen del circuito hacia la terminal izquierda.

**14.29** Para la pila:

$$Cu|CuSO_4(1.00\ mol/kg)|Hg_2SO_4(s)|Hg|Cu'$$

(*a*) escriba la reacción de la pila; (*b*) sabiendo que el coeficiente de actividad iónico medio $CuSO_4$ a 25 °C y 1 bar es 0,043, calcule $\mathscr{E}$ en estas condiciones; (*c*) calcule el valor erróneo de $\mathscr{E}$ que se obtendría si el coeficiente de actividad del $CuSO_4$ se tomara como 1.

**(a)** La semirreacción izquierda es una oxidación, así que

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad 2e^- + Hg_2SO_4(c) \rightarrow 2Hg + SO_4^{2-}$$

$$Cu + Hg_2SO_4(c) \rightarrow 2Hg + Cu^{2+} + SO_4^{2-}$$

**(b)** $\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L = 0{,}615\ V - 0{,}339\ V = 0{,}276\ V$. La Ecuación (14.46) da $a(Cu^{2+})a(SO_4^{2-}) = (\gamma_\pm m_j/m^\circ)^2 = [0{,}043(1{,}00)]^2 = 0{,}00185$. Las actividades de los sólidos son 1 y $\mathscr{E} = 0{,}276\ V - (RT/2F) \ln 0{,}00185 = 0{,}357\ V$.

**(c)** Con $\gamma_\pm = 1$, obtendríamos $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ = 0{,}276\ V$.

**14.30** Calcule $\mathscr{E}_{298}$ para la pila

$$Cu_I|Zn|ZnCl_2(0{,}0100\ mol/kg)|AgCl(s)|Ag|Pt|Cu_D$$

sabiendo que el coeficiente de actividad iónico medio del $ZnCl_2$ es 0,708 a esta molalidad y temperatura.

La reacción de la pila es $Zn + 2AgCl(c) \rightleftarrows Zn^{2+} + 2Ag + 2Cl^-$ y $\mathscr{E}^\circ = 0{,}222\ V - (-0{,}762\ V) = 0{,}984\ V$. Utilizando la Ecuación (14.46), tenemos

$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/2F) \ln [a(Zn^{2+})a(Cl^-)^2] = \mathscr{E}^\circ - (RT/2F) \ln [4(0{,}0100\gamma_\pm)^3] = 0{,}984\ V -$ $[(8{,}314\ J/mol\text{-}K)(298{,}15\ K)/2(96485\ C/mol)] \ln[4(0{,}0100)^3(0{,}708)^3] = 1{,}157\ V$.

**14.31** El cálculo de $\mathscr{E}^\circ$ de una semirreacción a partir de los valores de $\mathscr{E}^\circ$ de dos semirreacciones relacionadas no es del todo riguroso. Sabiendo que a 25 °C $\mathscr{E}^\circ = -0{,}424\ V$ para $Cr^{3+}(ac) + e^- \rightarrow Cr^{2+}(ac)$ y $\mathscr{E}^\circ = -0{,}90\ V$ para $Cr^{2+}(ac) + 2e^- \rightarrow Cr$, calcule $\mathscr{E}^\circ$ a 25 °C para $Cr^{3+}(ac) + 3e^- \rightarrow Cr$. *Sugerencia*: Combine las dos semirreacciones para obtener la tercera, así como los valores de $\Delta G^\circ$; y después calcule $\mathscr{E}^\circ$.

Sumando (1) $Cr^{3+} + e^- \rightarrow Cr^{2+}$ y (2) $Cr^{2+} + 2e^- \rightarrow Cr$ da (3) $Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$. Por lo tanto $\Delta G^\circ_3 = \Delta G^\circ_1 + \Delta G^\circ_2$, que se convierte en $-n_3F\mathscr{E}^\circ_3 = -n_1F\mathscr{E}^\circ_1 - n_2F\mathscr{E}^\circ_2$; así que $\mathscr{E}^\circ_3 = (n_1\mathscr{E}^\circ_1 + n_2\mathscr{E}^\circ_2)/n_3 = [1(-0{,}424\ V) + 2(-0{,}90\ V)]/3 = -0{,}74\ V$.

**14.32** Considere la pila Daniell:

$$Cu'|Zn|ZnSO_4(m_1) :: CuSO_4(m_2)|Cu$$

con $m_1 = 0{,}00200$ mol/kg y $m_2 = 0{,}00100$ mol/kg. La reacción química de la pila es $Zn + Cu^{2+}(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) +$

Cu. Calcule $\mathscr{E}$ a 25 °C para esta pila, utilizando la Ecuación de Davies para calcular los coeficientes de actividad, y suponga que el puente salino hace $\mathscr{E}_j$ despreciable; desprecie la formación de pares iónicos.

$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/nF) \ln [a(Zn^{2+})/a(Cu^{2+})]$. La disolución $ZnSO_4$ tiene $I_m/m^\circ = \frac{1}{2}[2^2(0{,}002) + 2^2(0{,}002)] = 0{,}00800$ y la Ecuación de Davies da $\log \gamma(Zn^{2+}) = -0{,}163$; $\gamma(Zn^{2+}) = 0{,}68_6$.
También, $I_m/m^\circ = 0{,}00400$ para $CuSO_4(ac)$; $\log \gamma(Cu^{2+}) = -0{,}119$; $\gamma(Cu^{2+}) = 0{,}76_0$.
Utilizando $a_{m,i} = \gamma_i m_i/m^\circ$ da $a(Zn^{2+}) = 0{,}68_6(0{,}00200) = 0{,}00138$ y $a(Cu^{2+}) = 0{,}00076_0$.
Así que $\mathscr{E} = 0{,}339\ V - (-0{,}762\ V) - (RT/2F) \ln (0{,}00138/0{,}00076_0) = 1{,}093\ V$.

## Sección 14.8 Pilas de concentración

**14.33** Utilizando las semipilas de la Tabla 14.1, escriba el diagrama de una pila química sin unión líquida (es decir, sin transporte), cuyo electrolito sea: (*a*) KCl(*ac*); (*b*) $H_2SO_4(ac)$.

**(a)** $Pt|Ag|AgCl(c)|KCl(ac)|Hg_2Cl_2(c)|Hg|Pt'$.

**(b)** $Pt|H_2|H_2SO_4(ac)|Hg_2SO_4(c)|Hg|Pt'$ (o podemos utilizar una semipila $Pb|PbSO_4$).

**14.34** Utilizando las semipilas de la Tabla 14.1, escriba el diagrama de tres pilas químicas diferentes sin unión líquida, cuyo electrolito sea: HCl(*ac*).

$Pt'|H_2|HCl(ac)|Cl_2|Pt$,
$Pt|H_2|HCl(ac)|AgCl(c)|Ag|Pt'$,
$Pt|H_2|HCl(ac)|Hg_2Cl_2(c)|Hg|Pt'$,
$Pt|Ag|AgCl(c)|HCl(ac)|Hg_2Cl_2(c)|Hg|Pt'$.

**14.35** Para la pila

$$Ag_I|AgNO_3(0.0100\ mol/kg) :: AgNO_3(0{,}0500\ mol/kg)|Ag_D$$

(*a*) Use la Ecuación de Davies para calcular $\mathscr{E}_{298}$; desprecie la formación de pares iónicos y suponga que el puente salino hace que el potencial de unión líquida neto sea despreciable. (*b*) ¿Qué terminal está a potencial más alto? (*c*) Cuando la pila se conecta a un circuito, ¿hacia qué terminal fluyen los electrones desde el circuito?

**(a)** Las semirreacciones son $Ag \rightarrow Ag^+(0{,}01m^\circ) + e^-$ y $Ag^+(0{,}05m^\circ) + e^- \rightarrow Ag$. La reacción de la pila es $Ag^+(0{,}05m^\circ) \rightarrow Ag^+(0{,}01m^\circ)$. Tenemos $\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L = 0$. Entonces $\mathscr{E} = 0 - (RT/F) \ln [\gamma_{+,L}(0{,}01)/\gamma_{+,R}(0{,}05)] = -(0{,}02569\ V)[-1{,}5094 + \ln(\gamma_{+,L}/\gamma_{+,R})] = 0{,}04135\ V - (0{,}02569\ V) \ln(\gamma_{+,L}/\gamma_{+,R})$. Tenemos $I_{m,L} = 0{,}0100$ mol/kg y $I_{m,R} = 0{,}0500$ mol/kg. La Ecuación de Davies para $Ag^+$ da $\log \gamma_{+,L} = -0{,}0448$ y $\gamma_{+,L} = 0{,}902$; también, $\log \gamma_{+,R} = -0{,}0855_5$ y $\gamma_{+,R} = 0{,}821$.
Por lo tanto $\mathscr{E} = 0{,}04135\ V - (0{,}02569\ V) \ln (0{,}902/0{,}821) = 0{,}0389\ V$.

**(b)** $\mathscr{E} = \phi_R - \phi_L > 0$, así que $\phi_R > \phi_L$.

**(c)** Los electrones fluyen hacia un potencial más alto y por lo tanto fluyen hacia el terminal derecho.

**14.36** Calcule la fem de la pila (14.59) a 85 °C si $P_I = 2521$ torr, $P_D = 666$ torr y $m(HCl) = 0{,}200$ mol/kg.

$\mathscr{E} = -[(8{,}314\ \text{J/mol-K})(358.1\ \text{K})/2(96485\ \text{C/mol})]\ \ln\ (2521/666) = -0{,}0205\ \text{V}$,
donde se utilizó la Ecuación (14.60).

## Sección 14.4 (Aplicaciones de las medidas de fem)

**14.37** ¿Verdadero o falso? (*a*) Al multiplicar por dos los coeficientes de una reacción química se eleva al cuadrado el valor de la constante de equilibrio, se multiplica por dos el valor de $\Delta G^\circ$ y no se cambia el valor de $\mathscr{E}^\circ$. (*b*) La reacción química de una pila galvánica tiene que ser una reacción redox.

**(a)** V; **(b)** F.

**14.38** Para la pila a 25 °C y 1 bar

$$\text{Pt}|\text{Ag}|\text{AgCl}(s)|\text{HCl}(ac)|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s)|\text{Hg}|\text{Pt}'$$

(*a*) escriba la reacción de la pila; (*b*) utilice la Tabla 14.1 para hallar la fem si la molalidad del HCl es 0,100 mol/kg; (*c*) calcule la fem si la molalidad del HCl es 1,00 mol/kg. (*d*) para esta pila, $(\partial\mathscr{E}/\partial T)_p = 0.338$ mV/K 25 °C y 1 bar. Halle $\Delta G^\circ$, $\Delta H^\circ$ y $\Delta S^\circ$ para la reacción de la pila a 25 °C.

**(a)** $[\text{Ag} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}(s) + e^-] \times 2$

$$\frac{\text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) + 2e^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-}{2\text{Ag} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(s) \rightarrow 2\text{AgCl}(s) + 2\text{Hg}}$$

**(b)** $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/2F)\ \ln\ [a(\text{AgCl})a^2(\text{Hg})/a^2(\text{Ag})a(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)] = \mathscr{E}^\circ$, ya que las actividades de los sólidos pueden considerarse como 1. Así que $\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L = 0{,}2680\ \text{V} - 0{,}2222\ \text{V} = 0{,}0458\ \text{V}$.

**(c)** $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ = 0{,}0458$ V.

**(d)** Como $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ$, tenemos $\partial\mathscr{E}/\partial T = \partial\mathscr{E}^\circ/\partial T$.
Así que $\Delta S^\circ = nF(\partial\mathscr{E}^\circ/\partial T)_p = 2(96485\ \text{C/mol})(0{,}000338\ \text{V/K}) = 65{,}2$ J/mol-K.
$\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -2(96458\ \text{C/mol})(0{,}0458\ \text{V}) = -8840$ J/mol.
$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = -8840\ \text{J/mol} + (298{,}1\ \text{K})(65{,}2\ \text{J/mol-K}) = 10{,}6$ kJ/mol.

**14.39** Utilizando los datos de la Tabla 14.1, halle $K^\circ$, a 25 °C para $2\text{H}^+(ac) + \text{D}_2 \leftrightarrows \text{H}_2 + 2\text{D}^+(ac)$.

$\mathscr{E}^\circ = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L = 0 - (-0{,}01\ \text{V}) = 0{,}01$ V. $\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -RT\ln K^\circ$ y $\ln K^\circ = nF\mathscr{E}^\circ/RT = 2(96485\ \text{C/mol})(0.01\ \text{V})/(8{,}314\ \text{J/mol-K})(298{,}1\ \text{K}) = 0{,}8$. $K^\circ = 2$.

**14.40** Utilice los datos de la Tabla 14.1 y el convenio (10.85) para determinar $\Delta_f G^\circ_{298}$, para (*a*) $\text{Na}^+(ac)$; (*b*) $\text{Cl}^-(ac)$; (*c*) $\text{Cu}^+(ac)$.

**(a)** Para la reacción $2\text{Na}^+ + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Na} + 2\text{H}^+$, tenemos $\mathscr{E}^\circ_{298} = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L = -2{,}714\ \text{V} - 0 = -2{,}714$ V.
Entonces $\Delta G^\circ_{298} = -nF\mathscr{E}^\circ = -2(96485\ \text{C/mol}) \times (-2{,}714\ \text{V}) = 5{,}237 \times 10^5$ J/mol =
$2(0) + 2(0) - 2\Delta_f G^\circ_{298}(\text{Na}^+) - 2(0)$ y $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{Na}^+) = -2{,}619 \times 10^5$ J/mol = $-261{,}9$ kJ/mol.

**(b)** Para la reacción $2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2$, tenemos $\mathscr{E}^\circ_{298} = 0 - (1.360\ \text{V}) = -1{,}360$ V.
Entonces $\Delta G^\circ_{298} = -2(96485\ \text{C/mol})(-1{,}360\ \text{V}) = 2{,}624 \times 10^5$ J/mol =
$0 + 0 - 2\Delta_f G^\circ_{298}(\text{Cl}^-) - 2(0)$ y $\Delta_f G^\circ_{298}(\text{Cl}^-) = -1{,}312 \times 10^5$ J/mol = $-131{,}2$ kJ/mol.

**(c)** Para la reacción $Cu^{2+} + H_2 \rightarrow Cu + 2H^+$, $\mathscr{E}^\circ_{298} = 0{,}339\ V - 0 = 0{,}339\ V$ y
$\Delta G^\circ_{298} = -2(96485\ C/mol)(0{,}339\ V) = -6{,}54 \times 10^4\ J/mol = 0 + 2(0) - \Delta_f G^\circ_{298}(Cu^{2+}) - 0$ y
$\Delta_f G^\circ_{298}(Cu^{2+}) = 6{,}54 \times 10^4\ J/mol = 65{,}4\ kJ/mol$.

**14.41** Utilice los datos de la Tabla 14.1 para calcular $K^\circ_{ps}$ del $PbI_2$ a 25 °C.

$$2e^- + PbI_2(c) \rightarrow Pb + 2I^-(ac) \qquad \begin{array}{r} Pb \rightarrow Pb^{2+}(ac) + 2e^- \\ \hline PbI_2(c) \rightarrow Pb^{2+}(ac) + 2I^-(ac) \end{array}$$

$\mathscr{E}^\circ = -0{,}365\ V - (-0{,}126\ V) = -0{,}239\ V$. $\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -2(96485\ C/mol)(-0{,}239\ V) =$
$4{,}61 \times 10^4\ J/mol$. ln $K^\circ_{ps} = -\Delta G^\circ/RT = -(46100\ J/mol)/(8{,}314\ J/mol\text{-}K)(298{,}1\ K) = -18{,}6$ y $K^\circ_{ps} = 8 \times 10^{-9}$.

**14.42** Utilice la tabla 14.1 para calcular $\Delta G^\circ$ y $K^\circ$ a 298K para (*a*) $Cl_2(g) + 2Br^-(ac) \leftrightarrows 2Cl^-(ac) + Br_2(l)$; (*b*) $1/2Cl_2(g) + Br^-(ac) \leftrightarrows Cl^-(ac) + 1/2Br_2(l)$; (*c*) $2Ag + Cl_2(g) \leftrightarrows 2AgCl(s)$; (*d*) $2AgCl(s) \leftrightarrows 2Ag + Cl_2(g)$; (*e*) $3Fe^{2+}(ac) \leftrightarrows Fe + 2Fe^{3+}(ac)$.

**(a)** $\mathscr{E}^\circ = 1{,}360\ V - 1{,}078\ V = 0{,}282\ V$. $\Delta G^\circ = -2(96485\ C/mol)(0{,}282\ V) = -54400\ J/mol$.
ln $K^\circ = -\Delta G^\circ/RT = (54400\ J/mol)/(8{,}314\ J/mol\text{-}K)(298{,}1\ K) = 21{,}9_5$ y $K^\circ = 3 \times 10^9$.

**(b)** $\mathscr{E}^\circ = 0{,}282\ V$, $n = 1$, y $\Delta G^\circ = -27200\ J/mol$. ln $K^\circ = 10{,}9_8$ y $K^\circ = 6 \times 10^4$.

**(c)** Las semirreacciones son $2(Ag + Cl^- \rightarrow AgCl + e^-)$ y $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$. $\mathscr{E}^\circ = 1{,}360\ V - 0{,}222\ V = 1{,}138\ V$. $\Delta G^\circ = -2(96485\ C/mol)(1{,}138\ V) = -2{,}196 \times 10^5\ J/mol$. ln $K^\circ = 88{,}5_0$ y $K^\circ = 3 \times 10^{38}$.

**(d)** Este es el caso inverso a (c), así que $\Delta G^\circ = 2{,}19_6 \times 10^5\ J/mol$ y $K^\circ = (3 \times 10^{38})^{-1} = 3 \times 10^{-39}$.

**(e)** Las semirreacciones son $2(Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-)$ y $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$.
$\mathscr{E}^\circ = -0{,}440\ V - 0{,}771\ V = -1{,}21\ V$. $\Delta G^\circ = 2{,}33_7 \times 10^5\ J/mol$, ln $K^\circ = -94{,}2_7$ y $K^\circ = 1 \times 10^{-41}$.

**14.43** Los valores medidos de $\mathscr{E}^\circ/V$ para el hidrógeno, pila Ag-AgCl (14.32) a 0 °C, 10 °C, 20 °C, ..., 70 °C son 0,23638, 0,23126, 0,22540, 0,21887, 0,21190, 0,20431, 0,19630, 0,18762. Utilice una hoja de cálculo para hacer un ajuste de mínimos cuadrados de estos datos a la Ecuación (14.67). Encontrará que los valores de los coeficientes difieren de los de (14.68), porque aquí el ajuste utiliza datos adicionales.

$$\mathscr{E}^\circ/V = 0{,}23646 - 5{,}1144 \times 10^{-4}(t/^\circ C) - 2{,}0628 \times 10^{-6}((t/^\circ C)^2 - 1{,}0808 \times 10^{-8}(t/^\circ C)^3.$$

**14.44** Con la lista de electrodos que se dan en la Tabla 14.1, idée tres pilas diferentes en las que se produzca la reacción $3Fe^{2+}(ac) \rightarrow 2Fe^{3+}(ac) + Fe(s)$. Para cada una de estas pilas a 25°C y 1 bar, calcule $\mathscr{E}^\circ$, $n\mathscr{E}^\circ$ y $\Delta G^\circ$.

La pila 1 es $Pt\,|Fe^{2+}(ac), Fe^{3+}(ac) :: Fe^{2+}(ac)|Fe|Pt'$.
La pila 2 es $Pt|Fe^{2+}(ac), Fe^{3+}(ac) :: Fe^{3+}(ac)|Fe|Pt'$.
La pila 3 es $Fe|Fe^{3+}(ac) :: Fe^{2+}(ac)|Fe$.
Todas las pilas tienen la misma reacción. Por ejemplo, la Pila 3 tiene las semirreacciones $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ y $Fe \rightarrow Fe^{3+} + 3e^-$, y multiplicando estas semirreacciones por 3 y 2, respectivamente, la reacción total es $3Fe^{2+} \rightarrow Fe + 2Fe^{3+}$.
Para la Pila 1, $\mathscr{E}^\circ = -0{,}44\ V - 0{,}77\ V = -1{,}21\ V$, $n\mathscr{E}^\circ = 2(-1{,}21\ V) = -2{,}42\ V$, $\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = 233\ kJ/mol$.
Para la Pila 2, $\mathscr{E}^\circ = -0{,}04\ V - 0{,}77\ V = -0{,}81\ V$, $n\mathscr{E}^\circ = 3(-0{,}81\ V) = -2{,}43\ V$, $\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = 234\ kJ/mol$.
Para la Pila 3, $\mathscr{E}^\circ = -0{,}44\ V - (-0{,}04\ V) = -0{,}40\ V$, $n\mathscr{E}^\circ = 6(-0{,}40\ V) = -2{,}40\ V$, $\Delta G^\circ = 232\ kJ/mol$.

$\Delta G^\circ$ debe ser el mismo en los tres casos, ya que todas las pilas tienen la misma reacción. (A causa de la reacción espontánea $2Fe^{3+}(ac) + Fe(s) \rightarrow 3Fe^{2+}(ac)$, no es reproducible un electrodo $Fe^{3+} \mid Fe$).

**14.45** Para la pila $Pt|Fe|Fe^{2+}\vdots\vdots Fe^{2+}, Fe^{3+}|Pt'$, se encuentra que $(\partial \mathscr{E}^\circ/\partial T)_P = 1.14$ mV/K a 25 °C. (*a*) Escriba la reacción de la pila empleando como coeficientes estequiométricos los números enteros más pequeños posibles. (*b*) Con ayuda de los datos de la Tabla 14.1, calcule $\Delta S^\circ$, $\Delta G^\circ$ y $\Delta H^\circ$ para la reacción de la pila a 25 °C.

**(a)** Las semirreacciones son $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ y $2(Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+})$. La reacción de la pila es $Fe + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+}$.

**(b)** $\Delta G^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ = -2(96485 \text{ C/mol})[0{,}771 \text{ V} - (-0{,}440 \text{ V})] = -2{,}33_7 \times 10^5 \text{ J/mol}$.
$\Delta S^\circ = nF(\partial \mathscr{E}^\circ/\partial T)_P = 2(96485 \text{ C/mol}) \times (0{,}00114 \text{ V/K}) = 220 \text{ J/mol-K}$.
$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = -2{,}33_7 \times 10^5 \text{ J/mol} + (298{,}1 \text{ K})(220 \text{ J/mol-K}) = -1{,}68 \times 10^5 \text{ J/mol}$.

**14.46** Utilice los datos de la Ecuación (14.66) para hallar $\Delta G^\circ$, $\Delta H^\circ$, $\Delta S^\circ$ y $\Delta C_P^\circ$ 10 °C, para la reacción $H_2(g) + 2AgCl(s) \rightarrow 2Ag(s) + 2HCl(ac)$.

Las Ecuaciones (14.67) y (14.68) a 10°C dan: $\mathscr{E}^\circ = 0{,}23643 \text{ V} - (4{,}8621 \times 10^{-4} \text{ V/K})(10 \text{ K}) - (3{,}4205 \times 10^{-6} \text{ V/K}^2)(10 \text{ K})^2 + (5{,}869 \times 10^{-9} \text{ V/K}^3)(10 \text{ K})^3 = 0{,}23123 \text{ V}$.
Entonces $\Delta G^\circ = -2(96485 \text{ C/mol})(0{,}23123 \text{ V}) = -4{,}4621 \times 10^4 \text{ J/mol}$.
La Ecuación (14.69) a 10 °C da: $\Delta S^\circ = 2(96485 \text{ C/mol})[-4{,}8621 \times 10^{-4} \text{ V/K} + 2(-3{,}4205 \times 10^{-6} \text{ V/K}^2)(10 \text{ K}) + 3(5{,}869 \times 10^{-9} \text{ V/K}^3)(10 \text{ K})^2] = -106{,}69 \text{ J/mol-K}$.
Entonces $\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T\Delta S^\circ = -4{,}4621 \times 10^4 \text{ J/mol} + (283{,}15 \text{ K})(-106{,}69 \text{ J/mol-K}) = -7{,}4830 \times 10^4 \text{ J/mol}$. A partir de (14.66) y (14.67), $\Delta C_P^\circ = 2FT[2c + 6d(T - T_0)] = 2(96485 \text{ C/mol}) \times (283{,}15 \text{ K})[2(-3{,}4205 \times 10^{-6} \text{ V/K}^2) + 6(5{,}869 \times 10^{-9} \text{ V/K}^3)(10 \text{ K})] = -354{,}55 \text{ J/mol-K}$.

**14.47** El producto de solubilidad del AgI en agua a 25 °C es $8{,}2 \times 10^{-17}$. Utilice los datos de la Tabla 14.1 para calcular $\mathscr{E}^\circ$ del electrodo Ag–AgI a 25 °C.

Para la pila $Ag|Ag^+\vdots I^-|AgI(c)|Ag$, tenemos las semirreacciones $Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$ y $AgI(c) + e^- \rightarrow Ag + I^-$; la reacción de la pila es $AgI(c) \rightarrow Ag^+ + I^-$. La Ecuación (14.63) da $\mathscr{E}^\circ = RT \ln K_{ps}/nF = (8{,}314 \text{ J/mol-K})(298{,}1 \text{ K}) \ln (8{,}2 \times 10^{-17})/(96485 \text{ C/mol}) = -0{,}951 \text{ V} = \mathscr{E}^\circ_{298} = \mathscr{E}^\circ_R - \mathscr{E}^\circ_L = \mathscr{E}^\circ_R - 0.799 \text{ V}$. Por lo tanto $\mathscr{E}^\circ_R = -0{,}152 \text{ V}$.

**14.48** La pila

$$Pt|H_2(1 \text{ bar})|HBr(ac)|AgBr(s)|Ag|Pt'$$

a 25 °C, con molalidad de HBr 0,100 mol/kg tiene $\mathscr{E} = 0{,}200$ V. Halle el coeficiente de actividad iónico medio de HBr(*ac*) a esta molalidad.

Las semirreacciones son $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ y $2(AgBr + e^- \rightarrow Ag + Br^-)$.
La reacción de la pila es $H_2 + 2AgBr \rightleftarrows 2H^+ + 2Br^- + 2Ag$. $\mathscr{E}^\circ = 0{,}073$ V.
La Ecuación (14.46) da $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/2F) \ln \{a(H^+)^2 a(Br^-)^2/[P(H_2)/P^\circ]\} = \mathscr{E}^\circ - (RT/F) \ln [a(H^+)a(Br^-)] = \mathscr{E}^\circ - (RT/F) \ln (\gamma_\pm m_i/m^\circ)^2$.
Por lo tanto $0{,}200 \text{ V} = 0{,}073 \text{ V} - [2(8{,}314 \text{ J/mol-K})(298{,}15 \text{ K})/(96485 \text{ C/mol})] \ln (0{,}100\gamma_\pm)$.
Tenemos $\ln (0{,}100\gamma_\pm) = -2{,}47$ y $\gamma_\pm = 0{,}84$.

**14.49** Utilice los datos de la tabla 14.1 para calcular $\Delta_f G^\circ_{298}$ del HCl(*ac*) y del $Cl^-(ac)$.

Como en el Problema 14.40b, encontramos $\Delta_f G^\circ(Cl^-) = -131.2$ kJ/mol. Ya que $\mu^\circ(HCl) = \mu^\circ(HCl) = \mu^\circ(H^+) + \mu^\circ(Cl^-)$ [ver Ecuación (10.44)] y $\Delta_f G^\circ(H^+) = 0$, tenemos $\Delta_f G^\circ[HCl(ac)] = -131.2$ kJ/mol.

**14.50** Considere la pila a 1 bar de presión de $H_2$

$$Pt|H_2(g)|NaOH(m_1),NaCl(m_2)|AgCl(s)|Ag|Pt'$$

(*a*) Demuestre que $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + RTF^{-1} \ln a(H^+)\, a(Cl^-)$ y que

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_w^\circ a(H_2O)\gamma(Cl^-)m(Cl^-)}{\gamma(OH^-)m(OH^-)}$$

en donde $K_w^\circ$ es la constante de ionización del agua (*b*) Para esta pila a 25 °C se ha encontrado que $\mathscr{E} - \mathscr{E}^\circ + RTF^{-1} \ln [m(Cl^-)/m(OH^-)]$ se aproxima al límite 0.8279 V a medida que la fuerza iónica tiende a cero. Calcule $K_w^\circ$ a 25 °C.

(a) Las semirreacciones son $H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$ y $2[AgCl(c) + e^- \longrightarrow Ag + Cl^-]$. La reacción de la pila es $H_2 + 2AgCl(c) \longrightarrow 2H^+ + 2Cl^- + 2Ag$. Podemos considerar las actividades de los sólidos como 1, y $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/2F) \ln \{[a(H^+)]^2[a(Cl^-)]^2\} = \mathscr{E}^\circ - (RT/F) \ln [a(H^+)a(Cl^-)]$. Como estamos escribiendo $H^+$ en vez de $H_3O^+$, escribimos la ionización del agua como $H_2O \leftrightharpoons H^+ + OH^-$. Entonces $K_w = a(H^+)a(OH^-)/a(H_2O)$ y $a(H^+) = K_w a(H_2O)/a(OH^-)$. Así que $a(H^+)a(Cl^-) = K_w a(H_2O)a(Cl^-)/a(OH^-) = K_w a(H_2O)\gamma(Cl^-)m(Cl^-)/\gamma(OH^-)m(OH^-)$. Sustituyendo en la Ecuación anterior para $\mathscr{E}$ da el resultado deseado.

(b) Cuando $I_m \longrightarrow 0$, los $\gamma$ tienden a 1 y $a(H_2O)$ tiende a 1.
Por lo tanto $\mathscr{E} \longrightarrow \mathscr{E}^\circ - (RT/F) \ln [K_w m(Cl^-)/m(OH^-)]$.
Por eso $\ln K_w^\circ = (F/RT)\{\mathscr{E}^\circ - \mathscr{E} - (RT/F) \ln [m(Cl^-)/m(OH^-)]\}^\infty =$
$[(96485\ C/mol)/(8{,}314\ J/mol\text{-}K)(298{,}15\ K)](-0{,}8279\ V) = -32{,}22_5$ y $K_w^\circ = 1.01 \times 10^{-14}$.

**14.51** Considere la pila

$$Pt|H_2(g)|HX(m_1),\ NaX(m_2),\ NaCl(m_3)|AgCl(s)|Ag|Pt'$$

a 1 bar de presión de $H_2$, donde el anión $X^-$ es acetato, $C_2H_3O_2^-$. (*a*) Demuestre que

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma(Cl^-)m(Cl^-)\gamma(HX)m(HX)K_a'}{\gamma(X^-)m(X^-)m^\circ}$$

donde $K_a'$ es la constante de ionización del ácido débil HX y $m^\circ \equiv 1$ mol/kg. (*b*) El límite de fuerza iónica cero de

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ + RTF^{-1} \ln [m(HX)m(Cl^-)/m(X^-)m^\circ]$$

a 25 °C es 0.2814 V. Calcule $K_a$ para el ácido acético a 25 °C.

(a) Las semirreacciones son las mismas que las del Problema 14.50a y la reacción de la pila es $H_2 + 2AgCl(c) \longrightarrow 2H^+ + 2Cl^- + 2Ag$. Como en el Problema 14.50a, $\mathscr{E} = \mathscr{E}^\circ - (RT/F) \ln [a(H^+)a(Cl^-)]$.

Para la ionización $HX \rightleftarrows H^+ + X^-$, tenemos $K_a^\circ = a(H^+)a(X^-)/a(HX)$ y $a(H^+) = K_a^\circ a(HX)/a(X^-)$. Por lo tanto $a(H^+)a(Cl^-) = K_a\, a(HX)a(Cl^-)/a(X^-) = K_a^\circ\, \gamma(HX)m(HX)\gamma(Cl^-)m(Cl^-)/\gamma(X^-)m(X^-)m^\circ$. Sustituyendo en la Ecuación anterior para $\mathscr{E}^\circ$ da el resultado deseado.

**(b)** Cuando $I_m \to 0$, los $\gamma \to 1$ y tenemos
$\ln K_a^\circ = (F/RT)\{\mathscr{E}^\circ - \mathscr{E}^\circ - (RT/F) \ln [m(Cl^-)m(HX)/m(X^-)m^\circ]\}^* =$
$[(96485\ C/mol)/(8{,}314\ J/mol\text{-}K)(298{,}15\ K)](-0{,}2814\ V) = -10{,}953$ y $K_a^\circ = 1{,}75 \times 10^{-5}$.

**14.52** Un exceso de polvo de Sn se añade a una disolución acuosa de 0,100 mol/kg de $Pb(NO_3)_2$ a 25 °C. Despreciando el apareamiento iónico y prescindiendo de los coeficientes de actividad, calcule las molalidades de equilibrio de $Pb^{2+}$ y $Sn^{2+}$. Explique por qué la omisión de los coeficientes de actividad es, en este caso, una aproximación razonable.

$Sn + Pb^{2+} \rightleftarrows Sn^{2+} + Pb$. $\mathscr{E}^\circ = -0{,}126\ V + 0{,}141\ V = 0{,}015\ V$.
$\ln K^\circ = nF\mathscr{E}^\circ/RT = 2(96485\ C/mol)(0{,}015\ V)/(8{,}314\ J/mol\text{-}K)(298\ K) = 1{,}17$ y $K^\circ = 3{,}2$.
Podemos considerar las actividades de los sólidos como 1, así que $3{,}2 = a(Sn^{2+})/a(Pb^{2+}) \approx m(Sn^{2+})/m(Pb^{2+}) = z/(0{,}1 - z)$. Encontramos $z = 0{,}07_6$. Entonces $m(Sn^{2+}) = 0{,}07_6$ mol/kg y $m(Pb^{2+}) = 0{,}02_4$ mol/kg. La disolución es razonablemente diluida, así que esperamos que los coeficientes de actividad estén determinados principalmente por la fuerza iónica. Entonces $\gamma(Pb^{2+}) \approx \gamma(Sn^{2+})$ y los coeficientes de actividad se anulan en las expresiones para $K^\circ$.

**14.53** La fem observada a 25 °C para la pila (14.71) fue de 612 mV. Cuando se substituyó la disolución X por una disolución reguladora normal de fosfato a la que se asigna un pH de 6.86, la fem fue de 741 mV. Calcule el pH de la disolución X.

$\mathscr{E}_X = 612$ mV y $\mathscr{E}_S = 741$ mV. La Ecuación (14.73) da
$pH(X) = 6{,}86 + [(612 - 741)10^{-3}\ V](96485\ C/mol)/(8{,}314\ J/mol\text{-}K)(298{,}1\ K)2{,}3026 = 4{,}68$.

## Sección 14.13 Equilibrio de membrana

**14.54** Una membrana permeable sólo al $Na^+$ separa una disolución que contiene 0,100 mol/kg de NaCl y 0,200 mol/kg de KBr de otra disolución con 0,150 mol/kg de $NaNO_3$ y 0,150 mol/kg de $KNO_3$. Calcule el potencial de transmembrana a 25 °C; indique y justifique cualquier aproximación que haga.

En la Ecuación (14.78), tenemos $\gamma^{\alpha}_{Na^+} \approx \gamma^{\beta}_{Na^+}$, ya que las fuerzas iónicas de las dos disoluciones son iguales. Entonces $\phi^\beta - \phi^\alpha = [(8{,}314\ J/mol\text{-}K)(298\ K)/(96485\ C/mol)] \times \ln(0{,}100/0{,}150) = -0{,}0104$ V, donde β es la disolución $NaNO_3$–$KNO_3$.

## Sección 14.15 Momentos dipolares y polarización

**14.55** El momento dipolar eléctrico del HCl es $3{,}57 \times 10^{-30}$ C m, y su longitud de enlace es 1,30 Å. Si suponemos que la molécula consta de dos cargas $+\delta$ y $-\delta$ separadas por una distancia de 1,30 Å, calcule δ. También calcule $\delta/e$, donde $e$ es la carga del protón.

$\mu = \delta d$ y $\delta = \mu/d = (3{,}57 \times 10^{-30}\ C\ m)/(1{,}30 \times 10^{-10}\ m) = 2{,}75 \times 10^{-20}$ C.
$\delta/e = (2{,}75 \times 10^{-20}\ C)/(1{,}60 \times 10^{-19}\ C) = 0{,}172$.

**14.56** Calcule la magnitud y la dirección del dipolo eléctrico de los siguientes sistemas: (*a*) una carga de $2e$ en el origen, una carga de $-0{,}5e$ en (−1,5 Å, 0,0), y una carga de $-1{,}5e$ en (1,0 Å, 0, 0); (*b*) una carga de $2e$ en el origen, una carga de $-e$ en (1,0 Å, 0, 0), y una carga $-e$ en (0, 1,0 Å, 0); (*c*) Repita el cálculo para el sistema (*a*) pero poniendo el origen en la carga $-1{,}5e$ y compruebe que el resultado no varía.

**(a)** $\sum_i Q_i x_i = (-0{,}5e)(-1{,}5\ \text{Å}) + (-1{,}5e)(1{,}0\ \text{Å}) = -0{,}75e\ \text{Å} = -0{,}75(1{,}6 \times 10^{19}\ \text{C})(10^{10}\ \text{m}) = -1{,}2 \times 10^{29}\ \text{C m}$. La dirección es en la dirección de las $x$ negativas y la magnitud es $1{,}2 \times 10^{29}$ C m.

**(b)** $\mu_x = \sum_i Q_i x_i = (-e)(1\ \text{Å}) = -e\ \text{Å}$. $\mu_y = \sum_i Q_i y_i = (-e)(1\ \text{Å}) = -e\ \text{Å}$. $\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2)^{1/2} = 2^{1/2} e\ \text{Å} = 2{,}3 \times 10^{-29}$ C m. El vector forma un ángulo de 45° con los ejes $x$ e $y$, y apunta desde la región de las cargas negativas hacia las cargas positivas.

**(c)** $\sum_i Q_i x_i = (-0{,}5e)(-2{,}5\ \text{Å}) + (2e)(-1{,}0\ \text{Å}) = -0{,}75e\ \text{Å}$.

**14.57** Pruebe que para un sistema neutro, el momento dipolar no cambia al cambiar el origen.

Sean $a$, $b$, y $c$ las coordenadas $x$, $y$, y $z$ del nuevo origen en el sistema original de coordenadas. Si $x_i$ es la coordenada $x$ de la carga $i$ en el sistema original, entonces $\mu_x$ en el nuevo sistema de coordenadas es igual a $\sum_i Q_i(x_i - a) = \sum_i Q_i x_i - a\sum_i Q_i = \sum_i Q_i x_i - a \cdot 0 = \sum_i Q_i x_i$, que es lo mismo que en el sistema original de coordenadas. Lo mismo para $\mu_y$ y $\mu_z$.

**14.58** Deduzca la Ecuación (14.81) para el potencial eléctrico de un dipolo como sigue. (*a*) Demuestre que

$$1/r_2 - 1/r_1 = (r_1^2 - r_2^2)/r_1 r_2 (r_1 + r_2)$$

(*b*) Está claro que para r>>d en la Figura 14.20*b*, tenemos $r_1 \approx r_2 \approx r$, por tanto, el denominador de (*a*) es aproximadamente $2r^3$. También son aproximadamente iguales los ángulos PAD, PBD y PCD. Utilice la ley de los cosenos (consulte cualquier libro de trigonometría) para demostrar que $(r_1^2 - r_2^2) = 2rd\cos\theta$. (*c*) Utilice los resultados de (*a*) y (*b*) para verificar (14.81).

**(a)** $1/r_2 - 1/r_1 = (r_1 - r_2)/r_1 r_2 = (r_1 - r_2)(r_1 + r_2)/r_1 r_2 (r_1 + r_2) = (r_1^2 - r_2^2)/r_1 r_2 (r_1 + r_2)$.

**(b)** Para $r >> d$, tenemos $r_1 \approx r_2 \approx r$, y $1/r_2 - 1/r_1 \approx (r_1^2 - r_2^2)/2r^3$. La ley de los cosenos para el triángulo PAC da $r_2^2 = r_1^2 + d^2 - 2r_1 d\cos\theta$. (Como $r >> d$, el ángulo PAC es casi igual al ángulo PBC). Entonces $r_1^2 - r_2^2 = 2r_1 d\cos\theta - d^2 = d(2r_1\cos\theta - d) \approx 2rd\cos\theta$, ya que $d << r_1$.

**(c)** $\phi = (Q/r_2 - Q/r_1)/4\pi\varepsilon_0 = Q(2rd\cos\theta)/2r^3(4\pi\varepsilon_0) = (\mu\cos\theta)/4\pi\varepsilon_0 r^2$, ya que $\mu = Qd$.

**14.59** Calcule el trabajo necesario para aumentar la distancia entre un ión $K^+$ y un ión $Cl^-$ de 10 a 100 Å en (*a*) el vacío; (*b*) agua a 25 °C. (Utilice los datos de la Sección 10.8).

**(a)** $w = \int_1^2 F\,dr = -(Q_1 Q_2/4\pi\varepsilon_0)\int_1^2 r^{-2}\,dr = -(Q_1 Q_2/4\pi\varepsilon_0)(1/r_1 - 1/r_2) =$

$$\frac{(1{,}602\times10^{-19}\ \text{C})^2}{4\pi(8{,}854\times10^{-12}\ \text{C}^2/\text{N-m}^2)}\left(\frac{1}{10^{-9}\ \text{m}} - \frac{1}{10^{-8}\ \text{m}}\right) = 2{,}08\times10^{-19}\ \text{J}$$

**(b)** Partiendo de la Ecuación (14.89), incluimos un factor $1/\varepsilon_r$, donde (Sección 10.8) $\varepsilon_r = 78{,}40$; así que $w = (2{,}08 \times 10^{-19}\ \text{J})/78{,}40 = 2{,}65 \times 10^{-21}$ J.

**14.60** Para $CCl_4(l)$ a 20 °C y 1 atm, $\varepsilon_r = 2{,}24$ y $\rho = 1{,}59$ g/cm³. Calcule $\alpha$ y $\alpha/4\pi\varepsilon_0$ para el $CCl_4$.

$\mu = 0$ para $CCl_4$ y la Ecuación (14.87) da

$$\frac{1{,}24}{4{,}24}\,\frac{153{,}8\ \text{g/mol}}{1{,}59\ \text{g/cm}^3} = \frac{6{,}022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}{3(8{,}854\times10^{-12}\ \text{C}^2\text{/N-m}^2)}\alpha$$

y $\alpha = 1{,}25 \times 10^{-33}$ cm³-C²/N-m² $= 1{,}25 \times 10^{-39}$ C²-m/N.

$\alpha/4\pi\varepsilon_0 = (1{,}25 \times 10^{-39}$ C²-m/N$)/4\pi(8{,}854 \times 10^{-12}$ C²/N-m²$) = 1{,}12 \times 10^{-29}$ m³ $= 11{,}2$ Å³.

**14.61** (*a*) Para $CH_4(g)$ a 0 °C y 1,000 atm, $\varepsilon_r = 1{,}00094$. Calcule $\alpha$ y $\alpha/4\pi\varepsilon_0$ para el $CH_4$. (*b*) Calcule $\varepsilon_r$ para el $CH_4$ a 100 °C y 10,0 atm.

**(a)** $\mu = 0$ para $CH_4$. También, $PV = (m/M)RT$ y $M/\rho = RT/P$. La Ecuación (14.87) da

$$\frac{0{,}00094}{3{,}001}\,\frac{(82{,}06\times10^{-6}\ \text{m}^3\text{-atm/mol-K})(273{,}1\ \text{K})}{1{,}00\ \text{atm}} = \frac{6{,}022\times10^{23}\ \text{mol}^{-1}}{3(8{,}854\times10^{-12}\ \text{C}^2\text{/N-m}^2)}\alpha$$

$\alpha = 3{,}10 \times 10^{-40}$ C² N⁻¹ m. También, $\alpha/4\pi\varepsilon_0 = (3{,}10 \times 10^{-40}$ C²-m/N$)/4\pi(8{,}854 \times 10^{-12}$ C²/N-m²$) = 2{,}78 \times 10^{-30}$ m³ $= 2{,}78$ Å³.

**(b)** $\varepsilon_r + 2 \approx 3$. $M/\rho = RT/P$. $\mu = 0$. La Ecuación (14.87) da $\varepsilon_r - 1 = PN_A\alpha/RT\varepsilon_0 = 4\pi PN_A(\alpha/4\pi\varepsilon_0)/RT = 4\pi(10{,}0$ atm$)(6.022 \times 10^{23}$ mol⁻¹$)(2{,}78 \times 10^{-30}$ m³$)/(82{,}06 \times 10^{-6}$ m³-atm/mol-K$)(373{,}1$ K$) = 0{,}0068_7$ y $\varepsilon_r = 1{,}0068_7$.

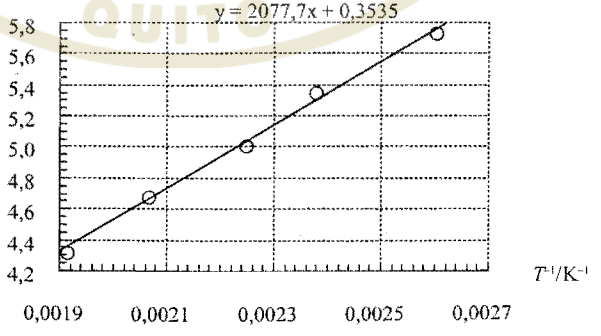
**14.62** Algunos valores de $10^5(\varepsilon_r - 1)$ para el $H_2O(g)$ a 1.000 atm, en función de $T$, son:

| $T$/K | 384,3 | 420,1 | 444,7 | 484,1 | 522,0 |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^5(\varepsilon_r - 1)$ | 546 | 466 | 412 | 353 | 302 |

Utilice un método gráfico para calcular el momento dipolar y la polarizabilidad del $H_2O$.

Se aplica la Ecuación (14.87). Representamos $M\rho^{-1}(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$ frente a $1/T$.
Considerando que $M/\rho = RT/P$ para un gas, tenemos

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^5 M\rho^{-1}(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$ | 5,73 | 5,35 | $5{,}00_3$ | 4,67 | 4,31 |
| $10^3/(T/\text{K})$ | 2,602 | 2,380 | 2,249 | 2,066 | 1,916 |



donde las unidades de la primera línea son $m^3$/mol. La representación es razonablemente lineal con pendiente 0,0208 $m^3$-K/mol = $N_A\mu^2/9\varepsilon_0 k$.
Así que $\mu^2 = (0{,}0208\ m^3\text{-K/mol})9(8{,}854 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(1{,}381 \times 10^{-23}\ J/K)/(6{,}022 \times 10^{23}\ mol^{-1}) = 3{,}80 \times 10^{-59}\ C^2\ m^2$ y $\mu = 6{,}17 \times 10^{-30}$ C m. La ordenada en el origen es $3{,}5 \times 10^{-6}\ m^3/mol = N_A\alpha/3\varepsilon_0$, y

$$\alpha = \frac{3(8{,}854\times10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(3{,}5\times10^{-6}\ m^3/mol)}{6{,}022\times10^{23}\ mol^{-1}}$$

$\alpha = 1{,}5 \times 10^{-40}\ C^2\text{-m/N}$[Utilizando las Ecuaciones (20.2) y (20.3), encontramos que el momento dipolar es 1,85 D. También encontramos $\alpha/4\pi\varepsilon_0 = 1{,}4 \times 10^{-30}\ m^3 = 1{,}4\ Å^3$.]

**14.63** Diga si cada una de las siguientes propiedades es una propiedad molecular o macroscópica: (*a*) $\mu$; (*b*) $\alpha$: (*c*) $\varepsilon_r$ Dé las unidades en el sistema internacional de cada una de esas propiedades.

**(a)** Molecular, C m; **(b)** molecular, C $m^2$ $V^{-1}$; **(c)** macroscópica, sin unidades.

**14.64** Para cada una de las siguientes parejas de líquidos, indique cuál de ellos tiene mayor constante dieléctrica a una temperatura dada: (*a*) $CS_2$ o $CSe_2$; (*b*) n–$C_6H_{14}$ o n–$C_{10}H_{22}$; (*c*) o-diclorobenceno o p-diclorobenceno.

**(a)** $CSe_2$, por tener un mayor $\alpha$;

**(b)** *n*-$C_{10}H_{22}$;

**(c)** o-diclorobenceno, por tener un $\mu$ más grande.

**14.65** (*a*) Haciendo uso de operaciones matemáticas, demuestre que $(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$ aumenta a medida que $\varepsilon_r$ aumenta. (*b*) ¿Cuáles son los valores máximo y mínimo posibles de $(\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$?

**(a)** Sea $f \equiv (\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)$. $df/d\varepsilon_r = 1/(\varepsilon_r + 2) - (\varepsilon_r - 1)/(\varepsilon_r + 2)^2 =$
$[(\varepsilon_r + 2) - (\varepsilon_r - 1)]/(\varepsilon_r + 2)^2 = 3/(\varepsilon_r + 2)^2 > 0$.

**(b)** Tenemos $1 \leq \varepsilon_r \leq \infty$. Ya que $df/d\varepsilon_r > 0$ para todos $\varepsilon_r$, el valor mínimo de $f$ está en el valor mínimo de $\varepsilon_r$; para $\varepsilon_r = 1$, $f_{min} = 0$. Cuando $\varepsilon_r \to \infty$, $f$ se aproxima a su valor máximo posible, que es 1.

## Sección 14.16 Bioelectroquímica

**14.66** Utilice la Ecuación (14.90) y los datos que van a continuación de ella para calcular el potencial de membrana de una célula nerviosa en reposo de un calamar a 25 °C. Compárelo con el valor experimental de –70 mV.

Sea $P(K^+) = P_K$. Entonces $\phi^{int} - \phi^{ext} = 0.02569\ V \ln \dfrac{P_K 10 + 0{,}04P_K 460 + 0{,}5P_K 40}{P_K 410 + 0{,}04P_K 49 + 0{,}5P_K 540} =$

(0,02569 V) ln (48,4/682) = –0,068 V = –68 mV

## Problemas Generales

**14.67** Considere la pila

$$Ag_I|AgCl(s)|HCl(m_1) :: HCl(m_2)|AgCl(s)|Ag_D$$

con $m_1$ = 0,0100 mol/kg y $m_2$ = 0,100 mol/kg. Una Ecuación teórica da la siguiente estimación del potencial de unión líquida: $\mathscr{E}_j$ = –38 mV. Utilice la fórmula de ión único de la Ecuación de Davies para calcular la fem de esta pila a 25 °C.

Las semirreacciones son $Ag + Cl^-(0{,}0100m) \rightarrow AgCl + e^-$ y $AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-(0{,}100m^+)$. La Ecuación (14.51) da $\mathscr{E} = \mathscr{E}_j + 0 - (RT/F) \ln (0{,}100\gamma_{-,R}/0{,}0100\gamma_{-,L})$. $I_{m,R}$ = 0,100 mol/kg y la Ecuación de Davies para $Cl^-$ da $\log \gamma_{-,R} = -0{,}107$, y $\gamma_{-,R} = 0{,}781$. Del mismo modo, $\gamma_{-,L} = 0{,}902$. Entonces $\mathscr{E}$ = –0,038 V – [(8,314 J/mol-K)(298,15 K)/(96485 C/mol)] ln 8,66 = –0,093 V.

**14.68** Utilice la Ecuación de Davies para calcular $-\log_{10} a(H^+)$ en una disolución acuosa de 0,100 mol/kg de HCl a 25 °C. Compárelo con el pH de 1,09 asignado a esta disolución.

$I_m$ = 0,100 mol/kg. La Ecuación de Davies para $H^+$ da $\log \gamma_+ = -0{,}107$, y $\gamma_+ = 0{,}781$. Entonces $a(H^+) = (0{,}781)(0{,}100) = 0{,}0781$ y $-\log a(H^+) = 1{,}10$.

**14.69** En el Problema 10.15 se demostró que $a_{w,l} = 0{,}997\, a_{m,l}$ en agua a 25 °C y 1 bar. Utilice este resultado para calcular la diferencia $\mathscr{E}^\circ_m - \mathscr{E}^\circ_c$ a 25 °C para la reacción $2Ag + Cu^{2+}(ac) \rightarrow 2Ag^+(ac) + Cu$, donde $\mathscr{E}^\circ_m$ utiliza estados normales en la escala de molalidad y $\mathscr{E}^\circ_c$ utiliza estados normales en la escala de concentración molar. (Sugerencia: Utilice $K_c$). Dado que los errores de $\mathscr{E}^\circ$ son generalmente de un par de milivoltios, (Es significativa la diferencia $\mathscr{E}^\circ_m - \mathscr{E}^\circ_c$?

**14.69** $K_c/K_m = \{[a_c(Ag^+)]^2/a_c(Cu^{2+})\}/\{[a_m(Ag^+)]^2/a_m(Cu^{2+})\} = (0{,}997)^2/0{,}997 = 0{,}997$. $\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ = -nF\mathscr{E}^\circ$ y $\mathscr{E}^\circ = (RT/nF) \ln K^\circ$, así que $\mathscr{E}^\circ_m - \mathscr{E}^\circ_c = (RT/nF)(\ln K_m - \ln K_c) = -(RT/nF) \ln K_c/K_m = -(RT/2F) \ln 0{,}997 = 0{,}000039$ V = 0,039 mV, que es insignificante.

**14.70** Dé las unidades en el SI de: (*a*) carga; (*b*) longitud; (*c*) campo eléctrico; (*d*) fem; (*e*) diferencia de potencial eléctrico; (*f*) momento dipolar; (*g*) constante dieléctrica; (*h*) potencial electroquímico.

**(a)** C; **(b)** m; **(c)** N/C = V/m; **(d)** V; **(e)** V; **(f)** C m; **(g)** adimensional; **(h)** J/mol.

**14.71** La pila de concentración (14.61) tiene semipilas del mismo tipo, a saber, $Cu|CuSO_4(ac)$, pero tiene una fem no nula debido a diferencias en la molalidad del $CuSO_4$. Explicar cómo es posible que la pila galvánica $Cu_I|CuSO_4(ac)|Cu_D$ que contiene tan sólo una disolución de $CuSO_4$, tenga una fem no nula.

Si los electrodos derecho e izquierdo están a temperaturas diferentes, la fem es no nula.

# TEORÍA CINÉTICA DE LOS GASES

# 15

## Sección 15.2 Presión de un gas ideal

**15.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) La velocidad $\upsilon$ de una molécula nunca es negativa. (*b*) La componente ! $\upsilon_x$ de una molécula nunca es negativa.

**(a)** V. **(b)** F.

## Sección 15.3 Temperatura

**15.2** ¿Verdadero o falso? (*a*) $C^{\circ}_{p,m,500}$ es la misma para He (*g*) que para Ne (*g*). (*b*) $\upsilon_{rcm}$ a 400 K y 1 bar es la misma para He (*g*) que para Ne (*g*). (*c*) $\langle\varepsilon_{tr}\rangle$ es la misma para $N_2$ (*g*) que para He (*g*) a 300 K y 1 bar. (*d*) A 300 K y 1 bar, $\upsilon_{rcm}$ es mayor para He (*g*) que para Ne (*g*).

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** V.

**15.3** Calcule la energía molecular traslacional total a 25°C y 1.0 atm para: (*a*) 1,00 mol de $O_2$; (*b*) 1,00 mol de $CO_2$; (*c*) 470 mg de $CH_4$.

**(a)** $E_{tr} = \frac{3}{2}nRT = 1{,}5(1{,}00\text{ mol})(8{,}314\text{ J/mol-K})(298\text{ K}) = 3720\text{ J} = 889\text{ cal}.$

**(b)** 3720 J.

**(c)** (0.470 g)/(16,0 g/mol) = 0,0293 mol y $\frac{3}{2}nRT = 109$ J.

**15.4** Calcule la energía traslacional media de una molécula a 298°C y 1 bar para: (*a*) $O_2$; (*b*) $CO_2$.

**(a)** $\langle\varepsilon_{tr}\rangle = \frac{3}{2}kT = 1{,}5(1{,}381 \times 10^{-23}\text{ J/K})(571{,}1\text{ K}) = 1{,}18 \times 10^{-20}\text{ J}.$

**(b)** $1{,}18 \times 10^{-20}$ J.

**15.5** Calcule $\langle\varepsilon_{tr}(100^{\circ}C)\rangle / \langle\varepsilon_{tr}(0^{\circ}C)\rangle$ para un gas ideal.

$\langle\varepsilon_{tr}(T_2)\rangle / \langle\varepsilon_{tr}(T_1)\rangle = (3kT_2/2)/(3kT_1/2) = T_2/T_1 = (373{,}1\text{ K})/(273{,}1\text{ K}) = 1{,}366.$

**15.6** Calcule $\upsilon_{rcm}(Ne)/\upsilon_{rcm}(He)$ a 0°C.

$\upsilon_{rcm} = (3RT/M)^{1/2}$, entonces $\upsilon_{rcm}(Ne)/\upsilon_{rcm}(He) = (M_{He}/M_{Ne})^{1/2} = (4{,}0026/20{,}179)^{1/2} = 0{,}4454.$

**15.7** ¿A qué temperatura tendrán las moléculas de $H_2$ la misma velocidad $\upsilon_{rcm}$ que las moléculas de $O_2$ a 20°C? Resuelva el problema sin calcular $\upsilon_{rcm}$ del $O_2$.

$$\upsilon_{rcm} = (3RT_{H_2}/M_{H_2})^{1/2} = (3RT_{O_2}/M_{O_2})^{1/2} \text{ y } T_{H_2} = (M_{H_2}/M_{O_2})T_{O_2} = (2{,}016/32{,}00)(293{,}1\text{ K}) = 18{,}5\text{ K}.$$

**15.8** Calcule la energía cinética traslacional total de las moléculas de aire en una habitación de 5,0 m × 6,0 m × 3,0 m a 20°C y 1,00 atm. Desprecie el espacio ocupado por los muebles y las personas. Repita el cálculo a 40°C y 1,00 atm.

$E_{tr} = \frac{3}{2}nRT = \frac{3}{2}PV = 1{,}5(1{,}00\text{ atm})(90 \times 10^6\text{ cm}^3)(8{,}314\text{ J})/(82{,}06\text{ cm}^3\text{ atm}) = 1{,}3_7 \times 10^7\text{ J}$. La respuesta es la misma para 40°C.

## Sección 15.4 Distribución de velocidades moleculares en un gas ideal

**15.9** (*a*) Indique el rango de $\upsilon$. (*b*) Indique el rango de $\upsilon_x$. (*c*) Sin hacer ningún cálculo, indique el valor de $\langle\upsilon_x\rangle$ para el $O_2$ (*g*) a 298 K y 1 bar. (*d*) Para la fórmula $dN_\upsilon/N = G(\upsilon)$, explique lo que significa $dN_\upsilon$.

**(a)** De 0 a $\infty$; **(b)** De $-\infty$ a $\infty$; **(c)** 0 (Figura 15.5); **(d)** el número de moléculas cuya velocidad se encuentra en el rango de $\upsilon$ a $\upsilon + d\upsilon$.

**15.10** ¿Verdadero o falso? (*a*) A 300 K y 1 bar, $\upsilon_{s,mp}$ es la misma para el He (*g*) que para $N_2$ (*g*). (*b*) A 300 K y 1 bar, $\upsilon_{mp}$ es la misma para el He (*g*) que para $N_2$ (*g*). (*c*) A 300 K y 1 bar, $\langle\varepsilon_{tr}\rangle$ es la misma para el He (*g*) que para $N_2$ (*g*). (*d*) La función de distribución $G(\upsilon)$ es adimensional.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** F.

**15.11** Para 1,00 mol de $O_2$ a 300 K y 1,00 atm, calcule: (*a*) el número de moléculas cuyas velocidades estén comprendidas ente 500,000 y 500,001 m/s (puesto que este intervalo de velocidades es muy pequeño, la función de distribución prácticamente no varía dentro de este intervalo, y éste puede considerarse infinitesimal); (*b*) el número de moléculas con $\upsilon_z$ comprendido entre 150,000 a 150,001 m/s; (*c*) el número de moléculas que simultáneamente tienen $\upsilon_z$ comprendida entre 150,000 a 150,001 m/s y $\upsilon_x$ comprendida en el mismo intervalo.

**(a)** $m/k = N_A m/N_A k = M/R$. El intervalo es lo suficientemente pequeño como para considerarlo "infinitesimal", y la Ecuación (15.44) da $dN_\upsilon = 4\pi N(M/2\pi RT)^{3/2} e^{-M\upsilon^2/2RT}\upsilon^2\,d\upsilon =$

$$4\pi(6{,}02\times10^{23})\left[\frac{0{,}0320\text{ kg/mol}}{2\pi(8{,}314\text{ J/mol-K})(300\text{ K})}\right]^{3/2}\times$$

$$\exp\left[-\frac{(0{,}0320\text{ kg/mol})(500\text{ m/s})^2}{2(8{,}314\text{ J/mol-K})(300\text{ K})}\right](500\text{ m/s})^2(0{,}001\text{ m/s}) = 1{,}1\times10^{18}$$

**(b)** Considerando el intervalo como infinitesimal y utilizando (15.42), en donde reemplazamos $x$ por $z$, obtenemos $dN_{\upsilon_z} = N(M/2\pi RT)^{1/2}\exp(-M\upsilon_z^2/2RT)\,d\upsilon_z = (6{,}02\times10^{23})[0{,}0320\text{ kg/mol}/2\pi(8{,}314\text{ J/mol-K})(300\text{ K})]^{1/2}\times\exp[-(0{,}0320\text{ kg/mol})(150\text{ m/s})^2/2(8{,}314\text{ J/mol-K})(300\text{ K})](0{,}001\text{ m/s}) = 7{,}45\times10^{17}$.

**(c)** La fracción de moléculas cuyas componentes de velocidad $x$ y $z$ se encuentran de forma simultánea en los intervalos $(\upsilon_x, \upsilon_x + d\upsilon_x)$ y $(\upsilon_z, \upsilon_z + d\upsilon_z)$ es $g(\upsilon_x)g(\upsilon_z)\,d\upsilon_x d\upsilon_z =$

$(dN_{\upsilon_1}/N)(dN_{\upsilon_2}/N)$ y el número de dichas moléculas es $(dN_{\upsilon_1}/N)(dN_{\upsilon_2}/N)\,N = dN_{\upsilon_1}\,dN_{\upsilon_2}/N$. De la parte (b) obtenemos, $dN_{\upsilon_1} = dN_{\upsilon_2} = 7{,}45 \times 10^{17}$ y $dN_{\upsilon_1}\,dN_{\upsilon_2}/N = (7{,}45 \times 10^{17})^2/(6{,}022 \times 10^{23}) = 9{,}22 \times 10^{11}$.

**15.12** Para el $CH_4$ ($g$) a 300 K y 1 bar, calcule la probabilidad de que una molécula elegida al azar tenga una velocidad comprendida entre 400,000 m/s a 400,0001 m/s. Este intervalo es suficientemente pequeño para ser considerado infinitesimal.

Esta probabilidad es igual a $dN_\upsilon/N = 4\pi(M/2\pi RT)^{3/2} e^{-M\upsilon^2/2RT}\upsilon^2\,d\upsilon = 4\pi$ [(0,0160 kg/mol)/2π(8,314 J/mol-K)(300 K)]$^{3/2}$ ×exp[−(0,0160 kg/mol) (400 m/s)$^2$/2(8,314 J/mol-K)(300 K)] × (400 m/s)$^2$(0,001 m/s) = $1{,}24 \times 10^{-6}$.

**15.13** Use la Figura 15.6 para estimar el número de moléculas cuya velocidad está comprendida en el rango de 500,000 a 500,002 m/s para 1,00 mol de $N_2$ ($g$) a (*a*) 300 K; (*b*) 1000 K.

**(a)** La Figura 15.6 da $G(\upsilon) = 0{,}0018_5$ s/m a $\upsilon$ = 500 m/s, entonces $dN_\upsilon/N = G(\upsilon)\,d\upsilon =$ $(0{,}0018_5$ s/m)(0,0002 m/s) = $3{,}7 \times 10^{-7}$ y $dN_\upsilon = (6{,}02 \times 10^{23})(3{,}7 \times 10^{-7}) = 2{,}2 \times 10^{17}$ moléculas.

**(b)** A 1000 K, la Figura 15.6 da como resultado $G(\upsilon) = 0{,}0008$ s/m; $dN_\upsilon/N =$ (0,0008 s/m)(0,0002 m/s) = $1{,}6 \times 10^{-7}$; $dN_\upsilon = 1 \times 10^{17}$.

**15.14** (*a*) Demuestre que si el valor de $\upsilon^2$ es suficientemente próximo al de $\upsilon_1$, de forma que $G(\upsilon)$ pueda ser considerada esencialmente constante en el intervalo de $\upsilon_1$ a $\upsilon_2$, entonces la Ecuación (15.24) da $\Pr(\upsilon_1 \le \upsilon \le \upsilon_2) \approx G(\upsilon)(\upsilon_2 - \upsilon_1)$. (*b*) Calcule el cambio porcentual en $G(\upsilon)$ sobre el intervalo de velocidades del ejemplo de la Sección 15.4.

**(a)** $\Pr = \int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} G(\upsilon)\,d\upsilon \approx G(\upsilon_1)\int_{\upsilon_1}^{\upsilon_2} d\upsilon = G(\upsilon_1)(\upsilon_2 - \upsilon_1)$ si $G(\upsilon)$ es básicamente constante en el intervalo.

**(b)** Al igual que en el ejemplo, $M/2RT = 3{,}52 \times 10^{-6}$ s$^2$/m$^2$. Para $\upsilon$ = 90,000 m/s, $G(\upsilon) =$ exp[−(90 m/s)$^2$(3,52 × $10^{-6}$ s$^2$/m$^2$)] × $\pi^{-3/2}$(3,52 × $10^{-6}$ s$^2$/m$^2$)$^{3/2}$4π(90 m/s)$^2$ = 1,17328 × $10^{-4}$ s/m. Reemplazando 90 por 90,002, encontramos que para 90,002 m/s, $G(\upsilon) =$ 1,17333 × $10^{-4}$ s/m, y el cambio es del 0,004%.

**15.15** (*a*) Para el $O_2$ a 25°C y 1 atm, calcule el cociente de la probabilidad de que una molécula tenga su celeridad en un intervalo infinitesimal $d\upsilon$ localizado a 500 m/s y la probabilidad de que su velocidad esté en un intervalo infinitesimal $d\upsilon$ centrado en 1500 m/s. (*b*) ¿A qué temperatura tendrá el $O_2$ ($g$) $G(\upsilon)$ de $\upsilon$ = 500 m/s igual a $G(\upsilon)$ de $\upsilon$ = 1500 m/s?

**(a)** La Ecuación (15.44) da $(dN_{\upsilon_2}/N)/(dN_{\upsilon_1}/N) =$ $\upsilon_2^2 e^{-m\upsilon_2^2/2kT}/\upsilon_1^2 e^{-m\upsilon_1^2/2kT} = (\upsilon_2^2/\upsilon_1^2)\exp[M(\upsilon_1^2 - \upsilon_2^2)/2RT] =$

$$\frac{500^2}{1500^2}\exp\left[\frac{(0{,}0320\text{ kg/mol})(1500^2 - 500^2)\text{m}^2/\text{s}^2}{2(8{,}314\text{ J/mol-K})(298{,}1\text{ K})}\right] = 45000$$

**(b)** A partir de (15.44), $(m/2\pi kT)^{3/2}\exp(-m\upsilon_1^2/2kT)\,4\pi\upsilon_1^2 = (m/2\pi kT)^{3/2}\exp(-m\upsilon_2^2/2kT)\,4\pi\upsilon_2^2$ y $\exp[m(\upsilon_2^2 - \upsilon_1^2)/2kT] = \upsilon_2^2/\upsilon_1^2$. Tomando logaritmos, tenemos $m(\upsilon_2^2 - \upsilon_1^2)/2kT = 2\ln(\upsilon_2/\upsilon_1)$ y $T = M(\upsilon_2^2 - \upsilon_1^2)/[4R\ \ln(\upsilon_2/\upsilon_1)] = (0{,}0320$ kg/mol)(1500$^2$ − 500$^2$)(m/s)$^2$/4(8,314 J/mol-K) ln 3,00 = 1750 K.

**15.16** (*a*) Verifique la Ecuación (15.41) para la media de una suma. (*b*) Demuestre que $\langle cf(w)\rangle = c\langle f(w)\rangle$ donde $c$ es una constante.

**(a)** $\langle f_1(w) + f_2(w)\rangle = \int_{w_{min}}^{w_{max}} [f_1(w) + f_2(w)]g(w)\,dw = \int_{w_{min}}^{w_{max}} f_1(w)g(w)\,dw + \int_{w_{min}}^{w_{max}} f_2(w)g(w)\,dw = \langle f_1(w) + f_2(w)\rangle$.

**(b)** $\langle cf\rangle = \int_{w_{min}}^{w_{max}} = cf(w)\,dw = c\int_{w_{min}}^{w_{max}} f\,dw = c\langle f\rangle$.

**15.17** En el mundo mítico de Flatland, todo está en dos dimensiones. Encuentre la probabilidad de que una molécula de gas ideal en dos dimensiones tenga su velocidad comprendida en el intervalo $\upsilon$ a $\upsilon + d\upsilon$.

La fracción de moléculas cuyas componentes de velocidad $x$ e $y$ tienen simultáneamente un valor que se encuentra en el intervalo $(\upsilon_x, \upsilon_x + d\upsilon_x)$ y $(\upsilon_y, \upsilon_y + d\upsilon_y)$ es $g(\upsilon_x)g(\upsilon_y)\,d\upsilon_x\,d\upsilon_y = (m/2\pi kT)\exp(-m\upsilon^2/2kT)\,d\upsilon_x\,d\upsilon_y$, donde $\upsilon^2 = \upsilon_x^2 + \upsilon_y^2$. Las moléculas que tienen velocidades comprendidas entre $\upsilon$ y $\upsilon + d\upsilon$ tienen sus vectores velocidad situados en un fino anillo de radio interior $\upsilon$ y radio exterior $\upsilon + d\upsilon$. El área de este anillo es $\pi(\upsilon + d\upsilon)^2 - \pi\upsilon^2 = 2\pi\upsilon\,d\upsilon$, donde el término $\pi(d\upsilon)^2$ es despreciable. La probabilidad de que $\upsilon$ se encuentre en dicho anillo sería la siguiente suma extendida al anillo:
$\sum (m/2\pi kT)e^{-m\upsilon^2/2kT}\,d\upsilon_x\,d\upsilon_y = (m/2\pi kT)e^{-m\upsilon^2/2kT}(2\pi\upsilon\,d\upsilon) = (m/kT)e^{-m\upsilon^2/2kT}\upsilon\,d\upsilon$, y esta es la probabilidad deseada.

**15.18** (*a*) Use la Figura 15.5 para explicar porqué $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = 2\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx$. Esta integral es la integral 1 de la Tabla 15.1, con $n=0$ y un razonamiento similar muestra la validez de la integral 1. (*b*) Esboce la función $xe^{-\alpha x^2}$ y explique porqué $\int_{-\infty}^{\infty} xe^{-\alpha x^2}dx = 0$. Un razonamiento similar muestra la validez de la integral 4.

**(a)** Puesto que el integrando tiene el mismo valor a $-x$ que a $+x$, las áreas a cada lado del origen son iguales, y la integral de $-\infty$ a 0 es igual a la integral de 0 a $\infty$.

**(b)** Para $x$ muy pequeños, $e^{-\alpha x^2} \approx 1$ y la representación gráfica es muy parecida a la de $y = x$. Para $x$ grandes, el factor exponencial domina al factor $x$ y la función tiende a 0. La gráfica se parece a la de $\upsilon = 1$ de la Figura 18.18. El área de la parte izquierda del origen es negativa y cancela exactamente el área de la parte derecha del origen.

**15.19** (*a*) Deduzca la integral 5 de la Tabla 15.1 usando un cambio de variable. (*b*) La integral definida 5 de la tabla 15.1 es una función del parámetro $a$, que aparece en el integrando. Para una integral como esa, se puede demostrar que (véase *Sokolnikoff* y *Redheffer* página 348)

$$\frac{\partial}{\partial a}\int_c^d f(x,a)dx = \int_c^d \frac{\partial f(x,a)}{\partial a}dx$$

Diferencie la integral 5 con respecto a $a$ para demostrar que $\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}a^2$ (*c*) Calcule $\int_0^\infty x^5 e^{-ax^2}dx$ Repitiendo la diferenciación se obtiene la integral 6.

**(a)** Sea $z = ax^2$. Entonces $dz = 2ax\,dx$ y $\int_0^\infty xe^{-ax^2}dx = (1/2a)\int_0^\infty e^{-z}dz = -(1/2a)e^{-z}\Big|_0^\infty = -(1/2a)(0-1) = 1/2a$.

**(b)** $(\partial/\partial a)\int_0^\infty xe^{-ax^2}\,dx = \int_0^\infty (\partial/\partial a)\,xe^{-ax^2}\,dx = -\int_0^\infty x^3e^{-ax^2}\,dx = (\partial/\partial a)(1/2a) = -1/2a^2$ y $\int_0^\infty x^3e^{-ax^2}\,dx = 1/2a^2$. Del mismo modo, $(\partial/\partial a)\int_0^\infty x^3e^{-ax^2}\,dx = -\int_0^\infty x^5e^{-ax^2}\,dx = (\partial/\partial a)(1/2a^2) = -1/a^3$ y $\int_0^\infty x^5e^{-ax^2}\,dx = 1/a^3$.

## Sección 15.5 Aplicaciones de la distribución de Maxwell

**15.20** Calcule para el $CO_2$ a 500 K: (*a*) $\upsilon_{rcm}$; (*b*) $\langle\upsilon\rangle$; (*c*) $\upsilon_{mp}$.

**(a)** $\upsilon_{rcm} = (3RT/M)^{1/2} = [3(8{,}314\ \text{J/mol-K})(500\ \text{K})/(0{,}04401\ \text{kg/mol})]^{1/2} = 532\ \text{m/s}$.

**(b)** $\langle v\rangle = (8/3\pi)^{1/2}\upsilon_{rcm} = 490\ \text{m/s}$.

**(c)** $\upsilon_{mp} = (2/3)^{1/2}\upsilon_{rcm} = 435\ \text{m/s}$.

**15.21** Demuestre que $\upsilon_{mp} = (2RT/M)^{1/2}$.

$dG(\upsilon)/d\upsilon = (m/2\pi kT)^{3/2}[8\pi\upsilon e^{-m\upsilon^2/2kT} - 4\pi\upsilon^2(m\upsilon/kT)e^{-m\upsilon^2/2kT}]$.
La Ecuación $dG(\upsilon)/d\upsilon = 0$ da $8\pi\upsilon_{mp} = 4\pi m\upsilon_{mp}^3/kT$ y $\upsilon_{mp} = (2kT/m)^{1/2} = (2RT/M)^{1/2}$.
($\upsilon = 0$ y $\upsilon = \infty$ también cumplen con $G' = 0$ pero éstos corresponden a mínimos).

**15.22** Utilice la distribución de Maxwell para comprobar que $\langle\upsilon^2\rangle = 3RT/M$.

$\langle v^2\rangle = \int_0^\infty \upsilon^2 G(\upsilon)\,d\upsilon = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2}\int_0^\infty \upsilon^4 e^{-m\upsilon^2/2kT}\,d\upsilon = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2}(24\pi^{1/2}/2^5\cdot 2)(2kT/m)^{5/2} = 3kT/m = 3RT/M$, donde se ha utilizado la integral 3 (siendo $n = 2$) de la Tabla 15.1.

**15.23** Utilice la función de distribución de $\upsilon$ para calcular $\langle\upsilon^3\rangle$ para las moléculas de un gas ideal. ¿Es $\langle\upsilon^3\rangle$ igual a $\langle\upsilon\rangle\langle\upsilon^2\rangle$?

$\langle v^3\rangle = \int_0^\infty \upsilon^3 G(\upsilon)\,d\upsilon = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2}\int_0^\infty \upsilon^5 e^{-m\upsilon^2/2kT}\,d\upsilon = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2}(2/2)(2kT/m)^3 = 2^{7/2}(kT/m)^{3/2}/\pi^{1/2} = 2^{7/2}(RT/M)^{3/2}/\pi^{1/2}$. Tenemos $\langle v\rangle\langle v^2\rangle = (8RT/\pi M)^{1/2}(3RT/M) = 3(2^{3/2})(RT/M)^{3/2}/\pi^{1/2} \neq \langle v^3\rangle$.

**15.24** (*a*) Obtenga $\langle\upsilon_x\rangle$ para las moléculas de un gas ideal. Dé una explicación física del resultado. (*b*) $\langle\upsilon_x^2\rangle$ viene dada por (15.37). explique por qué $\langle\upsilon_x\rangle^2 \neq \langle\upsilon_x^2\rangle$. (*c*) Calcule $\upsilon_{x,rcm}$. (*d*) ¿Qué es $\upsilon_{x,mp}$?

**(a)** $\langle v_x\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \upsilon_x g(\upsilon_x)\,d\upsilon_x = (m/2\pi kT)^{1/2}\int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT}\,dv_x = 0$, donde se ha utilizado la integral 4 de la Tabla 15.1. En la Figura 15.5, $\upsilon_x$ puede ser tanto negativo como positivo, por tanto $\langle v_x\rangle = 0$.

**(b)** Calculando $\langle v_x\rangle$, tenemos un promedio de valores positivos y negativos de $\upsilon_x$ y obtenemos cero. Calculando $\langle v_x^2\rangle$, todos los valores $\langle v_x^2\rangle$ son positivos, y debemos obtener $\langle v_x^2\rangle$ positivo.

**(c)** $\upsilon_{x,rcm} = \langle v_x^2\rangle^{1/2} = (kT/m)^{1/2} = (RT/M)^{1/2}$, donde se ha utilizado (15.37).

**(d)** Cero; ver Figura 15.5.

**15.25** Calcule $\langle\upsilon_x^3\rangle$ para las moléculas de un gas ideal.

$\langle v_x^4 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^4\, g(\upsilon_x)\, d\upsilon_x = 2(m/2\pi kT)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x^4 e^{-mv_x^2/2kT} dv_x$. La integral 3, siendo $n = 2$, en la Tabla 15.1 da como resultado $\langle v_x^4 \rangle = 2(m/2\pi kT)^{1/2}(24\pi^{1/2}/2^5 \cdot 2)(2kT/m)^{5/2} = 3(kT/m)^2 = 3(RT/M)^2$.

**15.26** Calcule la energía traslacional más probable, $\varepsilon_{tr,mp}$ para un gas ideal. Compárela con $\langle \varepsilon_{tr} \rangle$.

La diferenciación de la función de distribución en la Ecuación (15.52) con respecto a $\varepsilon_{tr}$ da $2\pi(\pi kT)^{-3/2}[\frac{1}{2}\varepsilon_{tr}^{-1/2} e^{-\varepsilon_{tr}/kT} - (1/kT)\varepsilon_{tr}^{1/2} e^{-\varepsilon_{tr}/kT}] = 0$ y $\varepsilon_{tr,mp} = \frac{1}{2} kT = \langle \varepsilon_{tr} \rangle /3$.

**15.27** Demuestre que $(2\pi)^{1/2} I(u) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n u^{2n+1} / [(2n+1)2^n n!] = u - u^3/6 + u^5/40 - u^7/336 + \cdots$, donde $I(u)$ está definida por (15.51) [*Sugerencia*: utilice (8.37) con $x = -s^2/2$]. (*b*) Utilice la serie para verificar que $I(0,30) = 0,118$. (*c*) Si posee una calculadora que realice integraciones numéricas, utilícela para calcular $I(0,30)$.

**(a)** $(2\pi)^{1/2} I(u) = \int_0^u e^{-s^2/2} ds = \int_0^u [1 - s^2/2 + (1/2!)s^4/4 - (1/3!)s^6/8 + \cdots]\, ds = u - u^3/6 + u^5/40 - u^7/336 + \cdots$.

**(b)** $(2\pi)^{1/2} I(0,30) = 0,30 - (0,30)^3/6 + (0,30)^5/40 - (0,30)^7/336 + \cdots = 0,2956$ y $I(0,30) = 0,118$.

**15.28** (*a*) Utilice la integración por partes para demostrar que la fracción de moléculas cuya velocidad está en el intervalo 0 a $\upsilon'$ es

$$2I(2^{1/2}\upsilon'/\upsilon_{mp}) - 2(\upsilon'/\upsilon_{mp})\pi^{-1/2} e^{-(\upsilon'/\upsilon_{mp})^2}$$

donde la función $I$ está definida por (15.51). (*b*) Utilice la Figura 15.10 como ayuda en el cálculo de la fracción de moléculas cuya velocidad es superior a $4,243\upsilon_{mp}$.

**(a)** La probabilidad es $\int_0^{\upsilon'} G(\upsilon)\, d\upsilon = (m/2\pi kT)^{3/2} \int_0^{\upsilon'} e^{-mv^2/2kT} 4\pi\upsilon^2\, d\upsilon = (4/\pi^{1/2}\upsilon_{mp}^3) \int_0^{\upsilon'} e^{-(\upsilon/\upsilon_{mp})^2} \upsilon^2\, d\upsilon = (4/\pi^{1/2}\upsilon_{mp}^3)B$, donde $\upsilon_{mp} = (2kT/m)^{1/2}$ y $B = \int_0^{\upsilon'} e^{-(\upsilon/\upsilon_{mp})^2} \upsilon^2\, d\upsilon$. La fórmula de integración por partes es $\int x\, dy = xy - \int y\, dx$. Si $x = \upsilon$ y $dy = e^{-(\upsilon/\upsilon_{mp})^2} \upsilon\, d\upsilon$, entonces $y = -\frac{1}{2}\upsilon_{mp}^2 e^{-(\upsilon/\upsilon_{mp})^2}$ y $B = -\frac{1}{2}\upsilon_{mp}^2 \upsilon e^{-(\upsilon/\upsilon_{mp})^2}\Big|_0^{\upsilon'} + \frac{1}{2}\upsilon_{mp}^2 \int_0^{\upsilon'} e^{-(\upsilon/\upsilon_{mp})^2} d\upsilon$. Si $s = 2^{1/2}\upsilon/\upsilon_{mp}$, entonces $B = -\frac{1}{2}\upsilon_{mp}^2 \upsilon' e^{-(\upsilon'/\upsilon_{mp})^2} + \frac{1}{2}\upsilon_{mp}^2 \int_0^{2^{1/2}\upsilon'/\upsilon_{mp}} e^{-s^2/2} \upsilon_{mp} 2^{1/2}\, ds = -\frac{1}{2}\upsilon_{mp}^2 \upsilon' e^{-(\upsilon'/\upsilon_{mp})^2} + \frac{1}{2}\upsilon_{mp}^3 2^{1/2}(2\pi)^{1/2} I(2^{1/2}\upsilon'/\upsilon_{mp})$ y $\int_0^{\upsilon'} G(\upsilon)\, d\upsilon = 2I(2^{1/2}\upsilon'/\upsilon_{mp}) - 2\pi^{-1/2}(\upsilon'/\upsilon_{mp}) e^{-(\upsilon'/\upsilon_{mp})^2}$.

**(b)** La fracción cuya velocidad está en el intervalo comprendido entre 0 y $4,243\upsilon_{mp}$ es $2I(2^{1/2} \cdot 4,243) - 2\pi^{-1/2}(4,243)e^{-(4,243)^2} = 2I(6,000) - (7,27 \times 10^{-8}) = 2(0,4999999999) - (7,27 \times 10^{-8}) = 0,9999999253$, ya que la Figura 15.10 da $0,5 - I(6) = 1,0 \times 10^{-9}$. La fracción de partículas cuyas velocidades son más grandes que $4,243\upsilon_{mp}$ es $1 - 0,9999999253 = 7,5 \times 10^{-8}$.

**15.29** Tomemos el intervalo de velocidades de $\upsilon$ de 0 a $\infty$. (*a*) Explique por qué es incorrecto y señale el intervalo correcto de velocidades $\upsilon$. (*b*) Explique por qué el error cometido al considerar el rango de velocidades de 0 a $\infty$ es totalmente insignificante.

**(a)** La teoría de la relatividad muestra que las velocidades deben ser inferiores a $c$, que es la velocidad de la luz en el vacío, por tanto el intervalo correcto es 0 a $c$.

**(b)** De acuerdo con la distribución de Maxwell, el número de moléculas cuya velocidad está comprendida entre $c$ e infinito, es básicamente cero a temperaturas normales.

## Sección 15.6 Colisiones con una pared y efusión

**15.30** Deduzca la fórmula molecular de un gas hidrocarburo que efluye 0,872 veces más rápido que el $O_2$ a través de un pequeño agujero, siendo iguales la presión y la temperatura.

De la Ecuación (15.58), $0{,}872 = (M_{O_2}/M)^{1/2} = [(32{,}0\ \text{g/mol})/M]^{1/2}$ y $M = 42{,}1$ g/mol. El único hidrocarburo con esta masa molar es $C_3H_6$.

**15.31** Un recipiente que contiene escandio sólido en equilibrio con su vapor a 1690 K, experimenta una pérdida de peso de 10,5 mg en 49,5 minutos, a través de un agujero circular de 0,1763 cm de diámetro. (*a*) Calcule la presión de vapor de Sc a 1690 K en torr. (*b*) ¿Es $\lambda >> d_{\text{agujero}}$?

**(a)** Utilizamos la Ecuación (15.58). Tenemos $dN/dt = N_A(dn/dt) = N_A(\Delta n/\Delta t)$ y $P = (\Delta n/\Delta t)(2\pi MRT)^{1/2}/A$

$$P = \frac{[2\pi(0{,}04496\ \text{kg/mol})(8{,}314\ \text{J/mol-K})(1690\ \text{K})]^{1/2}}{\pi(0{,}001763/2)^2\ \text{m}^2} \times \frac{(10{,}5\times10^{-6}\ \text{kg})/(0{,}04496\ \text{kg/mol})}{(49{,}5\times60)\ \text{s}}$$

$$P = (2{,}03\ \text{N/m}^2)\frac{82{,}06(10^{-2}\text{m})^3\ \text{atm}}{8{,}314\ \text{J}}\frac{760\ \text{torr}}{1\ \text{atm}} = 0{,}0152\ \text{torr}$$

**(b)** Utilizamos la Ecuación (15.67). El orden de magnitud de *d* es un par de angstroms. El orden de la magnitud de $\lambda$ es

$$\frac{(82\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(1690\ \text{K})}{2^{1/2}\pi(2\times10^{-8}\ \text{cm})^2(0{,}015/760)\ \text{atm}\,(6\times10^{23}/\text{mol})} = 7\ \text{cm}$$

Puesto que $d_{\text{agujero}} = 0{,}2$ cm, se cumple la condición $\lambda >> d_{\text{agujero}}$.

**15.32** El aire seco contiene un 0,33 % de $CO_2$ en volumen. Calcule la masa total de $CO_2$ que choca con 1 cm² de un lado de una hoja verde en un segundo. Suponga el aire seco a 25°C y 1,00 atm.

La presión parcial de $CO_2$ es 0,00033 atm y la Ecuación (15.56) da como resultado $dN_w/dt =$

$$\frac{[1.0\times(10^{-2}\text{m})]^2(0{,}00033\ \text{atm})(6{,}02\times10^{23}/\text{mol})}{4[82{,}06\ (10^{-2}\text{m})^3\text{-atm/mol-K}](298\ \text{K})}\left[\frac{8(8{,}314\ \text{J/mol-K})(298\ \text{K})}{\pi(0{,}0440\ \text{kg/mol})}\right]^{1/2} = 7{,}7\times10^{19}\ \text{s}^{-1}.$$

La masa que choca con la hoja en un segundo es $[(7{,}7\times10^{19})/(6{,}0\times10^{23}\ \text{mol}^{-1})](44\ \text{g/mol}) = 5{,}6$ mg.

**15.33** Para el Octoil, $C_8H_{17}(COOHC_8H_{17})_2$, la presión de vapor es 0,010 torr a 393 K. Calcule el número de moléculas de Octoil que se evaporan en vacío a partir de 1,00 cm² de superficie de líquido a 393 K en 1,0 s; calcule también la masa que se evapora.

$P = (0{,}010/760)$ atm $(101325$ Pa/atm$) = 1{,}33$ N/m². Tal y como se explica en el texto, se considera la velocidad de evaporación igual a la velocidad a la que las moléculas de vapor en equilibrio con el líquido chocan con el líquido. La Ecuación (15.58) da

$$\frac{dN}{dt} = \frac{(1{,}33\ \text{N/m}^2)(6{,}02\times10^{23}/\text{mol})(10^{-4}\text{m}^2)}{[2\pi(0{,}3906\ \text{kg/mol})(8{,}3145\ \text{J/mol-K})(393\ \text{K})]^{1/2}} = 8{,}9\times10^{17}\ \text{s}^{-1}$$

$$(8{,}9\times10^{17}\ \text{moléculas})\frac{1\ \text{mol}}{6{,}02\times10^{23}\ \text{moléculas}}\frac{390{,}6\ \text{g}}{1\ \text{mol}} = 0{,}58\ \text{mg}.$$

**15.34** Este problema justifica la afirmación realizada en el Problema 7.26 sobre la relación entre la presión de vapor $P$ del $C_{60}$ y la intensidad del pico integrado del espectrómetro de masas de intensidad $I$. La intensidad integrada $I$ de los picos del $C_{60}$ es proporcional a la velocidad a la que las moléculas efluyen al interior de espectrómetro y es también proporcional a la probabilidad de que una molécula sea ionizada por el haz de electrones en el espectrómetro de masas. Esta probabilidad es proporcional al tiempo medio que tarda una molécula en pasar a través del haz electrónico y, por tanto, es inversamente proporcional a la velocidad molecular media en la dirección del movimiento del haz molecular de $C_{60}$. La velocidad media puede demostrarse que es proporcional a $T^{1/2}$ (*Kauzmann*, pág 162). Utilice estos hechos para demostrar que $I \propto P/T$, es decir, $P \propto IT$.

$I \propto (dN/dt) \times \Pr(i)$, donde $dN/dt$ es la velocidad de efusión y $\Pr(i)$ es la probabilidad de ionización. A partir de la Ecuación (15.58) obtenemos $dN/dt \propto P/T^{1/2}$. Si $x$ es la dirección de movimiento del haz molecular, el problema da $\Pr(i) \propto 1/\langle v_x \rangle \propto 1/T^{1/2}$. Por tanto, $I \propto (P/T^{1/2}) \times (1/T^{1/2})$ y $I \propto P/T$.

## Sección 15.7 Colisiones moleculares y recorrido libre medio

**15.35** ¿Verdadero o falso? (a) $Z_{bc} = Z_{cb}$ (b) $z_b(c) = z_c(b)$.

**(a)** V. **(b)** F.

**15.36** Un recipiente de volumen $1 \times 10^{-5}$ cm$^3$ contiene tres moléculas de gas $b$, que llamaremos $b_1$, $b_2$ y $b_3$. En 1,0 s, hay dos colisiones $b_1$–$b_2$, dos colisiones $b_1$–$b_3$ y dos colisiones $b_2$–$b_3$. (*a*) Calcular $z_b(b)$. (*b*) Calcular $Z_{bb}$ sin utilizar el resultado de $z_b(b)$. ¿Es $Z_{bb}$ igual a $\frac{1}{2} N_b z_b(b)/V$?

**(a)** $z_b(b) = (2 + 2)$ colisiones/s $= 4$ s$^{-1}$.

**(b)** $Z_{bb} = [(2 + 2 + 2)\text{s}^{-1}]/(1 \times 10^{-5}\text{ cm}^3) = 6 \times 10^5$ s$^{-1}$ cm$^{-3}$. $N_b z_b(b)/V = 3(4\text{ s}^{-1})/(1 \times 10^{-5}\text{ cm}^3) = 12 \times 10^5$ s$^{-1}$ cm$^{-3}$ $\neq Z_{bb}$. $\frac{1}{2} N_b z_b(b)/V = \frac{1}{2}(12 \times 10^5\text{ s}^{-1}\text{ cm}^{-3}) = 6 \times 10^5$ s$^{-1}$ cm$^{-3}$ $= Z_{bb}$.

**15.37** (*a*) Una muestra de gas puro tiene una $\langle v \rangle = 450$ m/s y el tiempo medio entre dos colisiones sucesivas de una molécula dada con otras moléculas es $4{,}0 \times 10^{-10}$ s. Calcule el recorrido libre medio para este gas. (*b*) Para una mezcla de gases B y C, se sabe que $\langle v_B \rangle = 385$ m/s; una molécula de B tiene un tiempo medio entre dos colisiones sucesivas con moléculas de B de $5{,}0 \times 10^{-10}$ s y tiene un tiempo medio entre dos colisiones sucesivas con moléculas de C de $8{,}0 \times 10^{-10}$ s. ¿Cuál de estas moléculas tiene un diámetro mayor, B o C? Calcule $\lambda_B$.

**(a)** $\lambda = \langle v \rangle \langle t \rangle = (450\text{ m/s})(4{,}0 \times 10^{-10}\text{ s}) = 1{,}8 \times 10^{-7}$ m.

**(b)** Tenemos $z_B(B) = 1/(5{,}0 \times 10^{-10}\text{ s}) = 2 \times 10^9$ colisiones por segundo y $z_B(C) = 1/(8{,}0 \times 10^{-10}\text{ s}) = 1{,}25 \times 10^9$ colisiones por segundo. $z_B(B)$ es mayor que $z_B(C)$. A partir de las Ecuaciones (15.60) y (15.61), estas cantidades se ven influenciadas por los diámetros, las concentraciones, y las masas moleculares. Puesto que no se da información sobre las concentraciones (o las masas moleculares), la pregunta está incompleta y no podemos decir cual tiene mayor diámetro. De (15.66), $\lambda_B = (385\text{ m/s})/(3{,}25 \times 10^9\text{ s}^{-1}) = 1{,}2 \times 10^{-7}$ m.

**15.38** Para el $N_2$ (diámetro de colisión = 3,7 Å; véase Sección 16.3) a 25°C y 1 atm, calcule: (*a*) el número de colisiones por segundo de una molécula; (*b*) el número de colisiones por segundo y por centímetro cúbico. (*c*) Repita (*a*) y (*b*) para el $N_2$ a 25 °C y $1{,}0 \times 10^{-6}$ torr (presión típica de vacío); ahorre tiempo utilizando los resultados de (*a*) y (*b*).

**(a)** $z_b(b) = 2^{1/2}\pi d_b^2 (8RT/\pi M_b)^{1/2} P_b N_A/RT =$
$2^{1/2}\pi(3{,}7 \times 10^{-10}\ \text{m})^2[8(8{,}3145\ \text{J/mol-K})(298\ \text{K})/\pi(0{,}0280\ \text{kg/mol})]^{1/2} \times$
$(1{,}00\ \text{atm})(6{,}02 \times 10^{23}/\text{mol})/(82{,}06 \times 10^{-6}\ \text{m}^3\text{-atm/mol-K})(298\ \text{K}) = 7{,}1 \times 10^9\ \text{s}^{-1}$.

**(b)** $Z_{bb} = \frac{1}{2} N_b z_b(b)/V = \frac{1}{2} z_b(b)(PN_A/RT) = \frac{1}{2}(7{,}1 \times 10^9\ \text{s}^{-1})(1{,}00\ \text{atm}) \times$
$(6{,}02 \times 10^{23}/\text{mol})/(82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(298\ \text{K}) = 8{,}7 \times 10^{28}\ \text{s}^{-1}\ \text{cm}^{-3}$.

**(c)** $1{,}0 \times 10^{-9}$ torr $= 1{,}3 \times 10^{-9}$ atm. $z_b(b)$ es proporcional a $P$ y $Z_{bb}$ es proporcional a $P^2$, así que $z_b(b) =$
$(7{,}1 \times 10^9\ \text{s}^{-1})(1{,}3 \times 10^{-9}\ \text{atm}/1\ \text{atm}) = 9{,}3\ \text{s}^{-1}$ y $Z_{bb} = (8{,}7 \times 10^{28}\ \text{s}^{-1}\ \text{cm}^{-3})(1{,}3 \times 10^{-9}/1)^2 =$
$1{,}5 \times 10^{11}\ \text{s}^{-1}\ \text{cm}^{-3}$.

**15.39** La temperatura media de la superficie de Marte es 220 K y la presión de la superficie es 4,7 torr. La atmósfera marciana está compuesta principalmente por $CO_2$ y $N_2$, con pequeñas cantidades de Ar, $O_2$, CO, $H_2O$ y Ne. Considerando sólo los dos componentes principales, podemos aproximar la composición de la atmósfera marciana a $x_{CO_2} \approx 0{,}97$ y $x_{N_2} \approx 0{,}03$. Los diámetros de colisión son (Sección 16.3) $d_{CO_2} \approx 4{,}6$ Å y $d_{N_2} \approx 3{,}7$ Å. Para un gas a 220 K en la superficie marciana, calcule: (*a*) La frecuencia de colisiones de una determinada molécula de $CO_2$ con otras moléculas de $CO_2$; (*b*) la frecuencia de colisiones de una determinada molécula de $N_2$ con moléculas de $CO_2$; (*c*) el número de colisiones por segundo de una determinada molécula de $N_2$; (*d*) el número de colisiones $CO_2$–$N_2$ por segundo en 1,0 $cm^3$.

Sean $b = CO_2$ y $c = N_2$. $P_b = 0{,}97(4{,}7\ \text{torr})(1\ \text{atm}/760\ \text{torr}) = 0{,}0060$ atm y $P_c = 0{,}00019$ atm.

**(a)** A partir de (15.61), $z_b(b) = 4\pi^{1/2} d_b^2 (RT/M_b)^{1/2} P_b N_A/RT = 4\pi^{1/2}(4{,}6 \times 10^{-10}\ \text{m})^2[8{,}3145\ \text{J/mol-K}) \times$
$(220\ \text{K})/(0{,}044\ \text{kg/mol})]^{1/2} \times (0{,}0060\ \text{atm})(6{,}02 \times 10^{23}/\text{mol})/(82{,}06 \times 10^{-6}\ \text{m}^3\text{-atm/mol-K})(220\ \text{K}) =$
$6{,}1 \times 10^7\ \text{s}^{-1}$.

**(b)** $z_c(b) = (8\pi)^{1/2}(r_b + r_c)^2[RT(M_b^{-1} + M_c^{-1})]^{1/2} P_b N_A/RT = (8\pi)^{1/2}(4{,}1_5 \times 10^{-10}\ \text{m})^2(RT)^{1/2}[(0{,}044\ \text{kg/mol})^{-1} +$
$(0{,}028\ \text{kg/mol})^{-1}]^{1/2} \times (0{,}0060\ \text{atm}) N_A/RT = 5{,}6_5 \times 10^7\ \text{s}^{-1}$.

**(c)** $z_c(c) = 4\pi^{1/2}(3{,}7 \times 10^{-10}\ \text{m})^2[RT/(0{,}028\ \text{kg/mol})]^{1/2}(0{,}00019\ \text{atm}) N_A/RT = 1{,}6 \times 10^6\ \text{s}^{-1}$. $z_c(c) + z_c(b) =$
$1{,}6 \times 10^6\ \text{s}^{-1} + 5{,}6_5 \times 10^7\ \text{s}^{-1} = 5{,}8_1 \times 10^7\ \text{s}^{-1}$.

**(d)** $Z_{bc} = N_b z_b(c)/V = N_c z_c(b)/V = z_c(b) P_b N_A/RT = (5{,}6_5 \times 10^7\ \text{s}^{-1})(0{,}00019\ \text{atm}) N_A/RT =$
$3{,}6 \times 10^{23}\ \text{s}^{-1}\ \text{cm}^{-3}$.

**15.40** Para el $N_2$ (*g*) con un diámetro de colisión de 3,7 Å, calcule el recorrido libre medio a 300 K y (*a*) 1 bar; (*b*) 1,0 torr; (*c*) $1{,}0 \times 10^{-6}$ torr.

**(a)** $\lambda = RT/2^{1/2}\pi d^2 P N_A = (82{,}06\ \text{cm}^3\text{-atm/mol-K})(300\ \text{K})/2^{1/2}\pi(3{,}7 \times 10^{-8}\ \text{cm})^2(750/760)\ \text{atm}\ (6{,}02 \times$
$10^{23}/\text{mol}) = 6{,}8 \times 10^{-6}$ cm.

**(b)** $\lambda = (6{,}8 \times 10^{-6}\ \text{cm})(750/1) = 5{,}1 \times 10^{-3}$ cm.

**(c)** $5{,}1 \times 10^3$ cm.

## Sección 15.3 La fórmula barométrica

**15.41** La cima del pico de Pike está a 14100 pies sobre el nivel del mar. Despreciando la variación de $T$ con la altitud y utilizando la temperatura media de la superficie terrestre de 290 K y un peso molecular medio de 29 para el aire, calcule la presión atmosférica en la cima de esta montaña. Compárelo con el valor medio observado de 446 torr.

14100 pies = (14100 pies)(12 pulgadas/1 pies)(2,54 cm/1 pulgadas)(0,01 m/1 cm) = 4298 m. $P = P_0 e^{-Mgz/RT}$ = (760 torr) exp[−(0,029 kg/mol)(9,81 m/s$^2$)(4298 m)/(8,3145 J/mol-K)(290 K)] = 458 torr.

**15.42** Calcule la diferencia en las lecturas barométricas entre el primer y el cuarto piso de un edificio al nivel del mar, si cada piso tiene 10 pies de altura.

$Mgz/RT$ = (0,029 kg/mol)(9,81 m/s$^2$)(30 × 12 × 0,0254 m)/(8,314 J/mol-K)(298 K) = 0,00105. $P_{inf} - P_{sup} = P_{inf}(1 - e^{-Mgz/RT}) = (1 \text{ atm})(1 - e^{-0,00105}) = 0,00105$ atm.

**15.43** ¿Para que incremento de altitud se reduce la presión atmosférica terrestre a la mitad? Tome $T$ = 250 K y $M$ = 29 g/mol.

$P/P_0 = e^{-Mgz/RT} = 0,5$ y $z = -(RT/Mg) \ln 0,5 = -[(8,3145 \text{ J/mol-K})(250 \text{ K})/(0,029 \text{ kg/mol})(9,81 \text{ m/s}^2)]$ ln 0,5 = 5060 m.

**15.44** Utilizando los datos del Problema 15.39 y una temperatura media de 180 K para la parte baja de la atmósfera marciana, estime la presión atmosférica a una altitud de 40 Km sobre Marte. En Marte $g$ = 3,7 m/s.

$M_a = 0,97(44) + 0,03(28) = 43,5$. $P = P_0 e^{-Mgz/RT}$ = (4,7 torr)exp[−(0,0435 kg/mol)(3,7 m/s$^2$)(40000 m)/(8,314 J/mol-K)(180 K)] = 0,064 torr.

**15.45** La Figura 15.17 muestra que la temperatura en la troposfera, hasta 12 Km, decrece de manera aproximadamente lineal con la altitud. (*a*) Use la suposición $T = T_0 - az$, donde $a$ es una constante, para demostrar que $P = P_0(1 - az/T_0)^{Mg/aR}$, donde $P$ y $z$ son la presión del aire y la altitud hasta 12 Km. (*b*) estime el valor de $T$ y $a$ a partir de la Figura 15.17. (*c*) Calcule $P$ a 10 Km utilizando la fórmula de (*a*) y compárelo con el valor dado por (15.71) a $T$ = 250 K.

**(a)** Si $T = T_0 - az$, la Ecuación (15.70) da $\ln(P'/P_0) = -(Mg/R)\int_0^{z'} (T_0 - az)^{-1}\, dz$ = $(Mg/aR)\ln(T_0 - az)\Big|_0^{z'} = (Mg/aR)\ln[(T_0 - az')/T_0] = \ln[(T_0 - az')/T_0]^{Mg/aR}$, así que $P'/P_0 = [(T_0 - az')/T_0]^{Mg/aR}$.

## Sección 15.4 Capacidades caloríficas de gases ideales poliatómicos

**15.46** (*a*) Para el $CH_4$ a 400 K, ¿cuál es el valor de $C_{P,m}$ predicho por el principio de equipartición? (*b*) ¿Podría el $CH_4$ tener realmente este valor de $C_{P,m}$ a 400 K? (*c*) ¿En que condiciones podría tener el $CH_4$ el valor de $C_{P,m}$ del principio de equipartición?

**(a)** Para $C_{V,m}$, la contribución de traslación es $3R/2$, la contribución de rotación es $3R/2$, y la contribución de vibración previsible es $2[3(5) - 6]R/2 = 9R$, por lo tanto, se prevé que $C_{V,m}$ sea $12R$. $C_{P,m} = C_{V,m} + R$, por tanto, se prevé que $C_{P,m}$ sea $13R$.

**(b)** No; este $C_{P,m}$ es inferior a $13R$ a 400 K.

**(c)** $C_{P,m}$ alcanzará $13R$ a $T$ más elevadas.

**15.47** Designemos por $w$ cualquiera de las coordenadas o momentos que aparecen en las expresiones de la energía traslacional, rotacional o vibracional; sea $c$ el coeficiente de $w^2$ en la expresión de la energía; y sea $\varepsilon_w \equiv cw^2$. Para evaluar $\langle \varepsilon_w \rangle = \langle cw^2 \rangle$, necesitamos la función de distribución $g(w)$ de $w$. Sea $dN_1$ el número de moléculas con un valor de $w$ en el intervalo $w_1$ a $w_1 + dw$, y sea una definición similar para $dN_2$. La definición de $g$ da $dN_1/N = g(w_1)dw$ y $dN_2/N = g(w_2)dw$, donde $N$ es el número total de moléculas del gas. Tomando la relación entre estas dos ecuaciones, tenemos $dN_2/dN_1 = g(w_2)/g(w_1)$. La ley de distribución de Boltzmann, (15.74), da

$$\frac{dN_2}{dN_1} = \frac{g(w_2)}{g(w_1)} = e^{-[\varepsilon_w(w_2) - \varepsilon_w(w_1)]/kT} = \frac{e^{-\varepsilon_w(w_2)/kT}}{e^{-\varepsilon_w(w_1)/kT}}$$

La única manera de que esta ecuación sea válida para todos los valores de $w_1$ y $w_2$ es que $g(w)$ tenga la forma $g(w) = Ae^{-\varepsilon_w/kT}$, donde $A$ es una constante que se determina por el requerimiento de que la probabilidad total sea 1: $\int_{w_{min}}^{w_{max}} g(w)dw = 1$. Los valores mínimo y máximo de $w$ son $-\infty$ y $+\infty$, siendo $w$ una coordenada o un momento. (*a*) Demostrar que $A = (c/\pi kT)^{1/2}$. (*b*) Demostrar que $\langle \varepsilon_w \rangle = \frac{1}{2} kT$.

**(a)** $\int_{-\infty}^{\infty} g(w)\,dw = 1 = \int_{-\infty}^{\infty} Ae^{-cw^2/kT}\,dw = 2A(\pi^{1/2}/2)(kT/c)^{1/2}$ y $A = (c/\pi kT)^{1/2}$, donde se han utilizado las integrales 1 y 2 de la Tabla 15.1.

**(b)** $\langle \varepsilon_w \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon_w g(w)\,dw = A\int_{-\infty}^{\infty} cw^2 e^{-cw^2/kT}\,dw = 2Ac(2!\pi^{1/2}/2^2 1!)(kT/c)^{3/2} = \frac{1}{2} kT$, donde $A = (c/\pi kT)^{1/2}$ y se han utilizado las integrales 1 y 3 de la Tabla 15.1.

## Problemas Generales

**15.48** Calcule $\upsilon_{rem}$ a 25°C para una partícula de polvo de masa $1{,}0 \times 10^{-10}$ g suspendida en el aire, suponiendo que la partícula puede tratarse como una molécula gigante.

$\frac{1}{2} m\upsilon^2 = \frac{3}{2} kT$ y $\upsilon_{rem} = (3kT/m)^{1/2} = [3(1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(298\ \text{K})/(1{,}0 \times 10^{-15}\ \text{kg})]^{1/2} = 0{,}00035$ m/s.

**15.49** ¿Es $\langle \upsilon^2 \rangle$ igual a $\langle \upsilon \rangle^2$ para las moléculas de un gas ideal?

$\langle \upsilon^2 \rangle = 3RT/M$ y $\langle \upsilon \rangle^2 = 8RT/\pi M$, entonces $\langle \upsilon^2 \rangle \neq \langle \upsilon \rangle^2$.

**15.50** Sea $s$ el número obtenido cuando se tira un dado cúbico. Suponiendo que el dado no está trucado, utilice (15.40) para calcular $\langle s \rangle$ y $\langle s^2 \rangle$. ¿Es $\langle s \rangle^2$ igual a $\langle s^2 \rangle$?

Los posibles valores de $s$ son 1, 2, 3, 4, 5, 6 y la probabilidad de cada valor es 1/6. De ahí que $\langle s \rangle = \sum_s sp(s) = 1(1/6) + 2(1/6) + 3(1/6) + 4(1/6) + 5(1/6) + 6(1/6) = 21/6 = 3{,}5$. Del mismo modo, $\langle s^2 \rangle = \sum_s s^2 p(s) = 1^2(1/6) + 2^2(1/6) + 3^2(1/6) + 4^2(1/6) + 5^2(1/6) + 6^2(1/6) = 91/6 = 15{,}17$. $\langle s \rangle^2 = (3{,}5)^2 = 12{,}25 = \langle s^2 \rangle$.

**15.51** La *desviación estándar* $\sigma_x$ de una variable $x$ puede ser definida por $\sigma_x^2 \equiv \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle$. Demuestre que $\sigma_{\upsilon_x} = (kT/m)^{1/2}$ para la distribución de Maxwell de $\upsilon_x$; (*b*) ¿qué fracción de moléculas de gas ideal tienen $\upsilon_x$ en un intervalo de $\pm 1$ de desviación normal con respecto al valor medio $\langle \upsilon_x \rangle$?

**(a)** $\sigma_{v_x}^2 = \langle v_x^2 \rangle - \langle v_x \rangle^2 = kT/m - 0$ y $\sigma_{v_x} = (kT/m)^{1/2}$.

**(b)** $\langle v_x \rangle = 0$ y $\sigma = (kT/m)^{1/2}$. La función de distribución (15.42) es $(2\pi)^{-1/2}\sigma^{-1}e^{-v_x^2/2\sigma^2}$ y la fracción deseada es $(2\pi)^{-1/2}\sigma^{-1}\int_{-\sigma}^{\sigma} e^{-v_x^2/2\sigma^2}\,dv_x = 2(2\pi)^{-1/2}\sigma^{-1}\int_0^{\sigma} e^{-v_x^2/2\sigma^2}\,dv_x = 2(2\pi)^{-1/2}\sigma^{-1}\int_0^1 e^{-s^2/2}\sigma\,ds = 2I(1) = 0.68$, donde hemos sustituido $s = v_x/\sigma$ y utilizado la Ecuación (15.51) y la Figura 15.10.

**15.52** Aplique el método usado para deducir (15.34) a partir de (15.30), para demostrar que (3.51) es la única función que satisface (3.50).

$h(xy) = f(x) + g(y)$. Tomamos $(\partial/\partial x)_y$ de esta ecuación. Sea $z = xy$. La derivada parcial de la parte izquierda es $\partial h(xy)/\partial x = (dh/dz)(\partial z/\partial x) = h'(z)y$. La derivada parcial de la parte derecha es $df(x)/dx = h'(z)y$; tenemos $h'(z) = y^{-1}df(x)/dx$. Del mismo modo, considerando $(\partial/\partial y)_x$ de $h(xy) = f(x) + g(y)$ obtenemos $h'(z) = x^{-1}dg(y)/dy$. De ahí que $x^{-1}\,dg(y)/dy = y^{-1}\,df(x)/dx$ y $y[dg(y)/dy] = x[df(x)/dx] \equiv k$. Con el argumento que sigue a la Ecuación (15.33), se deduce que $k$ debe ser constante. Por tanto, $df(x) = (k/x)\,dx$ y $f(x) = k \ln x + a$, donde $a$ es una constante de integración.

**15.53** ¿Qué región en el espacio de velocidades de la Figura 15.3 corresponde a moléculas con valores de $v_x$ comprendidos entre $b$ y $c$, siendo $b$ y $c$ dos constantes?

Las moléculas con $v_x = b$ tienen los extremos de sus vectores velocidad en el plano $v_x = b$. (Este plano es paralelo al plano formado por los ejes $v_y$ y $v_z$ y está a una distancia $b$ de él). La región correspondiente a $b \le v_x \le c$ es la región comprendida entre los planos paralelos $v_x = b$ y $v_x = c$.

**15.54** *(a)* ¿Cuál es el área bajo la curva de 300 K en la Figura 15.6? Conteste sin hacer ningún tipo de cálculo o integración. *(b)* Utilice la Figura para dar un cálculo *aproximado* de esta área.

**(a)** 1, ya que la densidad de probabilidad $G(v)$ satisface $\int_0^\infty G(v)\,dv = 1$, Ecuación (15.25).

**(b)** Una aproximación regular al área bajo la curva de 300 K se hace tomando el área de un triángulo de altura $2 \times 10^{-5}$ s/cm (el pico de la curva) y de base $10^5$ cm/s (el ancho de la región para la que $G(v)$ tiene un valor considerable). El área de este triángulo es $\frac{1}{2}(10^5 \text{ cm/s})(2 \times 10^{-5} \text{ s/cm}) = 1$.

**15.55** Considere muestras de $H_2$ $(g)$ puro y $O_2$ $(g)$ puro, cada una a 300 K y 1 atm. Para cada una de las siguientes propiedades, establezca qué gas (si hay alguno) tiene el mayor valor. Si es posible conteste sin mirar las fórmulas: *(a)* $v_{rcm}$; *(b)* $\varepsilon_{tr}$ media; *(c)* densidad; *(d)* recorrido libre medio; *(e)* frecuencia de colisiones con una pared de área unidad.

**(a)** $H_2$. Las moléculas de $H_2$, por ser más ligeras, se mueven más rápido, para que su energía cinética media sea igual que la del $O_2$.

**(b)** $\langle \varepsilon_{tr} \rangle$ es el mismo para ambos.

**(c)** $\rho = PM/RT$ es mayor para $O_2$ debido a la mayor masa de las moléculas de $O_2$.

**(d)** Considerando (15.67), $\lambda$ disminuye a medida que el diámetro molecular aumenta. $O_2$ es mayor que $H_2$, por tanto $\lambda_{H_2} > \lambda_{O_2}$.

**(e)** Las moléculas $H_2$ se mueven más rápido y, por tanto, chocan más a menudo con la pared.

**15.56** Puesto que la condición de equilibrio de fases en un sistema electroquímico es $\mu_i^\alpha + z_i F\phi^\alpha = \mu_i^\beta + z_i F\phi^\beta$, donde $z_i F\phi^\nu$ es la energía potencial electrostática molar de la especie $i$ en la fase $\alpha$, la condición de equilibrio de fases entre capas isotérmicas a altitudes $z^\alpha$ y $z^\beta$ en un campo gravitatorio es (véase *Denbigh*, pág 87, como prueba) $\mu_i^\alpha + M_i g z^\alpha = \mu_i^\beta + M_i g z^\beta$, donde $M_i g z^\alpha$ es la energía potencial gravitatoria molar de la especie $i$ a $z^\alpha$. Utilice esta ecuación para demostrar que para una mezcla isotérmica de gases ideales en un campo gravitatorio, $P_i^\beta = P_i^\alpha \exp\left[-M_i g(z^\beta - z^\alpha)/RT\right]$.

Sustituyendo $\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (P_i/P^\circ)$ en $\mu_i^\alpha + M_i g z^\alpha = \mu_i^\beta + M_i g z^\beta$ da $\mu_i^\circ(T) + RT \ln (P_i^\alpha/P^\circ) + M_i g z^\alpha = \mu_i^\circ(T) + RT \ln (P_i^\beta/P^\circ) + M_i g z^\beta$ o $RT \ln (P_i^\alpha/P_i^\beta) = M_i g(z^\beta - z^\alpha)$.
$\ln (P_i^\beta/P_i^\alpha) = -M_i g(z^\beta - z^\alpha)/RT$ y $P_i^\beta = P_i^\alpha \exp[-M_i g(z^\beta - z^\alpha)/RT]$.

**15.57** (*a*) Sin mirar las Figuras de este capítulo, dibuje $G(\upsilon)$ frente a $\upsilon$ en una misma gráfica para los gases B y C a la misma $T$, siendo $M_B > M_C$. (*b*) Repita (*a*) para un único gas a las temperaturas $T_1$ y $T_2$, donde $T_2 > T_1$.

**(a)** Ver Figura 15.7*a*. **(b)** Ver Figura 15.6.

**15.58** ¿Cuáles de las siguientes cantidades dependen del diámetro molecular $d$ (conteste sin mirar ninguna fórmula)? (*a*) $\lambda$; (*b*) $\langle\upsilon\rangle$; (*c*) $z_b(b)$; (*d*) $Z_{bb}$.

$\lambda$, $z_b(b)$, y $Z_{bb}$.

**15.59** (*a*) ¿A cuál de las cuatro ramas de la química física (Figura 1.1) pertenece el Capítulo 15? (*b*) ¿Trata el Capítulo 15 de sistemas en equilibrio?

**(a)** A la Mecánica Estadística. **(b)** Sí.

**15.60** Para gases ideales, establezca si cada una de las siguientes afirmaciones es verdadera o falsa. (*a*) La velocidad más probable es cero. (*b*) El valor más probable de $\upsilon_x$ es cero. (*c*) El valor más probable de $\upsilon_z$ es cero. (*d*) En un gas puro a temperatura constante todas las moléculas viajan a la misma velocidad. (*e*) Si dos gases puros diferentes están a la misma temperatura, la velocidad media de las moléculas de uno debe de ser la misma que la velocidad media de las moléculas del otro gas. (*f*) Si dos gases puros diferentes están a la misma temperatura, la energía cinética media de las moléculas de uno debe ser la misma que la energía cinética media de las moléculas del otro gas. (*g*) Si doblamos la temperatura absoluta, se doblará la velocidad media de las moléculas. (*h*) La energía traslacional molecular total $E_{tr}$ en 1 $dm^3$ de gas ideal a 1 bar y 200 K es igual a $E_{tr}$ en 1 $dm^3$ de gas ideal a 1 bar y 400 K. (*i*) Si se conoce la temperatura de un gas ideal, podemos predecir la energía traslacional de una molécula individual elegida al azar.

**(a)** Falso. **(b)** Verdadero; ver Figura 15.5. **(c)** Verdadero. **(d)** Falso. **(e)** Falso.
**(f)** Verdadero. **(g)** Falso. **(h)** Verdadero; ver la Ecuación (15.13). **(i)** Falso.

# FENÓMENOS DE TRANSPORTE

# 16

## Sección 16.2 Conductividad térmica

**16.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) La conductividad $k$ de una fase es una propiedad intensiva que depende de $T$, $P$, y la composición de la fase. (*b*) El caudal de calor $dq/dt$ a través de un plano $yz$ es proporcional al gradiente de temperatura $dT/dx$ en este plano. (*c*) La ley de Fourier de conducción de calor es válida para presiones de gas muy bajas.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F.

**16.2** Si la distancia entre los depósitos de la Figura 16.1 es de 200 cm, sus temperaturas respectivas son 375 y 275 K, la sustancia es una varilla de hierro con sección de 24 $cm^2$, $k = 0{,}80$ J $K^{-1}$ $cm^{-1}$ $s^{-1}$ y el sistema está en estado estacionario, calcule: (*a*) el calor que fluye en 60 s; (*b*) $\Delta S_{univ}$ en 60 s.

**(a)** La Ecuación (16.1) da $|q| = |kA(\Delta T/\Delta x)\Delta t| = (0{,}80 \text{ J/K-cm-s})(24 \text{ cm}^2)(60 \text{ s})(50 \text{ K})/(200 \text{ cm}) = 288 \text{ J}$.

**(b)** $\Delta S_{varilla} = 0$ ya que el estado de la varilla no ha cambiado. La temperatura de cada extremo de la varilla difiere sólo ligeramente de la temperatura del depósito con el que está en contacto, así que podemos utilizar $dS = dq_{rev}/T = dq/T$ para cada depósito. Por lo tanto $\Delta S = \Delta S_{dep.cal.} + \Delta S_{dep.frío} = (-288 \text{ J})/(325 \text{ K}) + (288 \text{ J})/(275 \text{ K}) = 0{,}161$ J/K.

**16.3** Utilice el valor de $d$ dado en (16.26) para calcular la conductividad térmica del He a 1 atm y 0°C y a 10 atm y 100°C. El valor experimental a 0°C y 1 atm es $1.4 \times 10^{-3}$ J $cm^{-1}$ $K^{-1}$ $s^{-1}$.

$C_{l,m} = 3R/2$ para este gas monoatómico, y la Ecuación (16.12) da

$$k = \frac{5}{16}\left(\frac{3}{2}+\frac{9}{4}\right)\frac{(8{,}314 \text{ J/mol-K})}{(6{,}02\times10^{23}/\text{mol})(2{,}2\times10^{-10} \text{ m})^2}\left[\frac{(8{,}314 \text{ J/mol-K})(273 \text{ K})}{\pi(0{,}00400 \text{ kg/mol})}\right]^{1/2}$$

$k = 0{,}00142$ J/K-cm-s. A 100°C, $k = 0{,}166$ J/K-m-s.

**16.4** Utilice los datos de (16.26) y del Apéndice para calcular la conductividad térmica de $CH_4$ a 25°C y 1 atm. El valor experimental es $34 \times 10^{-5}$ J $cm^{-1}$ $K^{-1}$ $s^{-1}$.

$C_{l,m} + 9R/4 = C_{P,m} - R + 9R/4 = C_{P,m} + 5R/4 = (35{,}309 \text{ J/mol-K}) + (5/4)(8{,}3145 \text{ J/mol-K}) =$ 45,7 J/mol-K. Entonces $k = (5/16)(45{,}7 \text{ J/mol-K})[(8{,}314 \text{ J/mol-K})(298 \text{ K})/\pi(0{,}0160 \text{ kg/mol})]^{1/2}/[(6{,}02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(4{,}1 \times 10^{-10} \text{ m})^2] = 0{,}031$ J/K-s-m $= 31 \times 10^{-5}$ J $K^{-1}$ $s^{-1}$ $cm^{-1}$, donde se utilizó (16.12).

**16.5** Bridgman dedujo la siguiente ecuación de la teoría cinética para la conductividad térmica de un líquido (véase *Bird, Stewart*, y *Lightfoot*, pág. 260, para la deducción):

$$k = \frac{3R}{N_{Av}^{1/3} V_m^{2/3}} \left( \frac{C_{p,m}}{C_{v,m} \rho \kappa} \right)^{1/2}$$

donde $R$ es la constante de los gases y $\rho$, $\kappa$ y $V_m$ son la densidad, la compresibilidad isotérmica y el volumen molar del líquido, respectivamente. Esta ecuación funciona sorprendentemente bien, especialmente si se sustituye el factor 3 por 2,8. Éste es el famoso principio científico del factor de ajuste. Utilice esta ecuación cambiando el 3 por 2,8 para estimar la conductividad térmica del agua a 30 °C y 1 atm; Use los datos presentes y precedentes de la Ecuación (4.54). El valor experimental es 6,13 mJ $cm^{-1}$ $K^{-1}$ $s^{-1}$.

$\rho = M/V_m = (18{,}015 \text{ g/mol})/(18{,}1 \text{ cm}^3\text{/mol}) = 0{,}995 \text{ g/cm}^3 = 995 \text{ kg/m}^3$ y $k =$ $2{,}8(8{,}314 \text{ J/mol-K})[17{,}99/(17{,}72)(995 \text{ kg/m}^3)(4{,}46 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{/N})]^{1/2}/[(6{,}022 \times$ $10^{23} \text{ mol}^{-1})^{1/3}(18{,}1 \text{ cm}^3\text{/mol})^{2/3}] = 6{,}05 \times 10^{-5}$ J $K^{-1}$ $cm^{-2}$ m $s^{-1} = 6{,}05$ mJ $K^{-1}$ $cm^{-1}$ $s^{-1}$.

## Sección 16.3 Viscosidad

**16.6** ¿Verdadero o falso? (*a*) Para un flujo laminar de un líquido en un tubo cilíndrico, el caudal es el mismo en todos los puntos de un plano perpendicular al eje del tubo. (*b*) Para un flujo laminar de un líquido en un tubo cilíndrico, el caudal es máximo en el centro del tubo. (*c*) La viscosidad de los líquidos normalmente disminuye cuando la temperatura aumenta, mientras que la viscosidad de los gases normalmente aumenta. (*d*) La ley de Newton de la viscosidad no es aplicable a caudales muy altos.

**(a)** F. **(b)** V. **(c)** V. **(d)** V.

**16.7** El *número de Reynolds Re* se define como $Re \equiv \rho \langle v_y \rangle d/\eta$, donde $\rho$ y $\eta$ son la densidad y la viscosidad de un fluido que fluye con una velocidad media $\langle v_y \rangle$ a lo largo de un tubo de diámetro $d$. (El símbolo de dos letras *Re* representa una única cantidad física). La experiencia muestra que cuando $Re < 2000$, el flujo es laminar. Calcule el valor máximo de $\langle v_y \rangle$ que permita un flujo laminar a 25 °C, para agua que circule por un tubo de 1,00 cm de diámetro ($\eta = 0{,}89$ cP).

La $\langle v_y \rangle$ máxima para el flujo laminar hace $Re = 2000$, así que $\langle v_y \rangle_{max} =$ $2000\eta/\rho d = 2000(0{,}0089 \text{ din s cm}^{-2})/(1{,}00 \text{ g/cm}^3)(1{,}00 \text{ cm}) = 18$ cm/s.

**16.8** (*a*) En 120 s se descargan 148 $cm^3$ de un líquido que fluye a través de un tubo cilíndrico de 0,200 cm de diámetro interior y 24,0 cm de longitud, para una caída de presión entre los extremos del tubo de 32,0 torr. La densidad del líquido es 1,35 g/$cm^3$. Calcule la viscosidad del líquido. (*b*) Calcule el número de Reynolds (Problema 16.7) y compruebe que el flujo es laminar. (*Sugerencia*: Demuestre que $\langle v_y \rangle = V/A\,t$, donde $V/t$ es el caudal y A es la sección transversal).

**(a)** (32/760) atm (8,314 × $10^7$ ergios)/(82,06 $cm^3$ atm) = 4,26 × $10^4$ din/$cm^2$. La Ecuación (16.17) da $\eta = (\pi r^4/8lV)(|\Delta P|/|\Delta y|)t = [\pi(0{,}100 \text{ cm})^4/8(148 \text{ cm}^3)][(4{,}26 \times 10^4 \text{ din/cm}^2)/(24{,}0 \text{ cm})](120 \text{ s}) =$ 0,0566 din $cm^{-2}$ s = 5,66 cP.

**(b)** En un tiempo $t$, un volumen $V = \pi r^2 \langle d \rangle$ fluye a través de un tubo con una sección transversal $\pi r^2$, donde $\langle d \rangle$ es la distancia media recorrida por el fluido. Tenemos $\langle d \rangle = \langle v_y \rangle t$ y $\langle v_y \rangle = \langle d \rangle/t =$ $(V/\pi r^2)/t = V/\pi r^2 t = (r^2/8\eta)|\Delta P|/|\Delta y|$, donde se utilizó la Ecuación (16.17). Así que $\langle v_y \rangle =$

$[(0{,}100\ \text{cm})^2/8(0{,}0566\ \text{din cm}^{-2}\ \text{s})](4{,}26_0 \times 10^4\ \text{din/cm}^2)/(24{,}0\ \text{cm}) = 39{,}3\ \text{cm/s}$.
Entonces $Re = \rho\ \langle v_y \rangle\ d/\eta = (1{,}35\ \text{g/cm}^3)(39{,}3\ \text{cm/s})(0{,}200\ \text{cm})/(0{,}0566\ \text{din cm}^{-2}\ \text{s}) =$
$187 < 2000$, por lo que el flujo es laminar.

**16.9** La viscosidad y densidad de la sangre humana a la temperatura del cuerpo son 4 cP y 1,0 g/cm³. El caudal de la sangre desde el corazón a través de la aorta es de 5 L/min en un cuerpo humano en reposo. La aorta tiene un diámetro de típicamente 2,5 cm. Para este caudal: (*a*) calcule el gradiente de presión a lo largo de la aorta; (*b*) calcule el caudal medio (véase el Problema 16.8*b*); (*c*) calcule el número de Reynolds (Problema 16.7) y decida si el flujo es laminar o turbulento. Repita (*c*) para un caudal de 30 L/min, que corresponde al caudal máximo cuando hay actividad física.

**(a)** Partiendo de (16.17), $(P_2 - P_1)/(y_2 - y_1) = -(8\eta/\pi r^4)(V/t) = -8[(0{,}04\ \text{din s cm}^{-2})/\pi(1{,}2_5\ \text{cm})^4]$
$(5000\ \text{cm}^3)/(60\ \text{s}) = -3._5\ \text{din/cm}^3 = -35\ \text{Pa/m}$.

**(b)** $\langle v_y \rangle = V/A\ t = (5000\ \text{cm}^3)/\pi(1{,}2_5\ \text{cm})^2(60\ \text{s}) = 17\ \text{cm/s}$.

**(c)** $Re = \rho\ \langle v_y \rangle\ d/\eta = (1{,}0\ \text{g/cm}^3)(17\ \text{cm/s})(2{,}5\ \text{cm})/(0{,}04\ \text{din s/cm}^2) = 1100 < 2000$, así que el flujo es laminar y se justifica el uso de la Ecuación (16.17). Para un caudal de flujo de 30 L/min, $\langle v_y \rangle$ y $Re$ se multiplican por 6 y $Re = 6400 > 2000$, por lo que el flujo aórtico es turbulento durante una actividad física alta.

**16.10** La viscosidad del $O_2$ a 0 °C y presiones del orden de magnitud de 1 atm es de $1{,}92 \times 10^{-4}$ P. Calcule el caudal (en g/s) del $O_2$ a 0 °C a través de un tubo de 0,420 mm de diámetro interior y 220 cm de longitud, cuando las presiones en la entrada y en la salida son de 1,20 y 1,00 atm, respectivamente.

$P_1^2 - P_2^2 = (1{,}44 - 1{,}00)\ \text{atm}^2 = (0{,}44\ \text{atm}^2)(8{,}314\ \text{J})^2/(82{,}06 \times 10^{-3}\ \text{m}^3\ \text{atm})^2 = 4{,}52 \times 10^9\ \text{N}^2/\text{m}^4$.
La Ecuación (16.18) da $dn/dt = \pi(0{,}000210\ \text{m})^4(4{,}52 \times 10^9\ \text{N}^2/\text{m}^4)/[16(0{,}0000192\ \text{N s/m}^2)$
$(8{,}314\ \text{J/mol-K})(273\ \text{K})(2{,}20\ \text{m})] = 0{,}000018\ \text{mol/s}$, que son 0,00058 g/s.

**16.11** Cuando se colocan 10,0 mL de agua a 70 °C en un viscosímetro de Ostwald, transcurren 136,5 s hasta que el nivel del líquido sube desde la primera marca a la segunda. Este tiempo es de 67,3 s para 10,0 mL de hexano a 20 °C en el mismo viscosímetro. Calcule la viscosidad del hexano a 20 °C y 1 atm. Los datos a 20 °C y 1 atm son: $\eta_{H_2O} = 1{,}002$ cP, $\rho_{H_2O} = 0{,}998\ \text{g/cm}^3$, $\rho_{C_6H_{14}} = 0{,}659\ \text{g/cm}^3$.

$$\eta_{C_6H_{14}} = \eta_{H_2O}(\rho_{C_6H_{14}} t_{C_6H_{14}}/\rho_{H_2O} t_{H_2O}) = (1{,}002\ \text{cP})(0{,}659\ \text{g/cm}^3)(67{,}3\ \text{s})/(0{,}998\ \text{g/cm}^3)(136{,}5\ \text{s}) = 0{,}326\ \text{cP}$$

**16.12** Deduzca la ley de Poiseuille del modo siguiente: (*a*) considere una porción sólida cilíndrica C de fluido de longitud $dy$, radio $s$ y eje coincidente con el eje del tubo (Figura 16.9). Sean $P$ y $P + dP$ las presiones en los extremos izquierdo y derecho de C, respectivamente. ($dP$ es negativo). Como se indicó en la Sección 16.3, cada capa cilíndrica infinitesimalmente delgada de fluido dentro de C fluye a velocidad constante $v_y$ por tanto, sin aceleración. Por consiguiente, la fuerza total sobre C es cero. La fuerza sobre C es la suma de las fuerzas de presión del fluido en cada extremo de C y la fuerza de viscosidad en la superficie curva externa de C, debida al movimiento más lento del fluido justamente fuera de C. El área de la superficie curva de C es igual a su circunferencia $2\pi s$ por su longitud $dy$. Iguale la fuerza total sobre C a cero para demostrar que

$$dv_y/ds = (s/2\eta)(dP/dy)$$

Integre esta ecuación y use la condición de no-deslizamiento $\upsilon_y = 0$ a $s = r$ para demostrar que

$$v_y = (1/4\eta)(r^2 - s^2)(-dP/dy)$$

(*b*) Considere una capa fina de fluido entre cilindros de radio $s$ y $s + ds$. Todo el fluido contenido en esta capa se desplaza con velocidad $\upsilon_y$. Demuestre que el volumen de fluido de la capa que pasa una posición dada en el tiempo $dt$ es $2\pi s\, \upsilon_y\, ds\, dt$. Para obtener el volumen total $dV$ que fluye a través de una sección del tubo en el tiempo $dt$, integre esta expresión sobre todas las capas desde $s = 0$ a $s = r$, usando el resultado de (*a*) para $\upsilon_y$, y $dm = \rho\, dV$ para demostrar que el caudal másico a través del tubo es

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\pi r^4 \rho}{8\eta}\left(-\frac{dP}{dy}\right) \tag{16.91}$$

Por conservación de la materia, $dm/dt$ es constante a lo largo del tubo. Para un líquido, $\rho$ puede considerarse esencialmente constante a lo largo del tubo. Separe las variables $P$ e $y$ de (16.91), integre desde un extremo a otro del tubo y use $dm = \rho\, dV$ para obtener la ley de Poiseuille (16.17). (*c*) Para un gas, $\rho$ no es constante a lo largo del tubo, puesto que $P$ varía a lo largo del mismo. Sustituya $\rho = PM/RT$ en (16.91), separe $P$ e $y$ e integre para obtener (16.18) (Véase también el Problema 16.13).

**(a)** Las presiones de los extremos derecho e izquierdo de $C$ ejercen unas fuerzas $P\pi s^2$ y $-(P + dP)\pi s^2$, respectivamente, sobre $C$. La fuerza viscosa sobre $C$ viene dada por (16.13), como $\eta A(d\upsilon_y/ds) = \eta(2\pi s\, dy)(d\upsilon_y/ds)$. Por eso $-(P + dP)\pi s^2 + P\pi s^2 + \eta(2\pi s\, dy)(d\upsilon_y/ds) = 0$ y $d\upsilon_y/ds = (s/2\eta)(dP/dy)$. La integral da $\upsilon_y = (s^2/4\eta)(dP/dy) + c$, donde $c$ es una constante. Utilizando $\upsilon_y = 0$ a $s = r$ da $c = -(r^2/4\eta)(dP/dy)$. Por lo tanto $\upsilon_y = (1/4\eta)(r^2 - s^2)(-dP/dy)$.

**(b)** El volumen del fluido de la capa que pasa una posición dada en el tiempo $dt$ es igual al volumen de una capa cilíndrica con una longitud $v_y(s)\, dt$ y radios interno y externo $s$ y $s + ds$; este volumen es $\pi(s + ds)^2 v_y(s)\, dt - \pi s^2 \upsilon_y(s)\, dt = 2\pi s \upsilon_y(s)\, ds\, dt$, ya que $(ds)^2$ es despreciable si se compara con $ds$. La integral extendida sobre todas las capas desde $s = 0$ hasta $r$ da $dV = [\int_0^r 2\pi s \upsilon_y(s)\, ds]\, dt$. Sustituyendo $dV = dm/\rho$ y $v_y = (1/4\eta)(r^2 - s^2)(-dP/dy)$ da $dm/dt = (\pi\rho/2\eta)(-dP/dy)\int_0^r (r^2 s - s^3)\, ds = (\pi r^4 \rho/8\eta)(-dP/dy)$. Separando $P$ e $y$, e integrando desde un extremo a otro, tenemos $-\int_{P_1}^{P_2} dP = (dm/dt)(8\eta/\pi r^4\rho)\int_{y_1}^{y_2} dy$, que se convierte en $dm/dt = (\pi r^4 \rho/8\eta)(P_1 - P_2)/(y_2 - y_1)$. Tenemos $dm/dt = d(\rho V)/dt = \rho\, dV/dt = \rho V/t$, ya que el caudal de flujo de masa es constante en el tiempo. Por lo tanto se obtiene (16.17).

**(c)** Sustituyendo $\rho = PM/RT$ en (16.91), separando $P$ e $y$, e integrando da $(RT/M)(dm/dt)(8\eta/\pi r^4)\int_{y_1}^{y_2} dy = -\int_{P_1}^{P_2} P\, dP = \frac{1}{2}(P_1^2 - P_2^2)$; utilizando $(RT/M)(dm/dt) = RT\, d(m/M)/dt = RT\, dn/dt$ da (16.18).

**16.13** Para la deducción de la ley de Poiseuille (16.17) hemos supuesto que $\upsilon_y$ dependía sólo de $s$. Se podría preguntar si $\upsilon_y$ depende también de la distancia $y$ a lo largo del tubo cilíndrico. Considere una capa fina de fluido entre cilindros de radio $s$ y $s + ds$. Demuestre que la masa de fluido de la capa que pasa una posición dada en el tiempo $dt$ es $dm = \rho\, \upsilon_y\, dA\, dt$, donde $dA$ es el área de la sección transversal de la capa. Por conservación de materia, $dm/dt$ es constante a lo largo de todo el tubo. Para un líquido, $\rho$ puede considerarse aproximadamente independiente de $P$, así que $\upsilon_y$ es esencialmente constante a lo largo del tubo. Para un gas, $\rho$ cambia fuertemente con $P$. Por lo tanto, para el flujo de un gas, $\upsilon_y$ sí que depende de $s$. En la deducción de (16.18) en el Problema 16.12, suponíamos que el fluido pasaba por el tubo a velocidad constante (sin aceleración). Esta suposición es falsa para un gas, así que la Ecuación (16.18) es una aproximación, válida cuando la diferencia entre $P_1$ y $P_2$ es razonablemente pequeña.

En el tiempo $dt$, la masa de la capa fina de fluido recorre una distancia $v_y\,dt$ en la dirección $y$. El volumen $dV$ de la masa de esta fina capa que pasa por una posición fija en el tiempo $dt$ es igual a la longitud $v_y\,dt$ por la sección transversal de la capa $dA$; $dV = v_y\,dt\,dA$. (El volumen de la capa es la diferencia entre los volúmenes de los cilindros de los radios $s + ds$ y $s$, y el volumen de un cilindro es igual a su longitud por su sección transversal. Por lo tanto, el volumen de la capa es igual a la longitud de la capa por la sección transversal de la misma). Tenemos $\rho = dm/dV$, donde $dm$ es la masa de la capa fina que pasa por una posición dada en el tiempo $dt$, así que $dm = \rho\,dV = \rho v_y\,dt\,dA$.

**16.14** Calcule la velocidad final de caída de una bola de acero de 1,00 mm de diámetro y 7,8 g/cm$^3$ de densidad, en agua a 25°C. Repita el cálculo para la glicerina (densidad 1,25 g/cm$^3$). Use los datos que siguen a (16.14).

La Ecuación (16.22) da $v = 2[(7{,}8 - 1{,}0)\text{ g cm}^{-3}](980{,}7\text{ cm/s}^2)(0{,}050\text{ cm})^2/9(0{,}0089\text{ din s cm}^{-2}) = 420$ cm/s. Para la glicerina, $v = 2(7{,}8 - 1{,}25)\,10^{-3}\text{ kg}(10^{-2}\text{ m})^{-3}(9{,}807\text{ m/s}^2)(0{,}00050\text{ m})^2/9(0{,}954\text{ N s m}^{-2}) = 0{,}0037$ m/s = 0,37 cm/s.

**16.15** Algunas viscosidades de $CO_2(g)$ a 1 atm son 139, 330 y 436 μP (micropoises) a 0°C, 490°C y 850°C, respectivamente. Calcule el diámetro de esfera rígida aparente del $CO_2$ para cada una de estas temperaturas.

Partiendo de (16.25), $d^2 = 5(MRT)^{1/2}/16\pi^{1/2}N_A\eta = 0{,}1763(0{,}04401\text{ kg/mol})^{1/2}(8{,}314\text{ J/mol-K})^{1/2}T^{1/2}/(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})\eta = 1{,}77 \times 10^{-25}\text{ m}^2\,(T/\text{K})^{1/2}/[\eta/(\text{kg m}^{-1}\text{ s}^{-1})] = 1{,}77 \times 10^{-24}\text{ m}^2\,(T/\text{K})^{1/2}/(\eta/\text{P})$, donde P representapoise. At 0°C, $d^2 = 1{,}77 \times 10^{-24}\text{ m}^2\,(273)^{1/2}/(139 \times 10^{-6})$ y $d = 4{,}59 \times 10^{-10}$ m = 4,59 Å. Para 490°C, $d$ = 3,85 Å; a 850°C, $d$ = 3,69 Å.

**16.16** La viscosidad del $H_2$ a 0°C y 1 atm es $8{,}53 \times 10^{-5}$ P. Encuentre la viscosidad del $D_2$ a 0°C y 1 atm.

Los diámetros de $H_2$ y $D_2$ son los mismos y (16.25) muestra que $\eta$ es proporcional a $M^{1/2}$. Por lo tanto $\eta_{D_2}/\eta_{H_2} = (M_{D_2}/M_{H_2})^{1/2}$ y $\eta_{D_2} = (4.03/2{,}02)^{1/2}(8{,}53 \times 10^{-5}\text{ P}) = 1{,}20 \times 10^{-4}$ P.

**16.17** (*a*) Encuentre $M_n$ y $M_w$ de una muestra de polímero constituida por una mezcla equimolecular de dos especies cuyos pesos moleculares son $2{,}0 \times 10^5$ y $6{,}0 \times 10^5$, respectivamente. (*b*) Halle $M_n$ y $M_w$ de una muestra de polímeros formada por una mezcla de dos especies, a pesos iguales, cuyos pesos moleculares son $2{,}0 \times 10^5$ y $6{,}0 \times 10^5$.

**(a)** $M_n = \sum_i x_i M_i = 0{,}5(200\text{ kg/mol}) + 0{,}5(600\text{ kg/mol}) = 400$ kg/mol. $M_w = (\sum_i x_i M_i^2)/(\sum_i x_i M_i) = [0{,}5(200\text{ kg/mol})^2 + 0{,}5(600\text{ kg/mol})^2]/(400\text{ kg/mol}) = 500$ kg/mol.

**(b)** Tomemos 600 kg de cada especie. Tenemos entonces 3,0 mol de especies con un peso molecular de 200000 y 1,0 moles de especies con un peso molecular de 600000. Por lo tanto $M_n = \sum_i x_i M_i = 0{,}75(200\text{ kg/mol}) + 0{,}25(600\text{ kg/mol}) = 300$ kg/mol. $M_w = [0{,}75(200\text{ kg/mol})^2 + 0{,}25(600\text{ kg/mol})^2]/(300\text{ kg/mol}) = 400$ kg/mol.

**16.18** Se midieron las siguientes viscosidades relativas para disoluciones de poliestireno en benceno a 25 C en función de la concentración en masa $\rho_B$ del poliestireno:

| $\rho_B$ (g/dm$^3$) | 1,000 | 3,000 | 4,500 | 6,00 |
|---|---|---|---|---|
| $\eta_r$ | 1,157 | 1,536 | 1,873 | 2,26 |

Para poliestireno en benceno a 25°C, las constantes en (16.28) son $K = 0{,}034$ cm³/g y $a = 0{,}65$. Calcule el peso molecular promedio de viscosidad de la muestra de poliestireno.

Representamos $(\eta_r - 1)/\rho_B$ frente a $\rho_B$. Los puntos se ajustan perfectamente en una línea recta, y la extrapolación a $\rho_B = 0$ da $[\eta] = \lim_{\rho_B \to 0}(\eta_r - 1)/\rho_B = 0{,}147$ dm³/g = 147 cm³/g. Entonces 147 cm³/g = (0,034 cm³/g)$(M_B/M^\circ)^{0.65}$ y $M_B = 390000$ g/mol. $M_{v,B} = 390000$.

## Sección 16.4 Difusión y sedimentación

**16.19** ¿Verdadero o falso? (*a*) El origen de la difusión es una diferencia de presión. (*b*) No hay difusión en sólidos. (*c*) Para una presión de 1 atm, los coeficientes de difusión son mucho mayores para gases que para líquidos. (*d*) La raíz cuadrática media del desplazamiento neto de moléculas en difusión es proporcional al tiempo de difusión. (*e*) $\langle \Delta x \rangle$ es cero para una muestra de moléculas en difusión sin efecto de pared. (*f*) $\langle (\Delta x)^2 \rangle$ es cero para una muestra de moléculas en difusión sin efecto de pared.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** F. **(e)** V. **(f)** F.

**16.20** (*a*) En la difusión de Sb en Ag a 20°C, ¿cuántos años serán necesarios para que $(\Delta x)_{rem}$ alcance 1 cm? Véase la expresión para $D$ en la Sección 16.4. (*b*) Repita (*a*) para la difusión de Al en Cu a 20°C.

**(a)** $(\Delta x)_{rem} = (2Dt)^{1/2}$, así que $t = (\Delta x)^2_{rem}/2D = (1\text{ cm}^2)/2(10^{-21}\text{ cm}^2/\text{s}) = 5 \times 10^{20}$ s $= 2 \times 10^{13}$ año.

**(b)** $t = (1\text{ cm}^2)/2(10^{-36}\text{ cm}^2/\text{s}) = 5 \times 10^{35}$ s $= 2 \times 10^{28}$ años.

**16.21** Calcule $(\Delta x)_{rem}$ para una molécula de sacarosa en una disolución acuosa diluida a 25°C después de: (*a*) 1 min; (*b*) 1 h; (*c*) 1 día (véase la expresión de $D$ en la Sección 16.4).

**(a)** $(\Delta x)_{rem} = (2Dt)^{1/2} = [2(0.52 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s})(60\text{ s})]^{1/2} = 0{,}025$ cm.

**(b)** $t = 3600$ s y $(\Delta x)_{rem} = 0{,}19$ cm.

**(c)** $t = 86400$ s y $(\Delta x)_{rem} = 0{,}95$ cm.

**16.22** Demuestre que $r_{rem} = (6Dt)^{1/2}$, siendo $r$ la distancia que recorre una molécula en difusión en el tiempo $t$.

Consideremos una partícula en el origen para $t = 0$ y en el punto $(x, y, z)$ para un tiempo $t$.
Entonces $\langle r^2 \rangle = \langle x^2 + y^2 + z^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle$.
Por simetría, $\langle x^2 \rangle = \langle y^2 \rangle = \langle z^2 \rangle$, así que $\langle r^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle = 3(2Dt) = 6Dt$ y $r_{rem} = \langle r^2 \rangle^{1/2} = (6Dt)^{1/2}$.

**16.23** Las observaciones de Perrin sobre partículas esféricas de gutagamba (una gomorresina de árboles originarios de Camboya) con un radio medio de $2{,}1 \times 10^{-5}$ cm, suspendidas en agua a una temperatura de 17°C (para la que $\eta = 0{,}011$ P), dieron para $10^4\,(\Delta x)_{rem}$ valores de 7,1, 10,6 y 11,3 cm, para intervalos de tiempo de 30, 60 y 90 s, respectivamente. Calcule los valores del número de Avogadro que se obtienen a partir de estos datos.

A partir de (16.35), $k = 3[(\Delta x)_{rem}]^2 \pi \eta r/tT$. Para $t = 30$ s, $k = 3(7{,}1 \times 10^{-4}\text{ cm})^2 \pi \times (0{,}011\text{ din-s/cm}^2)$ $(2{,}1 \times 10^{-5}\text{ cm})/(30\text{ s})(290\text{ K}) = 1{,}26 \times 10^{-16}$ erg/K.
Entonces $N_A = R/k = (8{,}314 \times 10^7\text{ ergs/mol-K})/(1{,}26 \times 10^{-16}\text{ erg/K}) = 6{,}6 \times 10^{23}$/mol.
Para $t = 60$ s, tenemos $k = 1{,}41 \times 10^{-16}$ erg/K y $N_A = 5{,}9 \times 10^{23}$ mol$^{-1}$.
Para 90 s, $k = 1{,}07 \times 10^{-16}$ erg/K y $N_A = 7{,}8 \times 10^{23}$ mol$^{-1}$.

**16.24** Suponga que en observaciones de partículas sometidas a movimiento browniano, realizadas a intervalos de tiempo iguales, se encuentran los siguientes valores de $\Delta x$ (en μm): –5,3; +3,4; –1,9; –0,4; +0,5; +3,1; –0,2; +3,5; +1,4; +0,3; –1,0; +2,6. Calcule $\langle \Delta x \rangle$ y $(\Delta x)_{rcm}$.

$\langle \Delta x \rangle = \frac{1}{12}(-5,3 + 3,4 - 1,9 - 0,4 + 0,5 + 3,1 - 0,2 - 3,5 + 1,4 + 0,3 - 1,0 + 2,6)\ \mu m = -0,08\ \mu m$.

$\langle (\Delta x)^2 \rangle = (1/12)[(-5,3)^2 + (3,4)^2 + \cdots]\ \mu m^2 = 6,28\ \mu m^2$. $(\Delta x)_{rcm} = 2,5\ \mu m$.

**16.25** Utilice (16.26) para calcular $D_{jj}$ para el $O_2$ a 0°C y (*a*) 1,00 atm; (*b*) 10.0 atm. El valor experimental a 0°C y 1 atm es 0,19 $cm^2/s$.

**(a)** La Ecuación (16.42) y $N/V = PN_A/RT$ dan $D_{jj} = (3/8\pi^{1/2})[(8,314\ J/mol\text{-}K)(273\ K)/(0,0320\ kg/mol)]^{1/2} \times (3,6 \times 10^{-10}\ m)^{-2}[82,06\ (10^{-2}\ m)^3\text{-}atm/mol\text{-}K](273\ K)/(1,00\ atm)(6,02 \times 10^{23}\ mol^{-1}) = 0,000016\ m^2/s = 0,16\ cm^2/s$.

**(b)** Como $D_{jj}$ es proporcional a $1/P$, tenemos $D_{jj} = 0,016\ cm^2/s$.

**16.26** (*a*) Para deducir una ecuación teórica para el coeficiente de auto–difusión $D_{jj}$, suponga que el volumen del líquido puede ser dividido en células cúbicas, donde cada célula tenga una longitud de arista de $2r_j$, y contenga una molécula esférica $j$ de radio $r_j$. Demuestre que $r_j = \frac{1}{2}(V_{m,j}/N_A)^{1/3}$, siendo $V_{m,j}$ el volumen molar del líquido $j$, de manera que (16.38) se transforma en $D_{jj} \approx (kT/2\pi\eta_j)(N_A/V_{m,j})^{1/3}$, una ecuación deducida por Li y Chang. Esta ecuación da valores de $D_{jj}$ con errores de típicamente 10%. (*b*) Estime $D_{jj}$ para agua a 25°C y 1 atm ($\eta = 0,89$ cP), y compare con el valor experimental de $2,4 \times 10^{-5}\ cm^2/s$.

**(a)** El volumen de cada célula es $8r_j^3$, y el volumen molar es $V_{m,j} = 8r_j^3 N_A$. Por lo tanto, $r_j = \frac{1}{2}(V_{m,j}/N_A)^{1/3}$.

**(b)** $D_{jj} \approx [(6,02 \times 10^{23}/mol)/(18,1\ cm^3/mol)]^{1/3}(1,38 \times 10^{-16}\ erg/K)(298\ K)/2\pi(0,00890\ din\text{-}s/cm^2) = 2,4 \times 10^{-5}\ cm^2/s$.

**16.27** Calcule $D_{iB}^{\infty}$ para el $N_2$ en agua a 25°C y 1 atm; utilice los datos de la Sección 16.3. El valor experimental es $1,6 \times 10^{-5}\ cm^2/s$.

Las moléculas $N_2$ y $H_2O$ no son muy diferentes en tamaño, así que la Ecuación (16.38) es apropiada. Tenemos $D_{iB}^{\infty} \approx (1,38 \times 10^{-16}\ erg/K)(298\ K)/4\pi(0,0089\ din\text{-}s/cm^2)(1,8_5 \times 10^{-8}\ cm) = 2,0 \times 10^{-5}\ cm^2/s$.

**16.28** (*a*) Compruebe que la teoría rigurosa predice para moléculas de gas consideradas como esferas rígidas $D_{jj} = 6\eta/5\rho$. (*b*) Para Ne a 0°C y 1 atm, $\eta = 2,97 \times 10^{-4}$ P. Prediga $D_{jj}$ a 0°C y 1,00 atm. El valor experimental es 0,44 $cm^2/s$.

**(a)** La Ecuaciones (16.25) y (16.42) dan $6\eta/5\rho = (6\pi/32)\langle v \rangle \lambda = (3\pi/16)\langle v \rangle \lambda = D_{jj}$.

**(b)** $D_{jj} = 6\eta RT/5PM = 6(0,000297\ din\text{-}s/cm^2)(82,06\ cm^3\text{-}atm/mol\text{-}K) \times (273,1\ K)/5(1,00\ atm)(20,18\ g/mol) = 0,40\ cm^2/s$.

**16.29** Calcule $D_{iB}$ para la hemoglobina en agua a 25°C ($\eta = 0,89$ cP), siendo $V_m = 48000\ cm^3/mol$ para la hemoglobina. Suponga que las moléculas son esféricas y estime el volumen de una molécula como $V_m/N_A$. El valor experimental es $7 \times 10^{-7}\ cm^2/s$.

Ya que una molécula de hemoglobina es mucho mayor que una molécula de agua, utilizamos la Ecuación (16.37). Tenemos $V_m/N_A = 4\pi r_i^3/3$ y $r_i = (3V_m/4N_A\pi)^{1/3} = [3(48000\ \text{cm}^3/\text{mol})/4(6{,}02 \times 10^{23}/\text{mol})\pi]^{1/3} = 2{,}67 \times 10^{-7}$ cm.
Entonces $D'_{iB} \approx (1{,}38 \times 10^{-16}\ \text{erg/K})(298\ \text{K})/6\pi(0{,}0089\ \text{din-s/cm}^2)(2{,}67 \times 10^{-7}\ \text{cm}) = 9{,}2 \times 10^{-7}\ \text{cm}^2/\text{s}$.

**16.30** (*a*) Verifique que la Ecuación (16.33) puede ser escrita como $xF_x(t) - \frac{1}{2}fd(x^2)/dt = \frac{1}{2}md^2(x^2)/dt^2 - m(dx/dt)^2$. (*b*) Tome el valor medio de la ecuación de (*a*) para muchas partículas coloidales, advirtiendo que $\langle xF_x\rangle = 0$, porque $F_x$ y $x$ varían independientemente una de otra y cada una tiene igual probabilidad de ser positiva o negativa. Demuestre que $\langle m(dx/dt)^2\rangle = 2\langle\varepsilon_x\rangle = kT$, donde $\langle\varepsilon_x\rangle$ es la energía cinética media de las partículas en la dirección $x$, y donde se supone que $\langle\varepsilon\rangle = \frac{3}{2}\ kT$. (*c*) Demuestre que $m\ ds/dt + fs = 2kT$, donde $s \equiv d\langle x^2\rangle/dt$. (*d*) Demuestre que la Ecuación (*c*) integrada da $2kT - fs = e^{-ft/m}e^{ft/m}$, donde $e$ es una constante de integración. La exponencial $e^{-ft/m}$ es prácticamente cero para un tiempo finito (véase la parte *e*), por tanto, $s = d\langle x^2\rangle/dt = 2kT/f$. Demuestre que integrando esta ecuación se obtiene (16.34) con la condición de $x = 0$ a $t = 0$. (*e*) En (*d*), se hace $e^{ft/m}$ igual a 0. Calcule $e^{-ft/m}$ para t = 1 s correspondiente a una partícula coloidal esférica de radio $10^{-5}$ cm y densidad 3 g/cm$^3$ con movimiento browniano en agua a temperatura ambiente ($\eta$ = 0,01 P).

**(a)** Sea $z = x^2$. Entonces $d(x^2)/dt = dz/dt = (dz/dx)(dx/dt) = 2x(dx/dt)$. También, $d^2(x^2)/dt^2 = (d/dt)[d(x^2)/dt] = (d/dt)[2x(dx/dt)] = 2(dx/dt)^2 + 2x(d^2x/dt^2)$. Sustituyendo estas dos ecuaciones en la ecuación dada en el problema lo transforma en la Ecuación (16.33).

**(b)** Tomando el valor medio, obtenemos $0 - \frac{1}{2}f\langle d(x^2)/dt\rangle = \frac{1}{2}m\langle d^2(x^2)/dt^2\rangle - \langle m(dx/dt)^2\rangle$. Tenemos $\varepsilon_x = \frac{1}{2}m\upsilon_x^2 = \frac{1}{2}m(dx/dt)^2$, así que $2\langle\varepsilon_x\rangle = \langle m(dx/dt)^2\rangle$. También, $\varepsilon = \varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z$ y $\langle\varepsilon\rangle = \langle\varepsilon_x\rangle + \langle\varepsilon_y\rangle + \langle\varepsilon_z\rangle$. Por simetría, $\langle\varepsilon_x\rangle = \langle\varepsilon_y\rangle = \langle\varepsilon_z\rangle$; entonces $\langle\varepsilon_x\rangle = \langle\varepsilon\rangle/3 = (3/2)kT/3 = \frac{1}{2}kT$. Así que $\langle m(dx/dt)^2\rangle = 2\langle\varepsilon_x\rangle = kT$.

**(c)** Sustituyendo $\langle m(dx/dt)^2\rangle = kT$ en la primera ecuación, después de multiplicarla por dos, en la parte (b) da $-f\langle d(x^2)/dt\rangle = m\langle d^2(x^2)/dt^2\rangle - 2kT$. Sea $s = d\langle x^2\rangle/dt$. Ya que la derivada de una suma es la suma de las derivadas, tenemos $s = \langle d^2(x^2)/dt^2\rangle$ y $ds/dt = \langle d^2(x^2)/dt^2\rangle$. Entonces $-fs = m\ ds/dt - 2kT$ y $m\ ds/dt + fs = 2kT$.

**(d)** $ds/dt = (2kT - fs)/m$ y $m(2kT - fs)^{-1}\ ds = dt$. La integral da $-(m/f)\ln(2kT - fs) = t + c$ y $2kT - fs = e^{-ft/m}e^{-fc/m}$. Partiendo del apartado (e), $e^{-ft/m} \approx 0$, por lo tanto $s \equiv d\langle x^2\rangle/dT = 2kT/f$. La integral da $\langle x^2\rangle = 2kTt/f + b$. La constante de integración $b$ es 0 si consideramos $x = 0$ para $t = 0$ para cada partícula. Por lo tanto, $\langle x^2\rangle = (2kT/f)t$.

**(e)** $m = (3\ \text{g/cm}^3)[4\pi(10^{-5}\ \text{cm})^3/3] = 10^{-14}$ g y $f = 6\pi\eta r = 6\pi(0{,}01\ \text{din-s/cm}^2)(10^{-5}\ \text{cm}) = 2 \times 10^{-6}$ din-s/cm.
Entonces $e^{-ft/m} = \exp[-(2 \times 10^{-6}\ \text{din-s/cm})(1\ \text{s})/(10^{-14}\ \text{g})] = e^{-200000000} = 10^{-86000000}$.

**16.31** Considere la difusión, a $T$ y $P$ constantes, de las sustancias A y B en disolución, suponiendo que $\Delta V = 0$ en la mezcla de todas las disoluciones de A y B. Puesto que $\Delta_{\text{mez}}V = 0$, los volúmenes molares $\bar{V}_A$ y $\bar{V}_B$ son constantes. A partir de (9.14), la variación de volumen durante el tiempo $dt$, en un lado de un plano de la disolución a través del cual se produce la difusión es $dV = \bar{V}_A\ dn_A + \bar{V}_B\ dn_B$, donde $dn_A$ y $dn_B$ son los números de moles que atraviesan este plano en el tiempo $dt$. (*a*) Resuelva las ecuaciones de (16.30) para $dn_A$ y $dn_B$ y sustituya los resultados en $dV = 0$ para demostrar que $D_{AB}\bar{V}_A(dc_A/dx) + D_{BA}\bar{V}_B(dc_B/dx) = 0$. (*b*) Utilice (9.16) para demostrar que $c_A\bar{V}_A + c_B\bar{V}_B = 1$. Derive esta ecuación con respecto a $x$ y combine el resultado con el obtenido en (*a*) para demostrar que $D_{AB} = D_{BA}$.

**(a)** Sustituyendo $dn_A$ y $dn_B$ de (16.30) en $0 = dV = \bar{V}_A\ dn_A + \bar{V}_B\ dn_B$, da $0 = \bar{V}_A\,[-\mathcal{A}\ D_{AB}(dc_A/dx)\,dt] + \bar{V}_B\,[\mathcal{A}D_{BA}(dc_B/dx)\,dt]$ y $D_{AB}\,\bar{V}_A\,(dc_A/dx) + D_{BA}\,\bar{V}_B\,(dc_B/dx) = 0$.

**(b)** Dividiendo (9.16) por $V$ da $1 = c_A\bar{V}_A + c_B\bar{V}_B$. Como no hay cambio de volumen en la mezcla, $\bar{V}_A$ y $\bar{V}_B$ son independientes de las concentraciones y, por lo tanto, son independientes de la coordenada $x$. La diferenciación de la última ecuación con respecto a $x$ da $0 = \bar{V}_A\,(dc_A/dx) + \bar{V}_B\,(dc_B/dx)$. Si sustituimos $\bar{V}_A\,(dc_A/dx) = -\bar{V}_B\,(dc_B/dx)$ en el resultado de (a) da $D_{AB} = D_{BA}$.

**16.32** "Deduzca" la Ecuación de Einstein-Smoluchowski $(\Delta x)_{rem} = (2Dt)^{1/2}$ del modo siguiente. Considere tres planos I, M y D (a la izquierda, en el medio y a la derecha) perpendiculares al eje $x$ y separados una distancia $(\Delta x)_{rem}$ entre I y M y entre M y D, donde $(\Delta x)_{rem}$ corresponde al tiempo $t$. Sea el gradiente de concentración $dc/dx$ constante y sean $c_I$ y $c_D$ las concentraciones medias de la especie que se difunde en las zonas entre I y M y entre M y D, respectivamente. Todas las moléculas de la especie que se difunde entre I y M se encuentran a una distancia $(\Delta x)_{rem}$ de M y son, por tanto, capaces de cruzarla en el tiempo $t$. Sin embargo, la mitad de estas moléculas tienen un valor positivo de $\Delta x$ y la otra mitad negativo, por lo que únicamente la mitad de estas moléculas cruzan M en el tiempo $t$. Lo mismo puede decirse para las moléculas entre M y D. Demuestre que el caudal neto de la especie que se difunde hacia la derecha atravesando el plano M es

$$dn/dt = \Delta n/\Delta t = \tfrac{1}{2}(c_I - c_D)\,\mathcal{A}\,(\Delta x)_{rem}/t$$

donde $\mathcal{A}$ es el área de M. Demuestre que el gradiente de concentración en M es de $dc/dx = (c_D - c_I)/(\Delta x)_{rem}$. Sustituya estas dos expresiones en la ley de Fick (16.30) y obtenga $(\Delta x)_{rem} = (2Dt)^{1/2}$.

El número de moles de la especie que se difunde entre $L$ y $M$ es igual a $c_L V_L = c_L\,\mathcal{A}(\Delta x)_{rem}$, donde $V_L$ es el volumen entre $L$ y $M$. El número de moles que se mueven de izquierda a derecha en el plano $M$ en tiempo $t$ es, por lo tanto, $\frac{1}{2}c_L\,\mathcal{A}(\Delta x)_{rem}$. Igualmente, $\frac{1}{2}c_R\,\mathcal{A}\,(\Delta x)_{rem}$ moles se mueven de derecha a izquierda en el plano $M$ en tiempo $t$. Por lo tanto, el caudal neto de flujo de la especie que se difunde a través del plano $M$ es $dn/dt = \Delta n/\Delta t = \frac{1}{2}(c_L - c_R)\,\mathcal{A}\,(\Delta x)_{rem}/t$. Como $dc/dx$ es constante, la concentración media $c_L$ es igual a la concentración intermedia entre los planos $L$ y $M$. Asimismo, la concentración media $c_R$ entre $M$ y $R$ es igual a la concentración intermedia entre $M$ y $R$. La distancia desde el plano intermedio entre $L$ y $M$ hasta el plano intermedio entre $M$ y $R$ es $\frac{1}{2}(\Delta x)_{rem} + \frac{1}{2}(\Delta x)_{rem} = (\Delta x)_{rem}$; por lo tanto el gradiente de concentración es $dc/dx = \Delta c/\Delta x = (c_R - c_L)/(\Delta x)_{rem}$. Sustituyendo en (16.30) da $\frac{1}{2}\,(c_L - c_R)\,\mathcal{A}\,(\Delta x)_{rem}/t = -D\,\mathcal{A}\,(c_L - c_R)/(\Delta x)_{rem}$ y $(\Delta x)_{rem} = (2Dt)^{1/2}$.

**16.33** Para hemoglobina humana en agua a 20 °C se tiene $\bar{v}^{\circ} = 0{,}749$ cm³/g, $D^{\circ} = 6{,}9 \times 10^{-7}$ cm²/s y $s^{\circ} = 4{,}47 \times 10^{-13}$ s. La densidad del agua a 20 °C es 0,998 g/cm³. Calcule el peso molecular de la hemoglobina humana.

$$M_i = RTs^{\circ}/D^{\circ}_{ii}(1 - \rho\bar{v}_i) = \frac{(8{,}314\ \text{J/mol-K})(293{,}1\ \text{K})(4{,}47 \times 10^{-13}\ \text{s})}{(6{,}9\times10^{-11}\ \text{m}^2/\text{s})[1-(0{,}998\ \text{g/cm}^3)(0{,}749\ \text{cm}^3/\text{g})]} = 63\ \text{kg/mol} = 63000\ \text{g/mol}$$

**16.34** (*a*) Se puede simular la difusión de un solvente que se encuentre inicialmente en el plano $x = 0$ (Figura 16.17) utilizando una hoja de cálculo de Excel de la siguiente manera. Llene las celdas C3, D3, ..., GT3, GU3 con los enteros −100, −99, ... , 99, 100, utilizando algún método eficiente. Ponga ceros en las células (línea 5) C5, D5, ... , GU5 , y luego cambie la entrada de CY5 a 10000. Imagine el eje $x$ dividido en pequeños intervalos que tengan la misma anchura. Las entradas de la línea 3 representan las distancias (en unidades arbitrarias) de cada intervalo del origen en CY3. Los números de la línea 5 representan el número de moléculas inicialmente presentes en cada intervalo. Suponga que por difusión aleatoria, en cada pequeño intervalo de tiempo $\delta t$, un

tercio de las moléculas en el intervalo $i$ del eje $x$ se mueva al intervalo $i$–1, un tercio permanezca en el intervalo $i$, y un tercio se mueva al intervalo $i$+1. Introduzca la fórmula =(B5+C5+D5)/3 en la célula C6. Seleccione C6 y presione Copiar del menú Edición. Del menú Edición, seleccione Ir a; Introduzca C6:GU1005 en el cuadro de diálogo de Referencia, y presione Aceptar. Esto selecciona un bloque rectangular de células de C6 a GU1005. Del menú Edición, seleccione Pegar y presione Aceptar. Examine algunas de las fórmulas en el bloque de C6 a GU1005 y convénzase que la entrada de cada célula es un tercio de la suma de las entradas de las tres células de la línea anterior más próximas a la célula examinada. Por tanto, cada nueva línea representa la distribución de las moléculas después de un nuevo intervalo de tiempo. (Puede eliminar los decimales seleccionando celdas del menú Formato, activando la pestaña Número, y seleccionando el formato Enteros). Después de preparar la hoja de cálculo, represente los datos de la columna 1005 en un grafico de columnas. (*b*) Utilice la hoja de cálculo para calcular $\langle(\Delta x)^2\rangle$ después de 10, 100, y 1000 intervalos de tiempo, utilizando la relación $\langle s^2\rangle = \sum_i (n_i s^2 / N)$ , la ecuación después de (15.39). ¿Hasta qué punto se cumple la relación $\langle(\Delta x)^2\rangle \propto t$ ? (*d*) Sea cada intervalo de tiempo de la hoja de cálculo igual a 1 s, y cada intervalo del eje $x$ $10^{-6}$ cm. Calcule el coeficiente de difusión $D$, utilizando $\langle(\Delta x)^2\rangle$ después de 1000 intervalos de tiempo. (*e*) Vamos a suponer ahora que después de cada intervalo de tiempo, el 40% de las moléculas permanezca en el mismo intervalo del eje $x$, el 25% se mueva un intervalo hacia la izquierda, el 5% se mueva dos intervalos hacia la izquierda, el 25% se mueva un intervalo hacia la derecha, y el 5% se mueva dos intervalos hacia la derecha. Revise la hoja de cálculo de acuerdo con esta regla y repita todos los cálculos anteriores.

**(a)** La hoja de cálculo de muestra una curva en forma de campana (Gaussiana).

**(b)** La fila 15 contiene el número de moléculas en las distintas posiciones después de 10 intervalos de tiempo. Los cuadrados de los números en la fila 3 dan los valores $(\Delta x)^2$. Se introduce la fórmula =(C15*(C3)^2)/1000 en la celda C1020; esta fórmula se corresponde con el término $n_i s^2/N$ EN $\langle s^2\rangle = \sum_i n_i s^2 / N$ . Utilizando el método dado en el problema, se copian los contenidos de C1020 en D1020, E1020,..., GU1020. Se suman en otra celda, C1020, D1020,..., GU1020 para dar $\langle(\Delta x)^2\rangle$ . El resultado es 6.667 para 10 intervalos de tiempo. Para 100 y 1000 intervalos de tiempo, utilizamos las filas 105 y 1005 en lugar de la fila 15. Los resultados son 66.67 y 664.8. La relación de proporcionalidad con el tiempo se cumple. (La desviación para el resultado de 1000 intervalos de tiempo puede deberse al error introducido por utilizar una longitud finita para el eje $x$; se omitieron los valores de las posiciones de más allá de 100 unidades desde el origen, dando así un valor $\langle(\Delta x)^2\rangle$ algo menor que el real).

**(d)** Partiendo de (16.31), $\langle(\Delta x)^2\rangle = 2Dt$. Los números –100,..., 100 en la fila 3 se corresponden con $-100 \times 10^{-6}$ cm,..., $100 \times 10^{-6}$ cm, por lo tanto los valores $\langle(\Delta x)^2\rangle$ encontrados en (*b*) deberían multiplicarse por $10^{-12}$ cm$^2$. Por lo tanto, $\langle(\Delta x)^2\rangle = 664{,}8(10^{-12}\text{ cm}^2) = 2D(1000 \times 1\text{ s})$ y $D = 3{,}32 \times 10^{-13}$ cm$^2$/s.

**(e)** La fórmula en C6 se convierte en =0,05*A5+0,25*B5+0,40*C5+0,25*D5+0,05*E5. Esto se copia a las celdas apropiadas y se usa el mismo procedimiento que en (*b*) y (*d*).

## Sección 16.5 Conductividad eléctrica

**16.35** ¿Para una corriente de 1 A en hilo metálico de 0,02 cm$^2$ de área de sección transversal, cuantos electrones atraviesan la sección transversal en 1,0 s?

$I = dQ/dt = Q/t$ ya que $I$ es constante. $Q = It = (1{,}0\text{ A})(1{,}0\text{ s}) = 1{,}0$ C.

El número de electrones es (1,0 C)(6,02 × $10^{23}$ electrones)/(96485 C) = 6,2 × $10^{18}$.

**16.36** Calcule la resistencia a 20°C de un hilo de cobre de 250 cm de longitud y 0.0400 $cm^2$ de sección transversal, siendo la resistividad del Cu a 20°C de 1.67 x $10^{-6}$ Ωcm.

$R = \rho l/A = (1{,}67 \times 10^{-6}\ \Omega\ \text{cm})(250\ \text{cm})/(0.040\ \text{cm}^2) = 0{,}0104\ \Omega.$

**16.37** Calcule la corriente en una resistencia de 100 Ω cuando la diferencia de potencial entre sus extremos es de 25 V.

$|\Delta\phi| = IR$ y $I = |\Delta\phi|/R = (25\ \text{V})/(100\ \Omega) = 0{,}25\ \text{A}.$

**16.38** En un experimento de electrólisis, una corriente de 0,10 A fluye a través de una disolución de conductividad $\kappa = 0{,}010\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ y área de sección transversal de 10 $cm^2$. Calcule la intensidad del campo eléctrico en la disolución.

$E = j/\kappa = I/A\kappa = (0{,}10\ \text{A})/(10\ \text{cm}^2)(0{,}010\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}) = 1{,}0\ \text{V/cm}.$

## Sección 16.6 Conductividad eléctrica de las disoluciones electrolíticas

**16.39** ¿Verdadero o falso? (*a*) Para un electrolito fuerte, $\Lambda_m$ disminuye cuando aumenta la concentración del electrolito. (*b*) A concentraciones bajas, $\kappa$ para un electrolito fuerte aumenta cuando la concentración del electrolito aumenta. (*c*) $\kappa$ para un electrolito fuerte siempre aumenta cuando la concentración del electrolito aumenta. (*d*) Para el ácido débil HX, $\Lambda_m^\circ = \lambda_{m,+}^\circ + \lambda_{m,-}^\circ$. (*e*) Para NaCl(*ac*), $\Lambda_m^\circ = \lambda_{m,+}^\circ + \lambda_{m,-}^\circ$.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** F. **(e)** V.

**16.40** Calcule la masa de Cu procedente de una disolución de $CuSO_4$, depositada en 30.0 min por una corriente de 2,00 A.

$$Q = It = (2.00\ \text{A})(30.0 \times 60\ \text{s}) = 3600\ \text{C}.\ (3600\ \text{C})\frac{1\ \text{mol e}^-}{96485\ \text{C}}\frac{1\ \text{mol Cu}}{2\ \text{mol e}^-}\frac{63.55\ \text{g Cu}}{1\ \text{mol Cu}} = 1{,}19\ \text{g de Cu}$$

**16.41** En una celda de conductividad, rellena con distintas disoluciones, se han observado las siguientes resistencias a 25°C: 411,82 Ω para una disolución de 0,741913 % en peso de KCl; 10.875 kΩ para una disolución de $MCl_2$ de 0.001000 mol/$dm^3$; 368,0 kΩ para el agua desionizada utilizada para preparar las disoluciones. Se sabe que la conductividad de una disolución de 0,741913 % de KCl es 0,012856 (Ω int. U.S.)$^{-1}$ $cm^{-1}$ a 25 °C. El ohm internacional U.S. es una unidad anticuada, igual a 1.000495 Ω. Calcule: (*a*) la constante de la celda; (*b*) $\kappa$ de $MCl_2$ en una disolución acuosa de $10^{-3}$ mol/$dm^3$; (*c*) $\Lambda_m$ de $MCl_2$ en esta disolución; (*d*) $\Lambda_{eq}$ de $MCl_2$ en esta disolución.

**(a)** $K_{\text{celda}} = \kappa R = [(0{,}012856/1{,}000495)\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}](411{,}82\ \Omega) = 5{,}2917\ \text{cm}^{-1}.$

**(b)** $\kappa_{H_2O} = K_{\text{celda}}/R = (5{,}2917\ \text{cm}^{-1})/(368000\ \Omega) = 0{,}00001438\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$. $\kappa = K_{\text{celda}}/R = (5{,}2917\ \text{cm}^{-1})/(10875\ \Omega) = 0{,}00048659\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1} = \kappa_{H_2O} + \kappa_{MX_2}$ y $\kappa_{MX_2} = (0{,}00048659 - 0{,}00001438)\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1} = 0{,}00047221\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$.

**(c)** $\Lambda_m = \kappa/c = (0{,}00047221\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1})/(10^{-3}\ \text{mol/cm}^3) = 472{,}21\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}.$

**(d)** $\Lambda_{eq} = \Lambda_m/\nu_+ z_+ = \Lambda_m/2 = 236{,}10\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{equiv}^{-1}.$

**16.42** La conductividad de una disolución acuosa de 5,000 mmol/dm³ de $SrCl_2$ a 25 °C es 1,242 x $10^{-3}$ $\Omega^{-1}$ cm$^{-1}$. Calcule: (*a*) $\Lambda_m$; (*b*) $\Lambda_{eq}$ para esta disolución de $SrCl_2$.

**(a)** $\Lambda_m = \kappa/c = (1{,}242 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1})/[(5{,}000 \times 10^{-3}\ \text{mol})/(1000\ \text{cm}^3)] = 248{,}4\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1}$.

**(b)** $\Lambda_{eq} = \Lambda_m/\nu_+ z_+ = \Lambda_m/1(2) = 124{,}2\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{equiv}^{-1}$.

**16.43** El método de la interfase móvil se aplicó a una disolución acuosa de 0,02000 mol/dm³ de NaCl a 25 °C, utilizando $CdCl_2$ como segunda disolución. Para una corriente mantenida constante a 1.600 mA, Longsworth determinó que la interfase se movía 10,00 cm en 3453 s, en un tubo de 0,1115 cm² de sección transversal media. La conductividad de esta disolución de NaCl a 25 °C es 2.313 x $10^{-3}$ $\Omega^{-1}$ cm$^{-1}$. Calcule $u(Na^+)$ y $t(Na^+)$ en esta disolución.

La Ecuación (16.67) da $u(Na^+)$ = (10,00 cm)(0,002313/Ω-cm)(0,1115 cm²)/(0,00160 A)(3453 s) = 4,668 × $10^{-4}$ cm² V$^{-1}$ s$^{-1}$.
La Ecuación (16.72) da $t(Na^+)$ = 1(96485 C/mol)[(0,02000 mol)/(1000 cm³)] (0,0004668 cm² V$^{-1}$ s$^{-1}$)/(0,002313 $\Omega^{-1}$ cm$^{-1}$) = 0,3894.

**16.44** (*a*) Demuestre que el número de transporte $t_B$ se puede calcular a partir de datos obtenidos por el método de la interfase móvil, empleando:

$$t_B = |z_B| F c_B A x / Q$$

donde $Q$ es la carga que fluye cuando la superficie se desplaza una distancia $x$. (*b*) El método de la interfase móvil se aplicó a una disolución acuosa de 33,27 mmol/dm³ de $GdCl_3$ a 25 °C, empleando LiCl como segunda disolución. Para una corriente constante de 5,594 mA, la interfase tardó 4406 s para desplazarse entre dos marcas del tubo; se sabe que el volumen comprendido entre estas marcas es de 1,111 cm³. Halle los números de transporte del catión y del anión en esta disolución de $GdCl_3$.

**(a)** Si sustituimos la Ecuación (16.67) (que se aplica a cualquier ión) en (16.72) da $t_B = |z_B| F c_B (\kappa A/I)/\kappa = |z_B| F c_B x A / Q$, donde $Q = It$.

**(b)** Como en la Figura 16.23, el método da el número de transporte del catión.
La ecuación en (*a*) con $xA = V$ da $t(Gd^{3+}) = 3(96485\ \text{C/mol}) \times [(0{,}03327\ \text{mol})/(1000\ \text{cm}^3)]$ (1,111 cm³)/(0,005594 A)(4406 s) = 0,434. Entonces $t(Cl^-) = 1 - 0{,}434 = 0{,}566$.

**16.45** Una disolución acuosa de 0,14941 % en peso de KCl se sometió a electrólisis en un aparato de Hittorf, empleando dos electrodos de Ag-AgCl a 25 °C. La reacción del cátodo fue $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$; la reacción del ánodo fue la inversa de ésta. Tras el experimento, se halló que se habían depositado 160,24 mg de plata en un culombímetro conectado en serie con el aparato y que el compartimiento del cátodo contenía 120,99 g de disolución 0,19404 % en peso de KCl. Calcule $t_+$ y $t_-$ en la disolución de KCl utilizada en el experimento. Despreciе el transporte de agua por parte de los iones. (*Sugerencia*: Tenga en cuenta que la masa de agua en el compartimento del cátodo permanece constante).

La reacción del culombímetro es $Ag^+ + e^- = Ag$. 0,16024 g de Ag son 0,0014855 moles de Ag, así que $Q$ = (0,0014855 mol)(96485 C/mol) = 143,33 C. Sea $n$ = 0,0014855 mol. Entonces $n$ moles de $Cl^-$ entran en el compartimento del cátodo debido a la reacción de reducción $AgCl + e^- = Ag + Cl^-$. El número total de moles de carga en los iones que cruzan el plano entre el medio y los compartimentos del cátodo es $n$; esta carga está compuesta de $t_- n$ moles del $Cl^-$ restante y $t_+ n$ moles de $K^+$ que entran

en el compartimiento del cátodo. Por lo tanto el cambio neto en el número de moles de $Cl^-$ en el compartimento del cátodo es $n - t_+ n = (1 - t_+)n = t_- n$, qué también es el cambio en el número de moles de $K^+$ en este compartimento. La composición final del compartimento del cátodo es (0,0019404)(120,99 g) = 0,23477 g de KCl y 120,99 g – 0,235 g = 120,75$_5$ g de $H_2O$. La composición inicial de este compartimento es 120,75$_5$ g de agua más $x$ gramos de KCl, donde $x/(120{,}75_5 + x) = 0{,}0019494$. Tenemos $x = 0{,}18069$.
El cambio en la masa de KCl en el compartimento del cátodo es 0,05408 g, que son 0,0007254 moles.
Por lo tanto, $t_- n = t_-(0{,}0014855 \text{ mol}) = 0{,}0007254 \text{ mol}$ y $t_- = 0{,}4883$. Entonces $t_+ = 1 - t_- = 0{,}5117$.

**16.46** (*a*) Se han hallado los siguientes valores de $\Lambda_m^c$, en $\Omega^{-1}$ cm$^2$ mol$^{-1}$, para disoluciones a 25 °C en el disolvente metanol: $KNO_3$, 114,5; KCl, 105,0; LiCl, 90,9. Utilizando sólo estos datos, calcule $\Lambda_m^c$ para $LiNO_3$ en $CH_3OH$ a 25 °C. (*b*) Se hallaron los siguientes valores de $\Lambda_m^c$, en $\Omega^{-1}$ cm$^2$ mol$^{-1}$, para disoluciones acuosas a 25°C: HCl, 426; NaCl, 126; $NaC_2H_3O_2$, 91. Empleando sólo estos datos, calcule $\lambda_{m,-} + \lambda_{m,+}$ para $HC_2H_3O_2$ en agua a 25°C.

**(a)** Utilizando la Ecuación (16.84), tenemos $\Lambda_m^c(LiNO_3) = \lambda_m^c(Li^+) + \lambda_m^c(NO_3^-)$ y las siguientes tres ecuaciones:
(1) $\Lambda_m^c(LiCl) = \lambda_m^c(Li^+) + \lambda_m^c(Cl^-)$;
(2) $\Lambda_m^c(KNO_3) = \lambda_m^c(K^+) + \lambda_m^c(NO_3^-)$;
(3) $\Lambda_m^c(KCl) = \lambda_m^c(K^+) + \lambda_m^c(Cl^-)$.
Tomamos (1) + (2) – (3) para obtener $\Lambda_m^c(LiNO_3) = \Lambda_m^c(LiCl) + \Lambda_m^c(KNO_3) - \Lambda_m^c(KCl) = (90{,}9 + 114{,}5 - 105{,}0)$ cm$^2$/Ω-mol = 100,4 $\Omega^{-1}$ cm$^2$ mol$^{-1}$.

**(b)** (4) $\Lambda_m^c(HCl) = \lambda_m^c(H^+) + \lambda_m^c(Cl^-)$;
(5) $\Lambda_m^c(NaCl) = \lambda_m^c(Na^+) + \lambda_m^c(Cl^-)$;
(6) $\Lambda_m^c(NaC_2H_3O_2) = \lambda_m^c(Na^+) + \lambda_m^c(C_2H_3O_2^-)$.
Tomando (4) + (6) – (5), obtenemos $\lambda_m^c(H^+) + \lambda_m^c(C_2H_3O_2^-) = \Lambda_m^c(HCl) + \Lambda_m^c(NaC_2H_3O_2) - \Lambda_m^c(NaCl) = (426 + 91 - 126)$ cm$^2$/Ω-mol = 391 cm$^2$/Ω-mol.

**16.47** Para hallar valores de $\lambda_m^c$ en un disolvente dado, necesitamos sólo un número de transporte exacto en ese disolvente. Para el disolvente $CH_3OH$ a 25 °C se ha encontrado que el número de transporte $t_+^c$ del catión en NaCl es 0,463. Algunos valores de $\Lambda_m^c$, en $\Omega^{-1}$ cm$^2$ mol$^{-1}$, observados en $CH_3OH$ a 25 °C son: 96,9 para NaCl; 106,4 para $NaNO_3$; 100,2 para $LiNO_3$; 107,0 para NaCNS; 192 para HCl; 244 para $Ca(CNS)_2$. Calcule $\lambda_m^c$ en $CH_3OH$ a 25 °C para $Na^+$, $Cl^-$, $NO_3^-$, $Li^+$, $CNS^-$, $H^+$ y $Ca^{2+}$.

A partir de (16.85) para NaCl, $t_+^c = 0{,}463 = (1)\lambda_m^c$ (96,9 cm$^2$ Ω$^{-1}$ mol$^{-1}$) y $\lambda_m^c(Na^+) = 44{,}9$ cm$^2$/Ω-mol.
Entonces $\lambda_m^c(Cl^-) = (96{,}9 - 44{,}9)$ cm$^2$/Ω-mol = 52,0 cm$^2$/Ω-mol. Ahora utilizamos (16.84) para los otros electrolitos. Para $NaNO_3$, 106,4 cm$^2$/Ω-mol = 44,9 cm$^2$/Ω-mol + $\lambda_m^c(NO_3^-)$ y $\lambda_m^c(NO_3^-) =$ 61,5 cm$^2$/Ω-mol. Para $LiNO_3$, 100,2 cm$^2$/Ω-mol = $\lambda_m^c(Li^+)$ + 61,5 cm$^2$/Ω-mol y $\lambda_m^c(Li^+) =$ 38,7 cm$^2$/Ω-mol. Para NaCNS, 107,0 cm$^2$/Ω-mol = 44,9 cm$^2$/Ω-mol + $\lambda_m^c(CNS^-)$ y $\lambda_m^c(CNS^-) =$ 62,1 cm$^2$/Ω-mol. Para HCl, 192 cm$^2$/Ω-mol = $\lambda_m^c(H^+)$ + 52,0 cm$^2$/Ω-mol y $\lambda_m^c(H^+) = 140$ cm$^2$/Ω-mol. Para $Ca(CNS)_2$, 244 cm$^2$/Ω-mol = $\lambda_m^c(Ca^{2+})$ + 2(62,1) cm$^2$/Ω-mol y $\lambda_m^c(Ca^{2+}) = 120$ cm$^2$/Ω-mol.

**16.48** Para $ClO_4^-$ en agua a 25 °C, $\lambda_m^c = 67{,}2\ \Omega^{-1}$ cm$^2$ mol$^{-1}$. (*a*) Calcule $u^c(ClO_4^-)$ en agua a 25 °C. (*b*) Calcule la velocidad de deriva $v(ClO_4^-)$ en agua a 25 °C en un campo de 24 V/cm. (*c*) Halle el radio del ion perclorato hidratado.

**(a)** $u_B^\circ = \lambda_{m,B}^\circ / |z_B| F = (67.2\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1})/1(96485\ \text{C/mol}) = 6.96 \times 10^{-4}\ \text{cm}^2\ \text{V}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

**(b)** $v_B^\circ = u_B^\circ E = (6.96 \times 10^{-4}\ \text{cm}^2\text{/V-s})(24\ \text{V/cm}) = 0.017\ \text{cm/s}$.

**(c)** $r_B = |z_B| e/6\pi\eta u_B^\circ = 1(1.6022 \times 10^{-19}\ \text{C})/6\pi(0.008904 \times 10^{-1}\ \text{N s m}^{-2})[6.96 \times 10^{-4}\ (10^{-2}\ \text{m})^2\text{/V-s}] = 1.37 \times 10^{-10}\ \text{m} = 1.37\ \text{Å}$.

**16.49** A partir de los datos de $\lambda_m^\circ$ tabulados en la Sección 16.6, calcule $\Lambda_m^\circ$ para los siguientes electrolitos en agua a 25°C: (*a*) $NH_4NO_3$; (*b*) $(NH_4)_2SO_4$; (*c*) $MgSO_4$; (*d*) $Ca(OH)_2$.

Utilizamos $\Lambda_m^\circ = \nu_+ \lambda_{m,+}^\circ + \nu_- \lambda_{m,-}^\circ$.

**(a)** $\Lambda_m^\circ = (73.5 + 71.4)\ \text{cm}^2\text{/}\Omega\text{-mol} = 144.9\ \text{cm}^2\text{/}\Omega\text{-mol}$.

**(b)** $\Lambda_m^\circ = [2(73.5) + 159.6]\ \text{cm}^2\text{/}\Omega\text{-mol} = 306.6\ \text{cm}^2\text{/}\Omega\text{-mol}$.

**(c)** $\Lambda_m^\circ = (106.1 + 159.6)\ \text{cm}^2\text{/}\Omega\text{-mol} = 265.7\ \text{cm}^2\text{/}\Omega\text{-mol}$.

**(d)** $\Lambda_m^\circ = [118.0 + 2(199.2)]\ \text{cm}^2\text{/}\Omega\text{-mol} = 516.4\ \text{cm}^2\text{/}\Omega\text{-mol}$.

**16.50** Use los datos de $\lambda_m^\circ$ de la Sección 16.6 para calcular $t^\circ(Mg^{2+})$ y $t^\circ(NO_3^-)$ para $Mg(NO_3)_2(ac)$ a 25°C.

De (16.85), $t^\circ(Mg^{2+}) = 1(106.1)/[1(106.1) + 2(71.4)] = 0.426$ y $t^\circ(NO_3^-) = 1 - 0.426 = 0.574$.

**16.51** $\Lambda_m^\circ = 259.8\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1}$ y $t_-^\circ = 0.386$ para $Na_2SO_4(ac)$ a 25°C y 1 atm. Usando únicamente estos números, calcule $\lambda_m^\circ$ del $Na^+(ac)$ y del $SO_4^{2-}(ac)$ a 25°C y 1 atm.

De (16.85), $t_-^\circ = \nu_- \lambda_{m,-}^\circ / \Lambda_m^\circ = 2\lambda_{m,-}^\circ / (259.8\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1}) = 0.386$ y $\lambda_m^\circ(Na^+) = 50.1\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1}$.
De (16.84), $\Lambda_m^\circ = 259.8\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1} = 2(50.1\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1}) + \lambda_m^\circ(SO_4^{2-})$ y $\lambda_m^\circ(SO_4^{2-}) = 159.6\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^2\ \text{mol}^{-1}$.

**16.52** Una disolución muy diluida de $AgNO_3(ac)$ es sometida a electrólisis, depositándose 1.00 mmol de Ag. Use los datos de dilución infinita de la Sección 16.6 para estimar el número de moles de $NO_3^-(ac)$ que cruzan el plano medio entre los electrodos durante la electrólisis.

Consideramos que los electrodos son inertes, así que sólo $Ag^+$ y $NO_3^-$ llevan corriente en la disolución. $t_- \equiv t_-^\circ = \nu_- \lambda_{m,-}^\circ / (\nu_- \lambda_{m,-}^\circ + \nu_+ \lambda_{m,+}^\circ) = 71.4/(62.1 + 71.4) = 0.535$. Si se depositan $10^{-3}$ mol de $Ag^+$ según $Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$, entonces deben haber fluido a través del circuito $10^{-3}$ Faradays de carga. Los iones de nitrato llevan una fracción $t_-$ de corriente en la disolución, así que los iones de nitrato llevaron $t_-$ ($10^{-3}$ Faradays) de carga a través de la isolución. Por lo tanto $10^{-3} t_-$ moles de $NO_3^-$ cruzaron un plano en la disolución, y esto es $(1.00 \times 10^{-3})(0.535)$ mol = 0.535 mmol.

**16.53** La carga del $Mg^{2+}$ es dos veces la del $Na^+$ y, a raíz de la Ecuación (16.70), uno podría esperar entonces que el $Mg^{2+}(ac)$ tenga un valor de $u^+$ mucho mayor al de $Na^+(ac)$. En realidad, estos iones tienen movilidades muy parecidas. Explique por qué.

Debido a su mayor carga, $Mg^{2+}$ es hidratado en mayor grado que $Na^+$ y por eso su radio es mucho mayor que el de $Na^+$. Por lo tanto, $u$ en (16.70) tiene valores similares para estos dos iones.

**16.54** (*a*) ¿Cuál de las siguientes magnitudes debe ser igual para $CaCl_2(ac)$ y para NaCl(*ac*) a la misma temperatura y presión: $\lambda_m^\infty(Cl^-)$, $t^\infty(Cl^-)$, $u^\infty(Cl^-)$? (*b*) ¿Debe ser igual $u(Cl^-)$ en disoluciones de 1,00 mol/dm³ de NaCl y KCl a la misma $T$ y $P$?

**(a)** $\lambda_m^\infty(Cl^-)$, $u^\infty(Cl^-)$;

**(b)** No (las fuerzas interiónicas difieren en las dos disoluciones).

**16.55** Para una disolución de NaCl(*ac*), ¿cuáles de las siguientes magnitudes tienden a cero cuando la concentración de NaCl tiende a cero? Suponga que se ha restado la contribución del disolvente a la conductividad. (*a*) $\Lambda_m$; (*b*) $\kappa$; (*c*) $\lambda_m(Na^+)$; (*d*) $t(Na^+)$.

$\kappa$.

**16.56** (*a*) Use (16.70) para demostrar que

$$\frac{d\ln\lambda_m^\infty}{dT} \approx -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT}$$

(*b*) Las viscosidades del agua a 1 atm y 24, 25 y 26 °C son 0,9111, 0,8904 y 0,8705 cP, respectivamente. Aproxime $d\eta/dT$ por $\Delta\eta/\Delta T$ y demuestre que la ecuación en (*a*) predice $d\ln\lambda_m^\infty/dT \approx 0{,}023\ K^{-1}$ para todos los iones en agua a 25 °C. Los valores experimentales de esta magnitud son, típicamente, de 0,018 a 0,022 $K^{-1}$. (*c*) Estime $\lambda_m^\infty$ para $NO_3^-(ac)$ a 35 °C y 1 atm a partir del valor tabulado a 25 °C.

**(a)** Utilizando (16.70) en (16.78) da $\lambda_{mB}^\infty = |z_B|Fu_B^\infty \cong |z_B|^2 eF/6\pi\eta r_B$. Así que $\ln\lambda_m^\infty \cong \ln(z_B^2 eF/6\pi r_B) - \ln\eta$ y $d\ln\lambda_m^\infty/dT \cong -(1/\eta)\,d\eta/dT$.

**(b)** $d\eta/dT \cong \Delta\eta/\Delta T = (0{,}8705 - 0{,}9111)\text{cP}/(2\ \text{K}) = -0{,}0203\ \text{cP/K}$ y $(1/\eta)(d\eta/dT) \cong (1/0{,}8904\ \text{cP})(-0{,}0203\ \text{cP/K}) = -0{,}023\ K^{-1}$, así que $d\ln\lambda_m^\infty/dT \cong 0{,}023\ K^{-1}$.

**(c)** La integral da $\ln(\lambda_{m,2}^\infty/\lambda_{m,1}^\infty) \cong (0{,}023\ K^{-1})(T_2 - T_1)$ y $\lambda_{m,2}^\infty = \lambda_{m,1}^\infty \exp[(0{,}023\ K^{-1})(T_2 - T_1)] = (71{,}4\ \Omega^{-1}\,cm^2\,mol^{-1})e^{0{,}23} = 89{,}9\ \Omega^{-1}\,cm^2\,mol^{-1}$.

**16.57** (*a*) Utilice la Ecuación de Onsager para calcular $\Lambda_m$ y $\kappa$ para una disolución de 0,00200 mol/dm³ de $KNO_3$ en agua a 25 °C y 1 atm. (*b*) Halle la resistencia de esta disolución en una célula de conductividad con electrodos de 1,00 cm² de área y 10,0 cm de separación.

**(a)** $\Lambda_m^\infty = (73{,}5 + 71{,}4)\ cm^2/\Omega\text{-mol} = 144{,}9\ cm^2/\Omega\text{-mol}$. De (16.87), $\Lambda_m = 144{,}9\ cm^2/\Omega\text{-mol} - [60{,}6 + 0{,}230(144.9)](cm^2/\Omega\text{-mol})(0{,}00200)^{1/2} = 140{,}7\ cm^2/\Omega\text{-mol}$. $\kappa = \Lambda_m c = (140{,}7\ cm^2/\Omega\text{-mol})(0{,}00200\ mol)/(1000\ cm^3) = 0{,}000281\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$.

**(b)** Despreciando la conductividad del agua, tenemos $R = \rho l/A = l/\kappa A = (10{,}0\ cm)/(0{,}000281\ \Omega^{-1}\,cm^{-1})(1{,}00\ cm^2) = 35500\ \Omega$.

**16.58** La conductividad del agua pura a 25 °C y 1 atm es $5{,}4 \times 10^{-8}\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ [H. C. Duecker y W. Haller, *J. Phys. Chem.*, **66**, 225 (1962)]. Utilice (16.90) para hallar $K_c$ de la ionización del agua a 25 °C.

$K_c = [H^+][OH^-]$, ya que $\gamma_\pm = 1$, para el valor extremadamente bajo de $I_m$ en esta disolución. La Ecuación (16.90) con $c_- = 0$ en el denominador da el valor inicial $c_+ \approx$

$(5{,}47 \times 10^{-8}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1})/[(350 + 199)\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}] = 9{,}96 \times 10^{-11}\ \text{mol/cm}^3 = 9{,}96 \times 10^{-8}\ \text{mol/dm}^3$.
Tenemos $S = 60{,}6\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol} + 0{,}230(549\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}) = 186{,}9\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}$.
Si utilizamos el valor inicial de $c_+$ en el denominador de la Ecuación (16.90), tenemos $c_+ \approx (5{,}47 \times 10^{-8}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1})/[549\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol} - (186{,}9\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol})(9{,}96 \times 10^{-8})^{1/2}] = 9{,}96 \times 10^{-11}\ \text{mol/cm}^3 = 9{,}96 \times 10^{-8}\ \text{mol/dm}^3$, como antes. Por lo tanto, $K_c = (9{,}96 \times 10^{-8}\ \text{mol/dm}^3)^2 = 9{,}9_2 \times 10^{-15}\ \text{mol}^2/\text{dm}^6$.

**16.59** La conductividad de una disolución acuosa saturada de $CaSO_4$ a 25 °C es $2{,}21 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$. (*a*) Utilice (16.90) para hallar la escala de concentración $K_{ps}$ para $CaSO_4$ en agua a 25 °C. (*b*) ¿Produce algún error en el resultado de (*a*) la existencia de pares iónicos de $CaSO_4$ en la disolución?

**(a)** Ya que $z_+ = |z_-|$, se aplica la Ecuación (16.90). Tenemos $\lambda^{\infty}_{m,+} + \lambda^{\infty}_{m,-} = (118{,}0 + 159{,}6)\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol} = 277{,}6\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}$ y $S = 8[a + b(\lambda^{\infty}_{m,+} + \lambda^{\infty}_{m,-})] = 996\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}$. Por lo tanto,

$$c_+ = \frac{2{,}21 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}}{277{,}6\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol} - (996\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol})[c_+/(10^{-3}\ \text{mol/cm}^3)]^{1/2}}$$

Con $c_+ = 0$ en el denominador, obtenemos la estimación inicial $c_+ \approx 7{,}96 \times 10^{-6}\ \text{mol/cm}^3$.
Con $c_+ = 7{,}96 \times 10^{-6}\ \text{mol/cm}^3$, obtenemos una estimación mejorada $c_+ \approx 1{,}17 \times 10^{-5}\ \text{mol/cm}^3$.
Más repeticiones aportan valores sucesivos $1{,}30 \times 10^{-5}\ \text{mol/cm}^3$, $1{,}35 \times 10^{-5}\ \text{mol/cm}^3$, $1{,}36 \times 10^{-5}\ \text{mol/cm}^3$, y $1{,}37 \times 10^{-5}\ \text{mol/cm}^3$. Por lo tanto, $c_+ = 1{,}37 \times 10^{-2}\ \text{mol/dm}^3$. La disolución es diluida, así que podemos tomar la molalidad como 0,0137 mol/kg. Entonces la Ecuación de Davies con $I_m = 0{,}0548$ mol/kg da $\log \gamma_\pm = -0{,}353$ y $\gamma_\pm = 0{,}443$. Podemos despreciar la diferencia entre los coeficientes de actividad de la escala de molalidad y de la escala de concentración en esta disolución diluida, por lo que el de la escala de concentración $K_{ps}$ es $K_{ps} = (0{,}443)^2(0{,}0137\ \text{mol/dm}^3)^2 = 3{,}7 \times 10^{-5}\ \text{mol}^2/\text{dm}^6$.

**(b)** No. $K'_{ps} = \gamma_\pm^2\,[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$. Encontramos las concentraciones iónicas y $\gamma_\pm$. La existencia del equilibrio adicional $Ca^{2+} + SO_4^{2-} = CaSO_4(ac)$ no invalida nuestro trabajo.

**16.60** La conductividad de una disolución acuosa de 0,001028 mol/dm³ de $HC_2H_3O_2$ a 25 °C es $4{,}95 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$. Utilice (16.90) para hallar $K_c$ de la ionización del ácido acético en agua a 25 °C.

Tenemos $\lambda^{\infty}_{m,+} + \lambda^{\infty}_{m,-} = (350 + 40{,}8)\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol} = 391\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}$ y $S = [60{,}6 + 0{,}230(391)]\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol} = 150{,}5\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}$. Por lo tanto

$$c_+ = \frac{4{,}95 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}}{391\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol} - (150{,}5\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol})[c_+/(10^{-3}\ \text{mol/cm}^3)]^{1/2}}$$

Con $c_+ = 0$ en el denominador, obtenemos la estimación inicial $c_+ \approx 1{,}27 \times 10^{-7}\ \text{mol/cm}^3$.
Recalculando con este valor $c_+$ en el denominador da $c_+ = 1{,}27 \times 10^{-7}\ \text{mol/cm}^3 = 1{,}27 \times 10^{-4}\ \text{mol/dm}^3$, que es la concentración de $H_3O^+$. Para esta disolución diluida, podemos tomar las molalidades iónicas como $1{,}27 \times 10^{-4}$ mol/kg. Entonces la Ecuación de Davies da $\gamma_\pm = 0{,}987$. Despreciando las ligeras diferencias entre las $\gamma$ de la escala de concentración y de la escala de molalidad, tenemos $K_c = (0{,}987)^2(0{,}000127\ \text{mol/dm}^3)^2/[(0{,}001028 - 0{,}000127)\ \text{mol/dm}^3] = 1{,}74 \times 10^{-5}\ \text{mol/dm}^3$.

**16.61** La conductividad de una disolución acuosa de $2{,}500 \times 10^{-4}$ mol/dm³ de $MgSO_4$ a 25°C es $6{,}156 \times 10^{-5}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}$. Utilice (16.90) para calcular $K_c$ para la reacción de formación de pares iónicos $Mg^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \rightleftarrows MgSO_4(ac)$ a 25 °C.

Tenemos $\lambda^{\infty}_{m,+} + \lambda^{\infty}_{m,-} = (106 + 160)\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol} = 266\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}$ y $S = 8[60{,}6 + 0{,}23(266)]\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol} = 974\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}$. Entonces

$$c_+ = \frac{6{,}156\times10^{-5}\ \Omega^{-1}\ \text{cm}^{-1}}{266\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol} - (974\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol})[c_-/(10^{-3}\ \text{mol/cm}^3)]^{1/2}}$$

Con $c_- = 0$ en el denominador, obtenemos el cálculo inicial $c_+ \approx 2{,}31 \times 10^{-7}\ \text{mol/cm}^3$.
Con este valor de $c_+$, obtenemos el cálculo mejorado $c_+ = 2{,}45 \times 10^{-7}\ \text{mol/cm}^3$.
Otra repetición proporciona el resultado final $c_+ = 2{,}45_5 \times 10^{-7}\ \text{mol/cm}^3 = 2{,}46 \times 10^{-4}\ \text{mol/dm}^3$.
Para esta disolución diluida, podemos tomar las molalidades del ión como $2{,}46 \times 10^{-4}$ mol/kg, así que $I_m = 9{,}8 \times 10^{-4}$ mol/kg. La Ecuación de Davies da $\log \gamma_\pm = -0{,}061$ y $\gamma_\pm = 0{,}87$.
Podemos suponer que los coeficientes de actividad de la escala de molalidad y de la escala de concentración son iguales en esta disolución diluida. Tenemos $[Mg^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 2{,}46 \times 10^{-4}\ \text{mol/dm}^3$ y $[MgSO_4(ac)] = 2{,}50 \times 10^{-4}\ \text{mol/dm}^3 - 2{,}45_5 \times 10^{-4}\ \text{mol/dm}^3 = 4{,}5 \times 10^{-6}\ \text{mol/dm}^3$.
Por lo tanto, $K_c = (4{,}5 \times 10^{-6}\ \text{mol/dm}^3)/(0{,}87)^2(2{,}46 \times 10^{-4}\ \text{mol/dm}^3)^2 = 100\ \text{dm}^3/\text{mol}$.

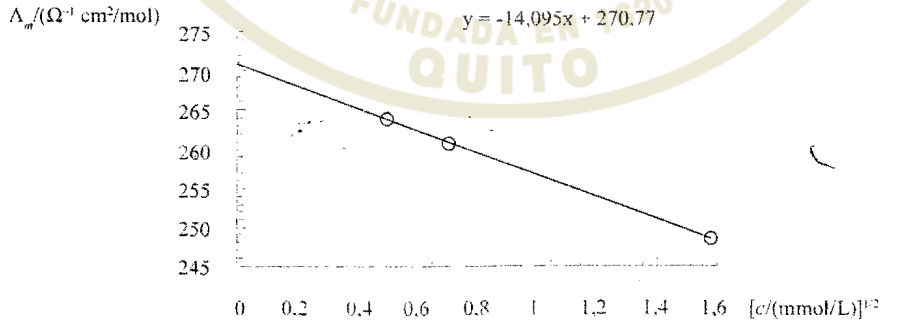
**16.62** Compruebe que si el término de corrección de $S(c_+/c^\circ)^{1/2}$ es omitido en (16.90), el grado de disociación de un ácido débil HX viene dado por $\alpha \approx \Lambda_m/(\lambda^{\infty}_{m,+} + \lambda^{\infty}_{m,-})$, la Ecuación de Arrhenius.

Omitiendo el término $S$ y utilizando la Ecuación (16.58), tenemos para (16.90):
$c_- = \kappa/(\lambda^{\infty}_{m,+} + \lambda^{\infty}_{m,-}) = \Lambda_m c/(\lambda^{\infty}_{m,+} + \lambda^{\infty}_{m,-})$. Entonces $\alpha = c_-/c = \Lambda_m/(\lambda^{\infty}_{m,+} + \lambda^{\infty}_{m,-})$.

**16.63** Calcule $\Lambda^{\infty}_m$ para $SrCl_2$ en agua a 25 °C a partir de los siguientes datos para disoluciones acuosas de $SrCl_2$ a 25 °C:

| $c/(\text{mmol/dm}^3)$ | 0,25 | 0,50 | 2,50 |
|---|---|---|---|
| $\Lambda_m/(\Omega^{-1}\ \text{cm}^2/\text{mol})$ | 263,8 | 260,7 | 248,5 |

La Ecuación de Onsager predice una dependencia $c^{1/2}$ de $\Lambda_m$ en disoluciones diluidas, así que representamos $\Lambda_m$ vs. $c^{1/2}$. Los puntos ajustan bastante bien a una línea recta; cuyo con corte con $c = 0$ es $\Lambda^{\infty}_m = 270{,}8\ \text{cm}^2/\Omega\text{-mol}$.



**16.64** Escriba un programa de ordenador que use la Ecuación (16.90) para calcular $c_-$ a partir de $\kappa$ y $\lambda^{\infty}_{m,+} + \lambda^{\infty}_{m,-}$, utilizando aproximaciones sucesivas.

```
10 A=60,6:B=0.23
15 INPUT "ZPLUS";ZP
20 INPUT "LAM+IN/(CM2/OM-
   MOL)";LP
25 INPUT "LAM-IN";LM
30 L=LP+LM
35 S=A*ZP^3+L*B*ZP^3
40 INPUT "KAPPA/(1/OM-CM)";
   K200 PRINT "C+=";CP
50 CP=K/L
60 FOR J=1 TO 1000
70 M=CP
80 CP=K/(L-S*(CP/.001)^0,5)
90 IF ABS(CP-M)/CP<0,0001
   THEN 200
100 NEXT J
150 PRINT "DIDN'T CONVERGE" STOP
210 STOP
```

## Problemas Generales

**16.65** Para el ion $Mg^{2+}(ac)$ a 25°C, estime el desplazamiento cuadrático medio en la dirección $x$ en 1 s y en 10 s debido al movimiento térmico al azar.

A partir de (16.32), $(\Delta x)_{rcm} = (2Dt)^{1/2}$.
Sustituyendo aquí la Ecuación de Stokes-Einstein (16.37) para $D$ da $(\Delta x)_{rcm} \approx (kTt/3\pi\eta_{H_2O}r_{Mg^{2+}})^{1/2}$. Utilizando (16.70) para $r_{Mg^{2+}}$ da $(\Delta x)_{rcm} \approx (2kTu^{\infty}_{Mg^{2+}}t/|z_{Mg^{2+}}|e)^{1/2}$.
En 1 s, $(\Delta x)_{rcm} \approx [2(1{,}38 \times 10^{-23}\ J/K)(298\ K)(55 \times 10^{-9}\ m^2/V\text{-}s)(1\ s)/2(1{,}60 \times 10^{-19}\ C)]^{1/2} = 3{,}8 \times 10^{-5}$ m = 380000 Å = 0.0038 cm, donde se tomó $u^{\infty}$ de la página 641 del libro de texto.
En 10 s, $(\Delta x)_{rcm} \approx (10/1)^{1/2}(38\ \mu m) = 120\ \mu m$.

**16.66** Establezca si cada una de las siguientes propiedades aumentan o disminuyen con el aumento de las atracciones intermoleculares: (*a*) la viscosidad de un líquido: (*b*) la tensión superficial de un líquido; (*c*) el punto de ebullición normal: (*d*) el calor molar de vaporización; (*e*) la temperatura crítica; (*f*) el parámetro *a* de Van der Waals.

**(a)** Aumenta; **(b)** aumenta; **(c)** aumenta; **(d)** aumenta; **(e)** aumenta; **(f)** aumenta.

**16.67** Cómo se ha mostrado, las propiedades de transporte obedecen la Ecuación $(1/\mathcal{A})(dW/dt) = -L(dB/dt)$. Enumere los símbolos y las unidades del SI de $W$, $L$, y $B$ para cada una de las cuatro propiedades de transporte estudiadas en este capítulo.

Conducción térmica: $q$ (unidades J), $k$ (unidades J $K^{-1}$ $m^{-1}$ $s^{-1}$), $T$ (unidades K),
donde el orden es $W$, $L$, $B$. Flujo viscoso: $p_y$ (kg m/s), $\eta$ (N s/$m^2$), $\upsilon_y$ (m/s).
Difusión: $n_j$ (mol), $D_{jk}$ ($m^2$/s), $c_j$ (mol/$m^3$). Conducción eléctrica: $Q$ (C), $\kappa$ ($\Omega^{-1}$ $m^{-1}$), $\phi$ (V).

# CINÉTICA QUÍMICA

# 17

## Sección 17.1 Cinética de las reacciones

**17.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) Todas las reacciones tienen orden de reacción. (*b*) Todas las constantes cinéticas tienen las mismas dimensiones. (*c*) Las velocidades de reacción de reacciones homogéneas tienen dimensiones de concentración dividida por tiempo. (*d*) Los órdenes parciales siempre son números enteros. (*e*) Las constantes cinéticas dependen de la temperatura. (*f*) Los órdenes parciales nunca son negativos. (*g*) Las constantes cinéticas nunca son negativas. (*h*) Todas las especies que aparecen en la ecuación cinética de una reacción tienen que ser reactivos o productos de dicha reacción.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** F. **(e)** V. **(f)** F. **(g)** V. **(h)** F.

**17.2** Dé las unidades de las constantes cinéticas para (*a*) una reacción de primer orden; (*b*) una reacción de segundo orden; (*c*) una reacción de tercer orden.

**(a)** $s^{-1}$; **(b)** $L\ mol^{-1}\ s^{-1}$; **(c)** $L^2\ mol^{-2}\ s^{-1}$.

**17.3** Para la reacción $2A + B \rightarrow$ productos ¿cuál de las siguientes afirmaciones es cierta? (*a*) $dn_A/dt = 2dn_B/dt$; (*b*) $2dn_A/dt = dn_B/dt$.

La (*a*).

**17.4** Si la reacción $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$, tiene $d[H_2]/dt = -0{,}006$ mol/Ls, en un cierto instante, ¿cuánto valdrá $d[N_2]/dt$ en ese mismo instante?

$-0{,}002\ mol\ L^{-1}\ s^{-1}$.

**17.5** La constante de velocidad $k$ de la reacción en fase gaseosa $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ vale $1{,}73 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ a 25°C. Su ecuación cinética es $r = k[N_2O_5]$. (*a*) Calcule $r$ y $J$ para dicha reacción en un recipiente de 12,0 $dm^3$ con $P(N_2O_5) = 0{,}10$ atm, a 25°C. (*b*) Calcule $d[N_2O_5]/dt$ para las condiciones descritas en la parte (*a*). (*c*) Calcule el número de moléculas de $N_2O_5$ que se descomponen en un segundo en las condiciones de la parte (*a*). (*d*) ¿Cuánto valdrían $k$, $r$ y $J$ para las condiciones descritas en (*a*), si la reacción fuera $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + 1/2O_2$?

**(a)** $n_A/V = P_A/RT = (0{,}10\ atm)/(82{,}06\ cm^3\text{-atm/mol-K})(298\ K) = 4{,}0_6 \times 10^{-6}\ mol/cm^3 = 4{,}0_6 \times 10^{-3}\ mol/dm^3$. $r = k[N_2O_5] = (1{,}73 \times 10^{-5}\ s^{-1})(4{,}0_6 \times 10^{-3}\ mol/dm^3) = 7{,}1 \times 10^{-8}\ mol/dm^3\text{-s}$. $J = rV = (7{,}1 \times 10^{-8}\ mol/dm^3\text{-s})(12{,}0\ dm^3) = 8{,}5 \times 10^{-7}\ mol/s$.

**(b)** $r = [1/(-2)]\ d[N_2O_5]/dt = 7{,}1 \times 10^{-8}\ mol/dm^3\text{-s}$ y $d[N_2O_5]/dt = -1{,}4 \times 10^{-7}\ mol/dm^3\text{-s}$.

**(c)** $(1,4 \times 10^{-7}\ \text{mol/dm}^3\text{-s})(6,02 \times 10^{23}/\text{mol})(1\ \text{s})(12\ \text{dm}^3) = 1,0 \times 10^{18}$.

**(d)** $N_2O_5 \rightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}\,O_2$. Aquí, $J = -dn_{N_2O_5}/dt$ se puede relacionar con $J = -\frac{1}{2}\,dn_{N_2O_5}/dt$ para $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$. Entonces, $J = 2(8,5 \times 10^{-7}\ \text{mol/s}) = 17 \times 10^{-7}\ \text{mol/s}$. $r = J/V = 14 \times 10^{-8}\ \text{mol/dm}^3\text{-s}$. $r = k[N_2O_5]$ y $k = r/[N_2O_5]$; puesto que $r$ se duplica, también lo hace $k$, y $k = 3,46 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$. [En (*c*), se ha utilizado la aproximación $dn/dt \approx \Delta n/\Delta t$. Esta aproximación se justifica de la siguiente manera: Tenemos (0,0041 mol/L)(12 L) = 0,049 mol, que son $3 \times 10^{22}$ moléculas presentes; por lo tanto, un cambio de $1 \times 10^{18}$ moléculas no modificará. de forma significativa, la cantidad $dn/dt$ en un período de 1 segundo].

**17.6** Verifique que $J = d\xi/dt$, en donde $J$ es la velocidad de conversión y $\xi$ es el avance de la reacción.

En (17.2), $J = (1/\nu_i)(dn_i/dt)$, donde el coeficiente estequiométrico $\nu_i$ es negativo para los reactivos. En (4.97), $dn_i = \nu_i\,d\xi$, luego $J = (1/\nu_i)\nu_i(d\xi/dt) = d\xi/dt$.

**17.7** La concentración $C_B$ de la especie B en una fase de volumen $V$ se define como $C_B = N_B/V$, en donde $N_B$ es el número de moléculas de B en dicha fase. Para la reacción (17.1) en un sistema a volumen constante, la velocidad de reacción $r_C$ basada en la concentración $C_B$ se define como $r_C = -(1/b)dC_B/dt$ y la velocidad de reacción $k_C$ cumple

$$r_C = k_C C_A^{\alpha} C_B^{\beta} \cdots C_L^{\lambda}$$

Demuestre que para una reacción de orden $n$: $k_C = k/N_A^{n-1}$, en donde $N_A$ es la constante de Avogadro. [Las unidades usuales de $k_C$ son $(\text{cm}^3)^{n-1}\text{s}^{-1}$, que normalmente se escribe como $(\text{cm}^3/\text{molécula})^{n-1}\text{s}^{-1}$ por claridad; por supuesto "molécula" no es una unidad].

$C_B = N_B/V = (N_B/N_A)/(V/N_A) = n_B/(V/N_A) = [B]N_A$. $r = -(1/b)d[B]/dt$.
$r_C = -(1/b)dC_B/dt = -(1/b)N_A\,d[B]/dt = N_A r$. Entonces, $r_C/r = N_A$. Para simplificar, supongamos que la ley de velocidad es $r = k[B]^n$. Tenemos $r_C = k_C C_B^n = k_C[B]^n N_A^n$. De ahí que $r_C/r = (k_C/k)N_A^n$. También, $r_C/r = N_A$. Por tanto, $(k_C/k)N_A^n = N_A$ y $k_C = kN_A^{1-n}$.

**17.8** En cinética en fase gaseosa algunas veces se usa la presión en vez de la concentración en las ecuaciones cinéticas. Suponga que para la reacción $a\text{A} \rightarrow$ productos se encuentra que $-a^{-1}\,dP_A/dt = k_p P_A^n$, siendo $k_p$ una constante y $P_i$ la presión parcial de A. (*a*) Demuestre que $k_p = k(RT)^{1-n}$. (*b*) ¿Es válida esta relación para cualquier reacción de orden $n$?

**(a)** $P_A V = n_A RT$ y $P_A = [A]RT$. La Ecuación $-(1/a)dP_A/dt = k_p P_A^n$ se convierte en $-(RT/a)d[A]/dt = k_p[A]^n(RT)^n$ y $r = -(1/a)d[A]/dt = (RT)^{n-1}k_p[A]^n$. Comparando con $r = k[A]^n$ da $k_p = k(RT)^{1-n}$.

**(b)** Sí.

**17.9** Las reacciones 1 y 2 son ambas de primer orden, siendo $k_1 > k_2$ a una temperatura determinada $T$. ¿Debe $r_1$ ser mayor que $r_2$ a la misma $T$?

$r_1 = k_1[A]$ y $r_2 = k_2[B]$. Puesto que [B] debe ser mucho mayor que [A], es posible que $r_2$ supere a $r_1$ aunque $k_1$ supere a $k_2$.

**17.10** Para el mecanismo

$$A + B \rightarrow C + D$$
$$2C \rightarrow F$$
$$F + B \rightarrow 2A + G,$$

(*a*) determine el número estequiométrico para cada etapa y deduzca la reacción global; (*b*) clasifique las sustancias en reactivos, productos, intermedios o catalizadores.

**(a)** Puesto que el primer proceso produce una molécula C mientras que el segundo proceso consume dos C, el primer proceso debe producirse dos veces por cada una del segundo proceso. Este último produce una F, y el tercer proceso consume una F, así que tanto el segundo como el tercer proceso tienen el mismo número estequiométrico. Por tanto, los números estequiométricos son 2 para el primer proceso, 1 para el segundo, y 1 para el tercero. Sumando dos veces el primer proceso al segundo y al tercero, obtenemos $2A + 2B + 2C + F + B \rightarrow 2C + 2B + F + 2A + G$ y la reacción global es $3B \rightarrow 2B + G$.

**(b)** La especie A se consume en el primer proceso, es regenerada en el último, y no aparece en la reacción global. Por tanto A es un catalizador, B es un reactivo, C y F son intermedios y B y G son productos.

**17.11** La reacción en fase gaseosa $2NO_2 + O_3 \rightarrow N_2O_5 + O_2$ tiene la constante cinética $k = 2{,}0 \times 10^4$ dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$ a 300 K. ¿Cuál es el orden de la reacción?

Teniendo en cuenta la Ecuación (17.5), las unidades de $k$ son $(\text{dm}^3/\text{mol})^{n-1}\ \text{s}^{-1}$. Comparando con el valor de $k$, observamos que $n - 1 = 1$, y $n = 2$.

## Sección 17.3 Integración de las ecuaciones cinéticas

**17.12** Para el esquema de reacción (17.35) en donde inicialmente sólo está presente A, represente esquemáticamente las velocidades $r_1$ y $r_2$ de las reacciones 1 y 2 frente al tiempo.

$r_1 = k_1[A]$. A medida que [A] disminuye exponencialmente con el tiempo (Figura 17.3), también $r_1$. $r_2 = k_2[B]$ decrece. [B] aumenta de 0 a un máximo y después disminuye a cero (Figura 17.3), al igual que $r_2$.

**17.13** Para cada uno de los siguientes conjuntos de reacciones de primer orden, escriba las expresiones para $d[B]/dt$, $d[E]/dt$, $d[F]/dt$ en función de velocidades y constantes cinéticas. (*a*) $B \xrightarrow{k_1} E$ ; (*b*) $B \xrightarrow{k_1} E \xrightarrow{k_2} F$ ; (*c*) $B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} E \xrightarrow{k_2} F$ ; (*d*) $B \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} E$ y $B \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} F$ .

**(a)** $-k_1[B], k_1[B]$; **(b)** $-k_1[B], k_1[B] - k_2[E], k_2[E]$; **(c)** $-k_1[B] + k_{-1}[E], k_1[B] - k_{-1}[E] - k_2[E], k_2[E]$;
**(d)** $-(k_1 + k_2)[B] + k_{-1}[E] + k_{-2}[F], k_1[B] - k_{-1}[E], k_2[B] - k_{-2}[F]$.

**17.14** Para el esquema de reacción A→B→C, en donde se pueden despreciar las concentraciones de cualquier intermedio, ¿cuál de las siguientes afirmaciones es cierta durante la reacción? (*a*) $[A] = -[B]$; (*b*) $\Delta[A] = -\Delta[B]$; (*c*) $\Delta[A] + \Delta[B] + \Delta[C] = 0$.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** V (suponiendo que $V$ es constante).

**17.15** La reacción de primer orden $2A \rightarrow 2B + C$ tiene lugar en un 35% a los 325 segundos de su comienzo. (*a*) Calcule $k$ y $k_A$, donde $k_A$ está definida en (17.11) (*b*) ¿cuánto tiempo se necesitará para que la reacción tenga lugar en un 70% y en un 90%?

**(a)** $[A]/[A]_0 = e^{-k_A t}$, por tanto $0{,}65 = e^{-k_A(325\text{s})}$ y $\ln 0{,}65 = -k_A(325\text{ s})$. Obtenemos $k_A = 0{,}0013_3\ \text{s}^{-1}$. A partir de la Ecuación (17.11), $k = k_A/a = k_A/2 = 0{,}00066\ \text{s}^{-1}$.

**(b)** $t = -(1/k_A)\ln([A]/[A]_0) = -[1/(0{,}0013_3\ \text{s}^{-1})]\ \ln(0{,}30 \text{ o } 0{,}10) = 905$ s ó 1731 s.

**17.16** (*a*) Use la información del Problema 17.5 para calcular el semiperíodo de la descomposición del $N_2O_5$ a 25°C. (*b*) Calcule $[N_2O_5]$ transcurridas 24,0 horas si $[N_2O_5] = 0{,}010$ mol dm$^{-3}$ y el sistema esta a 25°C.

**(a)** $k_A t_{1/2} = 0{,}693$. A partir de (17.11), $k_A = ak = 2(1{,}73 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}) = 3{,}46 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}$. Por tanto, $t_{1/2} = 0{,}693/k_A = 0{,}693/(3{,}46 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1}) = 2{,}00 \times 10^4$ s.

**(b)** $[A] = [A]_0 e^{-k_A t} = (0{,}010\ \text{mol/dm}^3)\, e^{-(3.46\times10^{-5}\ \text{s}^{-1})(24\times3600\text{s})} = 5{,}0 \times 10^{-4}$ mol/dm$^3$.

**17.17** Deduzca la Ecuación cinética integrada (17.24).

$d[A]/dt = -k_A[A]^3$, $\int_1^2 [A]^{-3}\, d[A] = -\int_{t_1}^{t_2} k_A\, dt$, $-\frac{1}{2}[A]^{-2}\Big|_1^2 = -k_A(t_2 - t_1)$, $1/[A]_2^2 - 1/[A]_1^2 = 2k_A(t_2 - t_1)$ o $1/[A]^2 - 1/[A]_0^2 = 2k_A t$, donde tomamos $t_1 = 0$ y $t_2 = t$.

**17.18** La constante cinética de la reacción en fase gaseosa $2NO_2 + F_2 \rightarrow 2NO_2F$ vale 38 dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$ a 27°C. La reacción es de primer orden en $NO_2$ y $F_2$. (*a*) Calcule el número de moles de $NO_2$, $F_2$ y $NO_2F$ presentes después de 10,0 s, si se mezclan 2,00 moles de $NO_2$ con 3,00 moles de $F_2$ en un recipiente de 400 dm$^3$ a 27°C. (*b*) Para el sistema de (*a*), calcule la velocidad de reacción inicial y la velocidad después de 10,0 s.

**(a)** Utilizamos las Ecuaciones (17.22) y (17.19) con $A = NO_2$, $B = F_2$, $a = 2$, y $b = 1$. $[A]_0 = (2{,}00\ \text{mol})/(400\ \text{dm}^3) = 0{,}00500$ mol/dm$^3$ y $[B]_0 = 0{,}00750$ mol/dm$^3$. $(a[B]_0 - b[A]_0)kt = [2(0.00750) - 0{,}00500](\text{mol/dm}^3)(38\ \text{dm}^3/\text{mol-s})(10{,}0\ \text{s}) = 3{,}80$. Utilizando $[B]/[B]_0 = 1 - ba^{-1}[A]_0/[B]_0 + ba^{-1}[A]/[B]_0$, tenemos para la Ecuación (17.22): $3{,}80 = \ln\{(0{,}667 + [66{,}7\ \text{dm}^3/\text{mol}][A])/(200\ \text{dm}^3/\text{mol})[A]\}$ y $e^{3.80} = 0{,}00333/(\text{dm}^3/\text{mol})[A] + 0.333$. Hallamos $[A] = 7{,}5 \times 10^{-5}$ mol/dm$^3 = [NO_2]$. Entonces, $n_A = (400\ \text{dm}^3)(7{,}5 \times 10^{-5}\ \text{mol/dm}^3) = 0{,}0300$ mol $NO_2$. Supongamos que $2z$ moles de $NO_2$ reaccionan en 10 s. Entonces $2 - 2z = 0{,}0300$ y $z = 0{,}985$. Por tanto, $n_{F_2} = 3 - z = 2{,}01_5$ moles y $n_{NO_2F} = 2z = 1{,}97$ mol.

**(b)** $r = k[NO_2][F_2] = (38\ \text{dm}^3/\text{mol-s})(0{,}00500\ \text{mol/dm}^3)(0{,}00750\ \text{mol/dm}^3) = 0{,}00142$ mol/dm$^3$-s inicialmente. Tras 10 segundos, la parte (*a*) da como resultado $[NO_2] = 7{,}5 \times 10^{-5}$ mol/dm$^3$ y $[F_2] = (2{,}01_5\ \text{mol})/(400\ \text{dm}^3) = 5{,}04 \times 10^{-3}$ mol/dm$^3$. Por tanto, $r = (38\ \text{dm}^3/\text{mol-s})(7{,}5 \times 10^{-5}\ \text{mol/dm}^3)(5{,}04 \times 10^{-3}\ \text{mol/dm}^3) = 1{,}44 \times 10^{-5}$ mol/dm$^3$-s.

**17.19** (*a*) La Ecuación diferencial $dy/dx = f(x) + g(x)y$, donde $f$ y $g$ son funciones de $x$, tiene como solución:

$$y = e^{w(x)}\left[\int e^{-w(x)} f(x)dx + c\right], \quad w(x) \equiv \int g(x)dx$$

y $c$ es una constante arbitraria. Compruebe este resultado sustituyendo la solución propuesta en la ecuación diferencial. (*b*) Use el resultado de (*a*) para resolver la Ecuación diferencial (17.39); use (17.37) para evaluar $c$.

**(a)** Tal y como señalamos en la Sección 1.8, $(d/dx)\int f(x)\,dx = f(x)$. Utilizando esta identidad, tenemos $dy/dx = e^{w(x)}(dw/dx)(\int e^{-w(x)}f(x)\,dx + c) + e^{w(x)}[e^{-w(x)}f(x)]$. Puesto que $w(x) = \int g(x)\,dx$, tenemos $dw/dx = g(x)$ y $dy/dx = e^{w}g(\int e^{-w}f\,dx + c) + f$. La parte derecha de la ecuación diferencial es $f + gy = f + ge^{w}(\int e^{-w}f\,dx + c)$, que es lo mismo que $dy/dx$. Por lo tanto, $y$ es la solución correcta.

**(b)** En (17.39), tomamos $y = [B]$, $x = t$, $f(x) = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}$, $g(x) = -k_2$. Entonces, $w = -\int k_2\,dt = -k_2 t$ y $y = [B] = e^{-k_2 t}(\int e^{k_2 t} k_1[A]_0 e^{-k_1 t}\,dt + c) = e^{-k_2 t}\{k_1[A]_0 e^{(k_2 - k_1)t}/(k_2 - k_1) + c\} = k_1[A]_0 e^{-k_1 t}/(k_2 - k_1) + ce^{-k_2 t}$. Para evaluar $c$, consideramos que $[B] = 0$ para $t = 0$; por tanto $0 = k_1[A]_0/(k_2 - k_1) + c$ y $c = -k_1[A]_0/(k_2 - k_1)$. De ahí que $[B] = \{k_1[A]_0/(k_2 - k_1)\}(e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$.

**17.20** El termino "reversible" ¿tiene el mismo significado en cinética que en termodinámica?

No. Una reacción cinéticamente reversible es aquella en la que se produce una cantidad significativade reacciones inversas. Un proceso termodinámicamente reversible sólo puede suceder a través de estados de equilibrio, por tanto una reacción cinéticamente reversible es un proceso termodinámicamente irreversible.

**17.21** Sea la reacción $aA \rightarrow$ productos con Ecuación cinética $r = k[A]^2$. Escriba la ecuación que da para esta reacción $r$ en función del tiempo.

Considerando la Ecuación (17.17), $r = k[A]^2$ se integra para dar $[A] = [A]_0/(1 + akt[A]_0)$, y $r = k[A]^2$ se convierte en $r = k[A]_0^2/(1 + akt[A]_0)^2$.

**17.22** Si la reacción A $\rightarrow$ productos es de orden cero, represente esquemáticamente [A] frente a $t$.

$r = k[A]^0 = k = -d[A]/dt$, cuya integral es $[A] = -kt + c$.
Para $t = 0$, $[A]_0 = 0 + c$. Luego $[A] = [A]_0 - kt$. La gráfica es lineal.




**17.23** En la Ecuación cinética $r = k[A]^n$, ¿para que valores de $n$ se completa la reacción en un tiempo finito?

Si $n = 1$, en la relación de la Ecuación (17.30), [A] alcanza el valor 0 solamente para $t = \infty$. Si $n \neq 1$, la ley de velocidad integrada es la (17.28). Suponiendo [A] = 0 en (17.28), observamos que hay dos casos que considerar. Si $n < 1$, entonces la parte izquierda de (17.28) es cero cuando [A] = 0, y el tiempo $t^{\#}$ necesario para que [A] sea 0 satisface $0 = 1 + [A]_0^{n-1}(n - 1)k_A t^{\#}$ y $t^{\#} = 1/[A]_0^{n-1}(1 - n)$, que es positivo, ya que $n < 1$. Por tanto, [A] alcanza 0 en un tiempo finito cuando $n < 1$. Si $n > 1$, la parte izquierda de (17.28) se vuelve infinita cuando [A] es igual a 0, y se necesita una cantidad infinita de tiempo para que [A] sea 0.

**17.24** Sean $\delta_{ab} \equiv a[B]_0 - b[A]_0$, $\delta_{ac} \equiv a[C]_0 - c[A]_0$, y $\delta_{bc} \equiv b[C]_0 - c[B]_0$. Demuestre que para la reacción $aA + bB \rightarrow$ productos, la Ecuación cinética $a^{-1}\,d[A]/dt = -k[A]^2[B]$ integrada da (use una tabla de integrales)

$$\frac{1}{\delta_{ab}}\left(\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} + \frac{b}{\delta_{ab}} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) = -kt$$

donde [B] viene dado por (17.19). (Para $aA + bB + cC \rightarrow$ productos, la Ecuación cinética $a^{-1}d[A]/dt = -k[A][B][C]$ integrada da

$$\frac{a}{\delta_{ab}\delta_{ac}} \ln \frac{[A]}{[A]_0} - \frac{b}{\delta_{ab}\delta_{bc}} \ln \frac{[B]}{[B]_0} + \frac{c}{\delta_{ac}\delta_{bc}} \ln \frac{[C]}{[C]_0} = -kt$$

(pero no merece la pena perder el tiempo en deducirla).

$a^{-1}\,d[A]/dt = -k[A]^2[B]$. Usando (17.19) da $\int_{t_1}^{t_2} [A]^{-2}\,([B]_0 - ba^{-1}[A]_0 + ba^{-1}[A])^{-1}\,d[A] = -\int_{t_1}^{t_2} ak\,dt$.
Una tabla de integrales da $\int [1/x^2(p + sx)]\,dx = -1/px + (s/p^2) \ln [(p + sx)/x]$.
Tenemos $x = [A]$, $p = [B]_0 - ba^{-1}[A]_0$, y $s = ba^{-1}$, por tanto

$$\frac{ba^{-1}}{([B]_0 - ba^{-1}[A]_0)^2} \ln \frac{[B]_0 - ba^{-1}[A]_0 + ba^{-1}[A]}{[A]}\Bigg|_{t_1}^{t_2} - \frac{1}{([B]_0 - ba^{-1}[A]_0)[A]}\Bigg|_{t_1}^{t_2} = -ak(t_2 - t_1)$$

$$\frac{1}{a[B]_0 - b[A]_0}\left(\frac{1}{[A]_0} - \frac{1}{[A]} + \frac{b}{a[B]_0 - b[A]_0} \ln \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0}\right) = -kt$$

donde se ha utilizado (17.19) y hemos considerado $t_1 = 0$ y $t_2 = t$.

## Sección 17.4 Determinación de las ecuaciones cinéticas

**17.25** (*a*) Si para una reacción $r = k[A]^2[B]$, ¿por qué factor viene multiplicada la velocidad inicial si la concentración inicial de A se multiplica por 1,5 y la concentración inicial de B se triplica? (*b*) Si al triplicar la concentración inicial de A la velocidad inicial se multiplica por 27, ¿cuál es el orden respecto a A?

**(a)** $(1,5)^2(3) = 6,75$.

**(b)** $(3[A]_0)^n = 27([A]_0)^n$ y $n = 3$.

**17.26** Demuestre que si $r = k_A[A]^n$, entonces:

$$\log_{10} t_\alpha = \log_{10} \frac{\alpha^{1-n} - 1}{(n-1)k_A} - (n-1)\log_{10}[A]_0 \quad \text{para } n \neq 1$$

$$t_\alpha = -(\ln \alpha)/k_A \quad \text{para } n = 1$$

donde $t_\alpha$ es el tiempo fraccionario.

En la Ecuación (17.28), consideramos $[A]/[A]_0 = \alpha$. Entonces $\alpha^{1-n} = 1 + [A]_0^{n-1}(n-1)k_A t_\alpha$ y $t_\alpha = (\alpha^{1-n} - 1)/[A]_0^{n-1}(n-1)k_A$. Tomando logaritmos a ambos lados, obtenemos el resultado deseado para $n \neq 1$. Para $n = 1$, tomamos $[A]/[A]_0 = \alpha$ en (17.30) para obtener $\alpha = e^{-k_A t_\alpha}$ y $\ln \alpha = -k_A t_\alpha$.

**17.27** Para $\alpha = 0{,}05$ en (17.50), calcule el parámetro $\log_{10} \phi$ de la representación de Powell para $n = 0$, 1/2, 1, 3/2, 2 y 3.

Para $n \neq 1$, la Ecuación (17.51) da $\log \phi = \log [(\alpha^{1-n} - 1)/(n - 1)]$. Para $\alpha = 0{,}05$ y $n = 0$, $\log \phi = \log [(0.05 - 1)/(-1)] = -0{,}0223$; para $n = 1/2$, 3/2, 2, y 3, encontramos $\log \phi = 0{,}1911$; 0,8416; 1,2788 y 2,2999, respectivamente. Para $n = 1$, tenemos $\log \phi = \log (-\ln \alpha) = \log (-\ln 0{,}05) = 0{,}4765$.

**17.28** En la descomposición de $(CH_3)_2O$ (especie A) a 777 K, el tiempo necesario para que $[A]_0$ se reduzca a $0.69\,[A]_0$, en función de $[A]_0$, es:

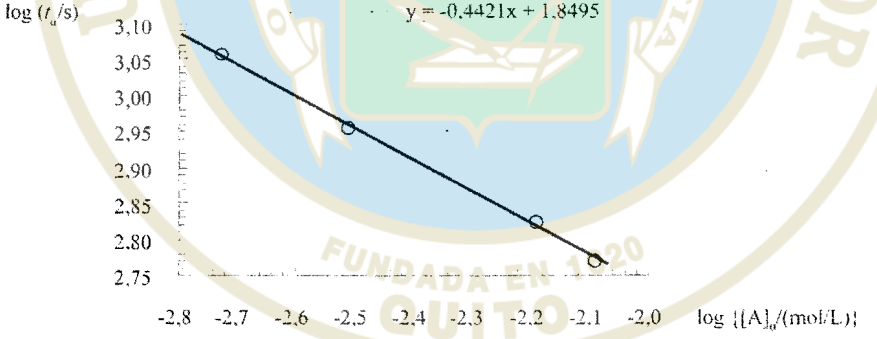
| $10^3[A]_0/(\text{mol/dm}^3)$ | 8,13 | 6,44 | 3,10 | 1,88 |
|---|---|---|---|---|
| $t_{0,69}$/s | 590 | 665 | 900 | 1140 |

(*a*) Calcule el orden de la reacción. (*b*) Calcule $k_A$, suponiendo $d[A]/dt = -k_A[A]^n$.

**(a)** Utilizamos el método de tiempo de vida fraccionario, representando $\log t_\alpha$ vs. $\log [A]_0$. Los datos son:

| $\log t_\alpha$ | 2,771 | 2,823 | 2,954 | 3,057 |
|---|---|---|---|---|
| $\log [A]_0$ | −2,090 | −2,191 | −2,509 | −2,726 |

La pendiente de la línea recta que pasa por estos puntos es $-0{,}44 = 1 - n$, luego $n = 1{,}44 \approx 1{,}5$. El orden es 3/2.



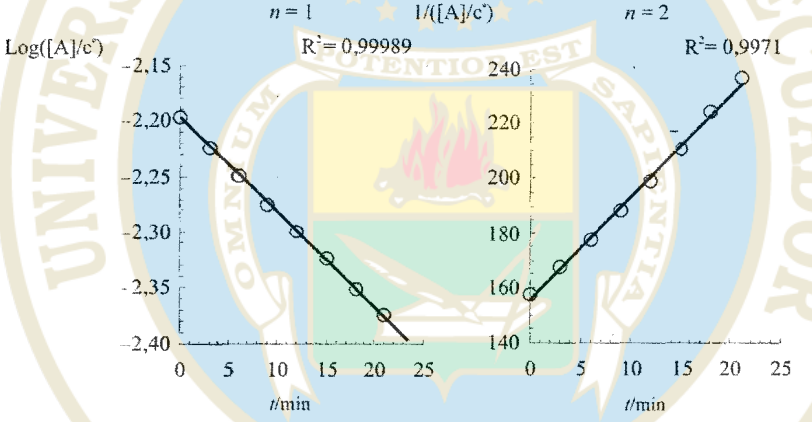

**(b)** Tomando $[A]/[A]_0 = \alpha = 0{,}69$ y $n = 1{,}5$ en la Ecuación (17.28), obtenemos $k_A = 0{,}408/t_\alpha [A]_0^{1/2}$. Sustituyendo los cuatro pares de valores $t_\alpha$ y $[A]_0$, da $10^3 k_A/(\text{dm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\text{-s})$, como 7,67; 7,64; 8,14 y 8,25. Promediando, obtenemos $k_A = 7{,}8 \times 10^{-3}\ \text{dm}^{3/2}/\text{mol}^{1/2}\text{-s}$.

**17.29** Se indicó anteriormente en la Sección 17.4 que el método de tanteo para determinar órdenes de reacción es bastante aproximado. Los datos para la descomposición del $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3$(g), especie A, a 155°C, son (donde $c^\circ \equiv 1$ mol/dm$^3$):

| $t$/min | 0 | 3 | 6 | 9 |
|---|---|---|---|---|
| $10^3[A]/c^\circ$ | 6,35 | 5,97 | 5,64 | 5,31 |
| $t$/min | 12 | 15 | 18 | 21 |
| $10^3[A]/c^\circ$ | 5,02 | 4,74 | 4,46 | 4,22 |

(*a*) Represente $\log_{10} 10^3[A]$ frente a $t$ y $(10^3[A])^{-1}$ frente a $t$ y vea si se puede decidir que representación es más lineal. (*b*) Haga una representación de Powell y vea si con ella se puede determinar el orden de reacción.

**(a)** Ambas representaciones muestran ajustes bastante buenos a una línea recta. La representación de log [A] frente a $t$ (correspondiente a $n = 1$) muestra un mejor ajuste, pero considerando la imprecisión de los datos cinéticos, no podemos excluir de forma absoluta $n = 2$ considerando esta representación.




**(b)** Se obtiene un buen ajuste para $n = 1$ y para $n = 3/2$; el ajuste para $n = 2$ no es bueno. Para decidir entre $n = 1$ y $n = 3/2$, necesitaríamos más datos en tiempos más largos.

**17.30** La reacción $n\text{-}C_3H_7Br + S_2O_3^{2-} \rightarrow C_3H_7S_2O_3^- + Br^-$ en disolución acuosa es de primer orden en $C_3H_7Br$ y de primer orden en $S_2O_3^{2-}$. A 37,5°C se obtuvieron los datos siguientes (donde $c^\circ = 1$ mol/dm³ y 1 ks = $10^3$ s):

| $10^3[S_2O_3^{2-}]/c^\circ$ | 96,6 | 90,4 | 86,3 | 76,6 | 66,8 |
|---|---|---|---|---|---|
| $t$/ks | 0 | 1,110 | 2,010 | 5,052 | 11,232 |

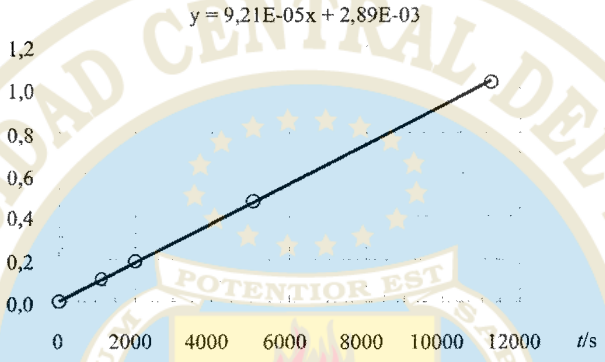
La concentración inicial de $C_3H_7Br$ era de 39,5 mmol/dm³. Calcule la constante cinética usando un método gráfico.

Apliquemos la Ecuación (17.22) con $a = 1$ y $b = 1$. Tomemos $B = S_2O_3^{2-}$ y $A = C_3H_7Br$. Entonces $a[B]_0 - b[A]_0 = 57{,}1$ mmol/dm³. Utilicemos $[A] - [A]_0 = [B] - [B]_0$ para calcular las concentraciones [A]. La representación de $\ln \{([B]/[B]_0)/([A]/[A]_0)\} \equiv \ln z$ vs. $t$ es lineal con una

pendiente $(a[B]_0 - b[A]_0)k$.
Los datos son

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| ln $z$ | 0 | 0,104 | 0,189 | 0,474 | 1,035 |
| $t$/s | 0 | 1110 | 2010 | 5052 | 11232 |

La pendiente es $9{,}2_0 \times 10^{-5}$ s$^{-1}$, así que $k = (9{,}2_0 \times 10^{-5}\ \text{s}^{-1})/(0{,}0571\ \text{mol/dm}^3) = 1{,}61 \times 10^{-3}$ dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$.



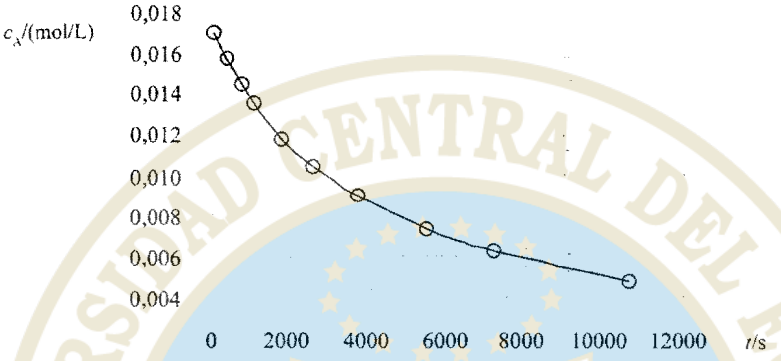

**17.31** En el tiempo $t = 0$, se introduce butadieno en un recipiente vacío a 326 °C, siguiéndose a continuación la reacción de dimerización $2C_4H_6 \rightarrow C_8H_{12}$, por medidas de presión. Se obtuvieron los datos siguientes (1 ks = $10^3$ s):

| $t$/ks | $P$/torr | $t$/ks | $P$/torr | $t$/ks | $P$/torr |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 632,0 | 1,751 | 535,4 | 5,403 | 453,3 |
| 0,367 | 606,6 | 2,550 | 509,3 | 7,140 | 432,8 |
| 0,731 | 584,2 | 3,652 | 482,8 | 10,600 | 505,3 |
| 1,038 | 567,3 | | | | |

(*a*) Calcule el orden de reacción usando el método de Powell o el del tiempo de vida fraccionario. (*b*) Evalúe la constante de velocidad.

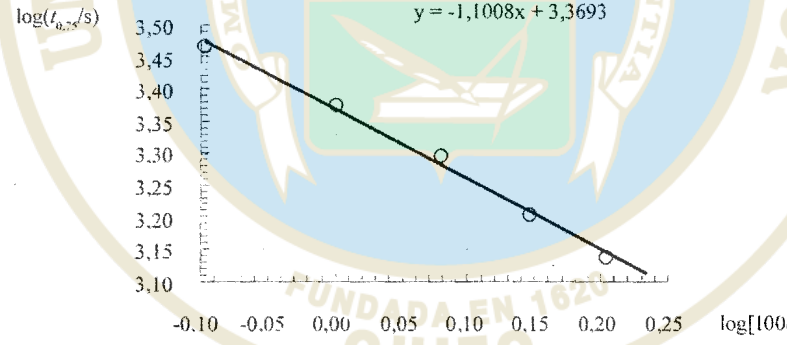
**(a)** La reacción tiene la forma $2A \rightarrow B$. Tenemos $P = P_A + P_B = (c_A + c_B)RT$.
Consideremos que $2z$ mol/dm$^3$ de A reaccionan para formar $z$ mol/dm$^3$ de B.
Entonces $c_A = c_{A,0} - 2z$ y $c_B = z = \frac{1}{2}(c_{A,0} - c_A)$. De ahí que $P = (c_A + \frac{1}{2}c_{A,0} - \frac{1}{2}c_A)RT = \frac{1}{2}(c_A + c_{A,0})RT$. Del mismo modo, $P_0 = c_{A,0}RT$, luego $c_A = (2P - P_0)/RT$ y $\alpha = c_A/c_{A,0} = 2P/P_0 - 1$, donde $P_0 = 632$ torr. Calculamos los valores $\alpha$ y representamos $\alpha$ vs. log $t$; comparándolo con las curvas (genéricas) de la representación de Powell observamos que el orden es 2. Alternativamente, podemos utilizar el método de vida fraccionario: los valores calculados

de $100c_A$/(mol/dm³) son 1.692; 1,556; 1,436; 1,345; 1,174; 1,035; 0,8929; 0,7349; 0,6252 y 0,4780. Representamos $c_A$ vs. $t$ y tomamos $\alpha = 0{,}75$. Del gráfico, obtenemos los tiempos que necesitamos de




$100c_A$/(mol/dm³) para realizar los siguientes cambios: de 1,6 a 1,2, de 1,4 a 1,05, de 1,2 a 0,90, de 1,0 a 0,75, de 0,8 a 0,6. Los valores de log $t_{0,75}$ son

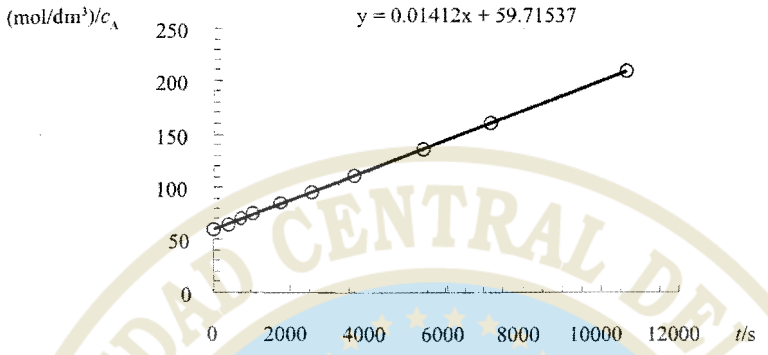
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| log $t_{0,75}$ | 3,138 | 3,204 | 3,297 | 3,375 | 3,467 |
| log [$100c_A$/(mol/dm³)] | 0,204 | 0,146 | 0,079 | 0 | −0,097 |




donde $c_\lambda$ es la concentración inicial A. La representación tiene una pendiente $-1{,}1 = 1 - n$, por tanto, $n = 2$.

**(b)** Aplicamos la Ecuación (17.16). Representamos $1/c_\lambda = 1/[A]$ vs. $t$. Los datos son

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| (mol/dm³)/$c_\lambda$ | 59,11 | 64,29 | 69,66 | 74,34 | 85,15 | |
| $t$/s | 0 | 367 | 731 | 1038 | 1751 | etc. |




La pendiente es 0,0141$_5$ dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$ = $k_A = ak = 2k$, y $k$ = 0,0071 dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$.

**17.32** Las velocidades iniciales $r_0$ de la reacción 2A + C ⟶ productos a 300 K, partiendo de varios conjuntos de concentraciones iniciales, son las siguientes (donde $c^\circ \equiv 1$ mol/dm$^3$):

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $[A]_0/c^\circ$ | 0,20 | 0,60 | 0,20 | 0,60 |
| $[B]_0/c^\circ$ | 0,30 | 0,30 | 0,90 | 0,30 |
| $[C]_0/c^\circ$ | 0,15 | 0,15 | 0,15 | 0,45 |
| $100r_0/(c^\circ/s)$ | 0,60 | 1,81 | 5,38 | 1,81 |

(*a*) Suponga que la ecuación cinética tiene la forma (17.5) y determine los órdenes parciales. (*b*) Calcule la constante cinética. (*c*) Explique por qué la determinación de la ecuación cinética y la constante cinética usando únicamente datos de velocidades iniciales puede, algunas veces, conducir a resultados erróneos. (*Sugerencia*: Véase la Sección 17.1).

**(a)** Los datos de las dos primeras columnas muestran que triplicando $[A]_0$ manteniendo $[B]_0$ y $[C]_0$ constantes, se triplica $r_0$, por tanto, $\alpha = 1$. La primera y la tercera columna muestran que triplicando $[B]_0$ a $[A]_0$ y $[C]_0$ constantes se multiplica la velocidad por 9, por tanto $\beta = 2$. La segunda y la cuarta columna muestran que $\gamma = 0$.

**(b)** $r_0 = k[A]_0[B]_0^2$, y utilizando los datos de la primera columna obtenemos $k = (0{,}0060\ c^\circ\ s^{-1})/(0{,}20\ c^\circ)(0{,}30\ c^\circ)^2 = 0{,}33$ dm$^6$ mol$^{-2}$ s$^{-1}$.

**(c)** En la ley de velocidad (1) de la Ecuación (17.6), [HBr] es inicialmente cero y los datos de las velocidades iniciales conducirían al resultado erróneo de $r = k[H_2][Br_2]^{1/2}$.

**17.33** Para la reacción A + B ⟶ C + D, en un experimento con $[A]_0$ = 400 mmol dm$^{-3}$ y $[B]_0$ = 0,400 mmol dm$^{-3}$ se obtuvieron los siguientes datos (donde $c^\circ \equiv 1$ mol/dm$^3$):

| $t$/s | 0 | 120 | 240 | 360 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^4[C]/c^\circ$ | 0 | 2,00 | 3,00 | 3,50 | 4,00 |

y un experimento con $[A]_0 = 0.400$ mmol dm$^{-3}$ y $[B]_0 = 1000$ mmol dm$^{-3}$ dio

| $10^{-3}t$/s | 0 | 69 | 208 | 485 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|
| $10^4[C]/c^\circ$ | 0 | 2,00 | 3,00 | 3,50 | 4,00 |

Determine la ecuación cinética y la constante cinética. Observe que se han elegido los números con el fin de que la determinación de los órdenes sea simple.

En el primer experimento, tenemos $[A]_0 >> [B]_0$, por tanto $[A]_0$ es esencialmente constante. Las concentraciones de B son 0,400; 0,200; 0,100 y 0,050 mmol/dm$^3$ para 0, 120, 240, y 360 s. El semiperíodo es, pues, constante a 120 s; de ahí que el orden con respecto a B sea 1. En el segundo experimento $[B]_0$ es constante y las concentraciones A son 0,400; 0,200; 0,100 y 0,050 mmol/dm$^3$ para 0, 69, 208, y 485 ks. Los semiperíodos son 69, 139, y 277 ks. El semiperíodo se multiplica por dos cuando la concentración A se divide a la mitad, por tanto $t_{1/2}$ es proporcional a $1/[A]$ y [ver Ecuación (17.29)] el orden con respecto a A es 2. De ahí que $r = k[A]^2[B]$. En el primer experimento, $r = -d[B]/dt = k[A]_0^2[B] \equiv k_B[B]$. La reacción es de pseudo primer orden y la Ecuación (17.14) da $[B] = [B]_0 e^{-k_B t}$; tenemos $k_B = -t^{-1} \ln([B]/[B]_0) = -(120\text{ s})^{-1} \ln \frac{1}{2} = 0{,}00578\text{ s}^{-1} = k(0{,}400\text{ mol/dm}^3)^2$ y $k = 0{,}036$ dm$^6$/mol$^2$-s.

**17.34** En la reacción A → productos, los datos obtenidos cuando $[A]_0 = 0{,}600$ mmol dm$^{-3}$, son:

| $t$/s | $[A]/[A]_0$ | $t$/s | $[A]/[A]_0$ |
|---|---|---|---|
| 0 | 1 | 400 | 0,511 |
| 100 | 0,829 | 600 | 0,385 |
| 200 | 0,688 | 1000 | 0,248 |
| 300 | 0,597 | | |

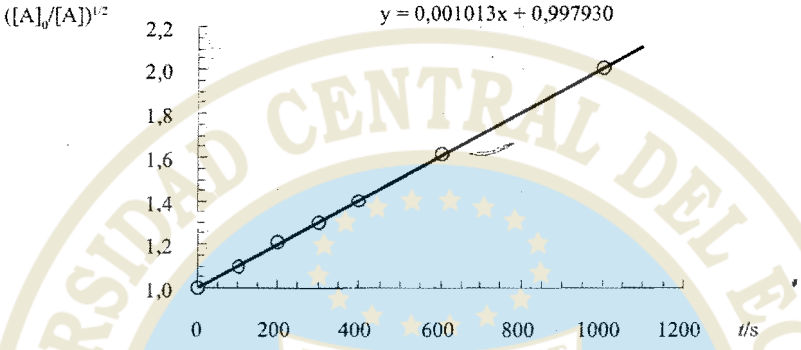
(*a*) Determine el orden de reacción. (*b*) Calcule la constante de velocidad.

**(a)** Representamos $\alpha = [A]/[A]_0$ vs. log $t$; la comparación con las curvas genéricas de la representación de Powell muestra que el orden es 3/2.
(Alternativamente, podemos utilizar el método de tiempo de vida fraccionario).

**(b)** De (17.28), donde $n = 1{,}5$, la representación $([A]_0/[A])^{1/2}$ vs. $t$ es lineal con una pendiente $\frac{1}{2}[A]_0^{1/2}k_A$. Los datos son

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $([A]_0/[A])^{1/2}$ | 1 | 1,098 | 1,206 | 1,294 | 1,399 | 1,612 | 2,01 |
| $t$/s | 0 | 100 | 200 | 300 | 400 | 600 | 1000 |

La pendiente es 0,00101 $s^{-1}$ = 0,5(0,600 mol/$dm^3$)$^{1/2}k_A$ y $k_A$ = 0,0026$_1$ $s^{-1}$ $dm^{3/2}$ $mol^{-1/2}$ = $ak$ = $k$.




**17.35** En la reacción 2A + B → C + D + 2E, los datos cuando $[A]_0$ = 800 mmol/L y $[B]_0$ = 2,00 mmol/L son:

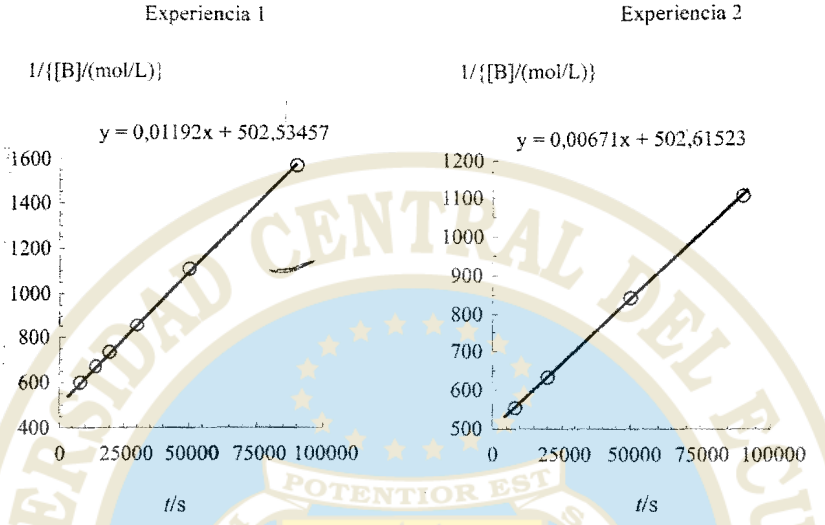
| $t$/ks | 8 | 14 | 20 | 30 | 50 | 90 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[B]/[B]_0$ | 0,836 | 0,745 | 0,680 | 0,582 | 0,452 | 0,318 |

y los datos cuando $[A]_0$ = 600 mmol/L y $[B]_0$ = 2,00 mmol/L son:

| $t$/ks | 8 | 20 | 50 | 90 |
|---|---|---|---|---|
| $[B]/[B]_0$ | 0,901 | 0,787 | 0,593 | 0,453 |

Determine la ecuación cinética y la constante de velocidad.

Para la primera experiencia, $[A]_0 >> [B]_0$, por tanto [A] es esencialmente constante.
La representación de Powell de $\alpha = [B]/[B]_0$ vs. log $t$ muestra que el orden con respecto a B es 2.
(Alternativamente, podemos utilizar el método de tiempo de vida fraccionario).
Para la segunda experiencia, [A] es también esencialmente constante.
Para las experiencias 1 y 2, tenemos $r_1 = -d[B]/dt = k[A]^{\alpha}_{0,1}[B]^2 = j_1[B]^2$ y $r_2 = k[A]^{\alpha}_{0,2}[B]^2 \equiv j_2[B]^2$. De ahí que $j_1/j_2 = k[A]^{\alpha}_{0,1}/k[A]^{\alpha}_{0,2} = ([A]_{0,1}/[A]_{0,2})^{\alpha}$. El pseudoorden es 2; la representación de 1/[B] vs. $t$ es lineal con una pendiente $j$. Para la experiencia 1, esta representación tendría una pendiente 0,0119 $dm^3$ $mol^{-1}$ $s^{-1}$; para la experiencia 2, la pendiente es 0,0067$_1$ $dm^3$ $mol^{-1}$ $s^{-1}$.
Por lo tanto $(0,800/0,600)^{\alpha}$ = 0,0119/0,0067$_1$ = 1,77$_1$ y $\alpha$ = (log 1,77$_3$)/(log 1,333) = 1,99 ≈ 2.
De la misma manera, $j_1 = k[A]^2_{0,1}$ y $k$ = (0,0119 $dm^3$ $mol^{-1}$ $s^{-1}$)/(0,800 mol/$dm^3$)$^2$ = 0,0186 $dm^9$ $mol^{-3}$ $s^{-1}$. (Los datos de la segunda experiencia dan 0,0186 $dm^9$ $mol^{-3}$ $s^{-1}$).




**17.36** Use una hoja de cálculo para encontrar $k_A$ del Ejemplo 17.3 (*a*) A partir de un análisis de regresión lineal del gráfico de 1/[A] frente a *t*. (*b*) por un ajuste de mínimos cuadradros de [A] frente a *t*, como se describe en el ejemplo 17.3. (*c*) Repita (*a*) y (*b*) para el ejercicio del Ejemplo 17.3

**(a)** La regresión lineal tiene una pendiente $1{,}289 \times 10^{-4}$ L mmol$^{-1}$ s$^{-1}$ y $k_A = 0{,}128_0$ L mol$^{-1}$ s$^{-1}$.

**(b)** Usando el Solver obtenemos $1{,}289 \times 10^{-4}$ L mmol$^{-1}$ s$^{-1}$.

**(c)** La regresión lineal para 1/[A] frente a *t* tiene una pendiente $k_A = 1{,}3647 \times 10^{-4}$ L mmol$^{-1}$ min$^{-1}$ = $(1{,}3647 \times 10^{-4})(1000/60)$ L mol$^{-1}$ s$^{-1}$ = $2{,}2745 \times 10^{-3}$ L mol$^{-1}$ s$^{-1}$. Asimismo (Sección 17.3) $k = k_A/3 = 7{,}58 \times 10^{-4}$ L mol$^{-1}$ s$^{-1}$. Para un ajuste de mínimos cuadrados de [A] vs. *t*, el Solver da $k_A = 1{,}2901 \times 10^{-4}$ L mmol$^{-1}$ min$^{-1}$ = $2{,}150 \times 10^{-3}$ L mol$^{-1}$ s$^{-1}$, y $k = k_A/3 = 7{,}17 \times 10^{-4}$ L mol$^{-1}$ s$^{-1}$

## Sección 17.5
## Ecuaciones cinéticas y constantes de equilibrio de reacciones elementales

**17.37** ¿Verdadero o falso? (*a*) La ecuación cinética para la reacción elemental A + B → productos, sistema ideal, tiene que ser $r = k$[A][B]. (*b*) La ecuación cinética para la reacción compuesta C + D → productos en un sistema ideal no puede ser $r = k$[C][D].

**(a)** V. **(b)** V.

**17.38** La constante de velocidad de la reacción elemental en fase gaseosa $N_2O_4 \rightarrow 2NO_2$ es $4.8 \times 10^4$ s$^{-1}$, a 25°C. Usando los datos del Apéndice calcule la constante de velocidad, a 25°C, para $2NO_2 \rightarrow N_2O_4$.

En una reacción elemental, $k_f/k_b = K_c$. Tenemos $-RT \ln K_p = \Delta G = [2(51{,}31) - 97{,}89]$ kJ/mol = 4730 J/mol. Entonces, $\ln K_p = -1{,}908$ y $K_p = 0{,}148$. De la Ecuación (6.25), $K_p =$

$K_c$ $RT$/(bar-dm$^3$/mol) y $K_c' = 0{,}148$(bar-dm$^3$/mol)/(0,08314 dm$^3$-bar/mol-K)(298,1 K) = 0,00597; luego $K_c = 0{,}00597$ mol/dm$^3$. Entonces, $k_b = k_f/K_c = (4.8 \times 10^4\ s^{-1})/(0{,}00597\ mol/dm^3) = 8{,}0 \times 10^6\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

**17.39** Para la reacción elemental A + B → 2C con constante cinética $k$, exprese $d$[A]/$dt$ y $d$[C]/$dt$ en términos de la velocidad de reacción $r$; después exprese $d$[A]/$dt$ y $d$[C]/$dt$ en términos de $k$ y de las concentraciones molares.

A partir de (17.4), $r = -d[A]/dt = \frac{1}{2}\, d[C]/dt$, así que $d[A]/dt = -r$ y $d[C]/dt = 2r$. De (17.5) para esta reacción elemental, $r = k[A][B]$. De ahí que $d[A]/dt = -k[A][B]$ y $d[C]/dt = 2k[A][B]$.

## Sección 17.6: Mecanismos de reacción

**17.40** ¿Verdadero o falso? (*a*) Si conocemos el mecanismo de una reacción incluyendo sus constantes cinéticas elementales, podemos calcular la ecuación cinética (suponiendo que se pueden resolver las ecuaciones diferenciales). (*b*) Si conocemos la ecuación cinética de una reacción, podemos deducir cuál debe ser su mecanismo.

**(a)** V. **(b)** F.

**17.41** Explique por qué el paso $Hg_2^{2+} \rightarrow 2Hg^{2+}$ no se puede dar en un mecanismo de reacción.

La carga no está equilibrada.

**17.42** Explique por qué las afirmaciones $k_1 > k_2$ ó $k_2 < k_1$ para el mecanismo dado en el Ejemplo 17.7 no tienen sentido.

$k_1$ y $k_2$ tienen dimensiones (unidades) diferentes y no se pueden comparar entre sí.

**17.43** Para la reacción del Ejemplo 17.4, aparte del mecanismo (17.56) deduzca otro mecanismo con Ecuación cinética (17.55) y que tenga una etapa limitante.

De la regla 1 obtenemos la composición rds como $H_2NO_2Br$. Una posibilidad es $H^+ + Br^- \rightleftarrows HBr$ (equilibrio rápido), $HBr + HNO_2 \rightarrow ONBr + H_2O$ (rds lento), $ONBr + C_6H_5NH_2 \rightarrow C_6H_5N_2^+ + H_2O + Br^-$.

**17.44** Para la reacción en disolución acuosa a 25°C $OCl^- + I^- \rightarrow OI^- + Cl^-$, las velocidades iniciales $r_0$ en función de las concentraciones iniciales (donde $c^\circ \equiv 1$ mol/dm$^3$) son:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $10^2[ClO^-]/c^\circ$ | 4,00 | 2,00 | 2,00 | 2,00 |
| $10^2[I^-]/c^\circ$ | 2,00 | 4,00 | 2,00 | 2,00 |
| $10^3[OH^-]/c^\circ$ | 1000 | 1000 | 1000 | 250 |
| $10^5 r_0/(c^\circ s^{-1})$ | 0,48 | 0,50 | 0,24 | 0,94 |

(*a*) Determine la ecuación cinética y la constante de velocidad. (*b*) Establezca un mecanismo compatible con la ecuación cinética empírica.

**(a)** Para las experiencias 1 y 3, la concentración inicial $ClO^-$ se divide en dos mientras que las demás concentraciones iniciales se mantienen constantes; puesto que la velocidad se divide por dos, podemos concluir que el orden con respecto a $ClO^-$ es 1. Del mismo modo, las experiencias 2 y 3 nos indican que el orden con respecto a $I^-$ es 1. Para las experiencias 3 y 4, la concentración inicial $OH^-$ se multiplica por ¼ y la velocidad por cuatro. De este modo, el orden con respecto a $OH^-$ es −1. Por lo tanto, $r = k[I^-][ClO^-]/[OH^-]$. Para la experiencia 1, $0{,}00048\ c^\circ/s = k(0{,}00200\ c^\circ)(0{,}00400\ c^\circ)/(1{,}000\ c^\circ)$ y $k = 60\ s^{-1}$.

**(b)** Consideremos un mecanismo con una etapa de velocidad limitante (rds). A partir de las reglas 1*b* y 2 de la Sección 17.6, la composición total de los reactivos rds es $I^- + ClO^- - OH^- + xH_2O = ClIO_xH_{2x-1}^-$ y la especie $OH^-$ es un producto de un proceso de equilibrio anterior y $OH^-$ no aparece en los rds. Para mantener $2x - 1$ no negativo, $x$ debe ser mayor o igual que 1. La suposición más simple es $x = 1$. Esto indica que la composición de rds es $ClIOH^-$. Un mecanismo plausible que cumpla con los dos requisitos previos y que proporcione la estequiometría adecuada es $OCl^- + H_2O \rightleftarrows OH^- + HOCl$ (equilibrio rápido); $HOCl + I^- \rightarrow HOI + Cl^-$ (rds); $HOI + OH^- \rightarrow OI^- + H_2O$ (rápida).

**17.45** La reacción en fase gaseosa $2NO_2Cl \rightarrow 2NO_2 + Cl_2$, cumple $r = k[NO_2Cl]$. Deduzca dos mecanismos compatibles con esta ecuación cinética.

La composición de los reactivos de la etapa de velocidad limitante es $NO_2Cl$. Un mecanismo posible es $NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl$ (lenta), $Cl + NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl_2$ (rápida). Otra posibilidad es $NO_2Cl \rightarrow NO_2 + Cl$ (lenta), $Cl + Cl \rightarrow Cl_2$ (rápida), con números estequiométricos 2 y 1 para los procesos 1 y 2, respectivamente.

**17.46** La reacción en solución acuosa $2Cr^{2+} + Tl^{3+} \rightarrow 2Cr^{3+} + Tl^+$ cumple $r = k[Cr^{2+}][Tl^{3+}]$. Deduzca dos mecanismos compatibles con esta ecuación cinética.

La composición de los reactivos de la etapa de velocidad limitante es $CrTl^{5+}$. Una posibilidad es $Cr^{2+} + Tl^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Tl^{2+}$ (lenta), $Tl^{2+} + Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + Tl^+$ (rápida). Otra posibilidad es $Cr^{2+} + Tl^{3+} \rightleftarrows CrTl^{5+}$ (equilibrio), $CrTl^{5+} \rightarrow Cr^{3+} + Tl^{2+}$ (lenta), $Tl^{2+} + Cr^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + Tl^+$ (rápida).

**17.47** La reacción en fase gaseosa $2NO_2 + F_2 \rightarrow 2NO_2F$ cumple $r = k[NO_2][F_2]$. Deduzca un mecanismo compatible con esta ecuación cinética.

La composición de los reactivos de la etapa de velocidad limitante es $NO_2F_2$. Un posible mecanismo es $NO_2 + F_2 \rightarrow NO_2F + F$ (lenta), $F + NO_2 \rightarrow NO_2F$ (rápida). Otra posibilidad es $NO_2 + F_2 \rightleftarrows NO_2F_2$ (equilibrio), $NO_2F_2 \rightarrow NO_2F + F$ (lenta), $F + NO_2 \rightarrow NO_2F$ (rápida).

**17.48** La reacción en fase gaseosa $XeF_4 + NO \rightarrow XeF_3 + NOF$ cumple $r = k[XeF_4][NO]$. Deduzca un mecanismo compatible con esta ecuación cinética.

$XeF_4 + NO \rightarrow XeF_3 + NOF$.

**17.49** La reacción en fase gaseosa $2Cl_2O + 2N_2O_5 \rightarrow 2NO_3Cl + 2NO_2Cl + O_2$ presenta una Ecuación cinética $r = k[N_2O_5]$. Deduzca un mecanismo compatible con esta ecuación cinética.

Los reactivos de la etapa de velocidad limitante tienen la composición $N_2O_5$. Un mecanismo compatible

es el proceso lento $N_2O_5 \rightarrow NO_2 + NO_3$ seguido de una serie de procesos rápidos que proporcionan la estequiometría correcta. Una de las múltiples posibilidades para esta serie de procesos rápidos es $NO_2 + Cl_2O \rightarrow NO_2Cl + OCl$, $OCl + NO_3 \rightarrow NO_3Cl + O$, $O + O \rightarrow O_2$. (El número estequiométrico de todos los procesos excepto el último es 2).

**17.50** Proponga para la reacción $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \rightarrow 2Hg^{2+} + Tl^{+}$ otro mecanismo, además del dado en el Ejemplo 17.7, que de la Ecuación cinética (17.63).

Los reactivos de la etapa de velocidad limitante tienen una composición global $HgTl^{3+}$, y $Hg^{2+}$ es un producto en un equilibrio que precede a la etapa de velocidad limitante. Otros dos mecanismos además del mencionado en el Ejemplo 17.1 son: $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \leftrightarrows HgTl^{3+} + Hg^{2+}$ (equilibrio rápido), $HgTl^{3+} \rightarrow Hg^{2+} + Tl^{+}$ (lenta); y $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \leftrightarrows Hg^{+} + Tl^{2+} + Hg^{2+}$ (equilibrio rápido), $Hg^{+} + Tl^{2+} \rightarrow Hg^{2+} + Tl^{+}$ (lenta).

**17.51** Explique por qué es virtualmente cierto que la reacción homogénea en fase gaseosa $2NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$ no ocurre por un mecanismo de una sola etapa.

La reacción inversa ocurriría por un mecanismo de un solo proceso $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. Sin embargo, es bastante improbable que exista un proceso elemental tetramolecular.

**17.52** La descomposición en fase gaseosa del ozono, $2O_3 \rightarrow 3O_2$, se cree que tiene lugar de acuerdo con el mecanismo:

$$O_3 + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} O_2 + O + M$$

$$O + O_3 \xrightarrow{k_2} 2O_2$$

siendo M cualquier molécula. (*a*) Verifique que $d[O_2]/dt = 2k_2[O][O_3] + k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M]$. Escriba una expresión similar para $d[O_2]/dt$. (*b*) Use la aproximación del estado estacionario para [O], a fin de simplificar las expresiones en el apartado (*a*) en la siguiente forma: $d[O_2]/dt = 3k_2[O_3][O]$ y $d[O_3]/dt = -2k_2[O_3][O]$. (*c*) Demuestre que cuando la aproximación del estado estacionario para el [O] se sustituye tanto en $d[O_2]/dt$ como en $d[O_3]/dt$, se obtiene:

$$r = \frac{k_1 k_2 [O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]/[M]}$$

(*d*) Suponga que la etapa 1 está muy próxima al equilibrio, así como la 2 es limitante, y deduzca una expresión para *r*. *Sugerencia*: Debido a que el $O_2$, aparece como producto tanto en la etapa 2 determinante de la velocidad, como en la etapa 1 previa, este problema no es nada sencillo. A partir de la estequiometría global, tenemos $r = 1/3\ d[O_2]/dt$. La velocidad de producción de $O_2$, en la etapa 2 limitante es $(d[O_2]/dt)_2 = 2k_2[O][O_3]$. Sin embargo, cada vez que ocurre la etapa 2, la etapa 1 se produce una vez dando una molécula de $O_2$. Por tanto, cada vez que ocurre la etapa limitante, se producen tres moléculas de $O_2$ y la velocidad total de producción de $O_2$ es $d[O_2]/dt = 3k_2[O][O_3]$. (*e*) ¿Bajo que condición la aproximación del estado estacionario se reduce a la aproximación de equilibrio?

**(a)** $d[O_2]/dt = 2k_2[O][O_3] + k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M]$.
$d[O_3]/dt = -k_1[O_3][M] + k_{-1}[O_2][O][M] - k_2[O][O_3]$.

**(b)** $d[O]/dt = 0 = k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] - k_2[O][O_3]$, por tanto, $k_1[O_3][M] - k_{-1}[O_2][O][M] = k_2[O][O_3]$. La sustitución de las expresiones de $d[O_2]/dt$ y $d[O_3]/dt$ en (a) da como resultado $d[O_2]/dt = 3k_2[O][O_3]$ y $d[O_3]/dt = -2k_2[O][O_3]$.

**(c)** De (*b*) obtenemos $[O] = k_1[O_3][M]/(k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3])$. Tenemos $r = -\frac{1}{2}\, d[O_3]/dt = k_2[O][O_3] = k_1k_2[O_3]^2[M]/(k_{-1}[O_2][M] + k_2[O_3]) = k_1k_2[O_3]^2/(k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]/[M])$. También, $r = (1/3)d[O_2]/dt = k_2[O][O_3] =$ etc.

**(d)** Si el proceso 1 está en equilibrio, entonces $k_1/k_{-1} = [O_2][O][M]/[O_3][M]$ y $[O] = k_1[O_3]/k_{-1}[O_2]$. Tal y como indica el enunciado del problema, $r = \frac{1}{3}\, d[O_2]/dt = k_2[O][O_3] = k_1k_2[O_3]^2/k_{-1}[O_2]$.

**(e)** Si $k_2[O_3]/[M] \ll k_{-1}[O_2]$ (i.e., if $k_{-1}[O_2][M] \gg k_2[O_3]$), se puede despreciar el segundo término en el denominador de la expresión del estado estacionario, dando, de este modo, la expresión de la etapa de velocidad limitante.

**17.53** (*a*) Aplique la aproximación del estado estacionario al mecanismo (17.8) de la descomposición de $N_2O_5$, y demuestre que $r = k[N_2O_5]$ donde $k = k_ak_b/(k_{-a}+2k_b)$. *Sugerencia:* Use la aproximación del estado estacionario para ambos intermedios. (*b*) Aplique la aproximación de la etapa limitante al mecanismo del $N_2O_5$, suponiendo que la etapa *b* es lenta comparada con las etapas $-a$ y *c*. (*c*) ¿En qué condiciones la ecuación cinética en (*a*) se reduce a la de (*b*)? (*d*) La constante de velocidad para la reacción del Problema 17.49 es numéricamente igual a la constante de velocidad de la descomposición del $N_2O_5$. Deduzca un mecanismo para la reacción del Problema 17.49 que explique este hecho.

**(a)** $d[NO]/dt = 0 = k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][NO_3]$ y $k_c[NO][NO_3] = k_b[NO_2][NO_3]$. $d[NO_3]/dt = 0 = k_a[N_2O_5] - k_{-a}[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] - k_c[NO][NO_3] = k_a[N_2O_5] - k_{-a}[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3] - k_b[NO_2][NO_3]$ y $[NO_3] = k_a[N_2O_5]/(k_{-a} + 2k_b)[NO_2]$. Entonces $r = -\frac{1}{2}\, d[N_2O_5]/dt = -\frac{1}{2}(-k_a[N_2O_5] + k_{-a}[NO_2][NO_3]) = \frac{1}{2}\, k_a[N_2O_5] - \frac{1}{2}\, k_{-a}k_a[N_2O_5]/(k_{-a} + 2k_b) = [k_ak_b/(k_{-a} + 2k_b)][N_2O_5] = k[N_2O_5]$ y $k = k_ak_b/(k_{-a} + 2k_b)$.

**(b)** Si la etapa *b* es la etapa de velocidad limitante y la etapa *a* es de equilibrio, entonces $k_a/k_{-a} = [NO_2][NO_3]/[N_2O_5]$. La velocidad de reacción es igual a la de la etapa de velocidad limitante *b* (ya que el número estequiométrico de la etapa *b* es 1), luego $r = k_b[NO_2][NO_3] = (k_bk_a/k_{-a})[N_2O_5]$.

**(c)** Si $k_{-a} \gg 2k_b$, entonces la ley de velocidad del estado estacionario de la parte (*a*) se reduce a la ley de velocidad de la etapa de velocidad limitante de (*b*). (Naturalmente, ésta es una condición necesaria para la validez de la aproximación de la etapa de velocidad limitante).

**(d)** A partir de este problema, observamos que *k* de la descomposición $N_2O_5$ es una función de $k_a$, $k_{-a}$, y $k_b$. Por tanto, claramente vemos que el mecanismo de la reacción del Problema 17.49 empieza con las etapas *a* y *b* del mecanismo de la Ecuación (17.8). Tras la etapa *b*, necesitamos procesos que proporcionen la estequiometría correcta. Un posible mecanismo es $N_2O_5 \rightleftarrows NO_2 + NO_3$ (equilibrio rápido), $NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + O_2 + NO_2$ (lento, velocidad limitante), $NO_2 + Cl_2O \rightarrow NO_2Cl + OCl$, $OCl + NO \rightarrow NO_2Cl$, $NO_2Cl + O_2 \rightarrow NO_3Cl + O$, $O + O \rightarrow O_2$. (El número estequiométrico de todos los procesos excepto el último es 2).

**17.54** Verifique que cada uno de los mecanismos (17.60), (17.61) y (17.62) dan $r=k[NO]^2[O_2]$.

Para (17.60), $r = \frac{1}{2}\, d[NO_2]/dt = k_2[N_2O_2][O_2]$; el equilibrio inicial da $[N_2O_2]/[NO]^2 = K_{c,1} = k_1/k_{-1}$ y $[N_2O_2] = (k_1/k_{-1})[NO]^2$, por tanto $r = (k_2k_1/k_{-1})[NO]^2[O_2]$. Para (17.61), $r = \frac{1}{2}\, d[NO_2]/dt = k_2[NO_3][NO]$ y $k_1/k_{-1} = [NO_3]/[NO][O_2]$, luego $r = (k_2k_1/k_{-1})[NO]^2[O_2]$. Para (17.62), $r = k[NO]^2[O_2]$.

## Sección 17.7 Integración de las ecuaciones cinéticas con ordenador

**17.55** Considere una reacción con $d[A]/dt = -k[A]^n$ con $n = 1$, $k = 0{,}15\ s^{-1}$ y $[A]_0 = 1{,}0000$ mol/L. Use una hoja de cálculo para aplicar el método de Euler para calcular [A] a 1 s y 3 s; tome $\Delta t = 0{,}2$ s y luego repita con $\Delta t = 0{,}1$ s. Compare sus resultados con la solución exacta. (*Sugerencia*: Designe celdas para $n$, $\Delta t$ y $k$. Ponga los valores de $t$ en la columna A, y los valores calculados por el método de Euler para [A] en la columna B).

El resultado exacto para t=1,00 s es $[A] = [A]_0e^{-kt} = (1{,}00\ mol/L)\, e^{-(0{,}15\ s^{-1})(1{,}00\ s)} = 0{,}860708$ mol/L y es 0,637628 mol/L para t=3,00 s. Para esta reacción $g([A])$ en (17.64) es $g([A]) = -k[A]^n = -k[A]$ y $[A]_1 = [A]_0 - k[A]_0\,\Delta t$. El primer número de la columna A (columna que indica el tiempo) es 0 y la siguiente entrada de la columna A es la primera entrada más $\Delta t$. El primer número de la columna B es 1 y la siguiente entrada contiene la fórmula de Euler. Los resultados para 1 s y 3 s son 0,85873 y 0,63325 mol/L para $\Delta t = 0{,}2$ s y 0,85973 y 0,63546 para $\Delta t = 0{,}1$ s.

**17.56** Repita el Problema 17.55 con $n = 2$, $[A]_0 = 1{,}0000$ mol/L y $k = 0{,}15$ L/mol s.

El valor exacto a 1,00 s es [Ecuación (17.17)] $[A] = (1{,}00\ mol/L)/[1 + (0{,}15\ L/mol\text{-}s)(1{,}00\ s)(1{,}00\ mol/L)] = 0{,}869565$ y es 0,689655 para 3,00 s. Si la hoja de cálculo del Problema 17.55 está convenientemente configurada, sólo se necesita modificar $n$ de 1 a 2 para obtener los resultados de Euler para este problema, que son 0,86627 y 0,68421 mol/L para $\Delta t = 0{,}2$ s y 0,86795 y 0,68697 mol/L para $\Delta t = 0{,}1$ s.

**17.57** Repita el Problema 17.55 usando el método de Euler modificado (*Sugerencia*: Ponga los valores de $t$ en la columna A, los valores de $[A]_{n+1/2}$ en la columna B, los valores de $[A]_n$ en la columna C. Véase que las fórmulas de la columna B se refieren a las celdas de la columna C y por lo tanto no aparecerán números en la columna B hasta que se haya completado la columna C. La primera columna contendrá $t_0$ $[A]_{1/2}$ y $[A]_0$).

Tenemos $g[A] = -k[A]$ en las fórmulas de Euler modificadas. Las entradas superiores de las columnas de $t$ y $[A]_n$ son 0 y 1 respectivamente, y la entrada superior de la columna $[A]_{n+1/2}$ es $[A]_{1/2} = [A]_0 - k[A]_0\,\Delta t/2$. Los resultados de Euler modificados $n = 1$ a 1 y 3 s son 0,860728 y 0,637672 mol/L para $\Delta t = 0{,}2$ s y 0,860713 y 0,637639 mol/L para $\Delta t = 0{,}1$ s. Comparándolos con los valores exactos del Problema 17.55 se observa que los resultados de Euler modificados son bastante buenos y mejores que los resultados de Euler.

**17.58** Use alguno de los programas que se mencionan hacia el final de la Sección 17.7 para resolver en el sistema de reacciones (17.35) concentraciones frente a tiempo con $[A]_0 = 1{,}00$ mol/L, $[B]_0 = [C]_0 = 0$, $k_1 = 0{,}002\ s^{-1}$, y $k_2 = k_1/6$. Compare alguno de los resultados de [B] con los de la solución exacta (17.40).

Use el programa que se le indica.

## Sección 17.8 Influencia de la temperatura en las constantes cinéticas

**17.59** ¿Verdadero o falso? (*a*) Como la Ecuación de Arrhenius contiene la constante de los gases $R$, la Ecuación de Arrhenius sólo se puede aplicar a las reacciones en fase gaseosa. (*b*) La Ecuación de Arrhenius se cumple de forma exacta. (*c*) El factor preexponencial A tiene las mismas unidades para todas las reacciones.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** F.

**17.60** La reacción $2DI \rightarrow D_2 + I_2$ tiene $k = 1{,}2 \times 10^{-3}$ dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$ a 660 K y $E_a = 177$ kJ/mol. Calcule $k$ a 720 K para esta reacción.

$$k = Ae^{-E_a/RT},\ k(T_2)/k(T_1) = \exp\left[(E_a/R)(T_1^{-1} - T_2^{-1})\right]k_{720} = (0{,}0012\ \text{dm}^3\text{/mol-s})\ \exp\left[\frac{177000\ \text{J/mol}}{8{,}314\ \text{J/mol-K}}\left(\frac{1}{660\ \text{K}} - \frac{1}{720\ \text{K}}\right)\right] = 0{,}018\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$$

**17.61** Las constantes cinéticas para la reacción en fase gaseosa $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, a varias temperaturas, son ($c^\circ \equiv 1$ mol/dm$^3$):

| $10^3 k/(c^{\circ -1}\text{s}^{-1})$ | 0,54 | 2,5 | 14 | 25 | 64 |
|---|---|---|---|---|---|
| $T$/K | 599 | 629 | 666 | 683 | 700 |

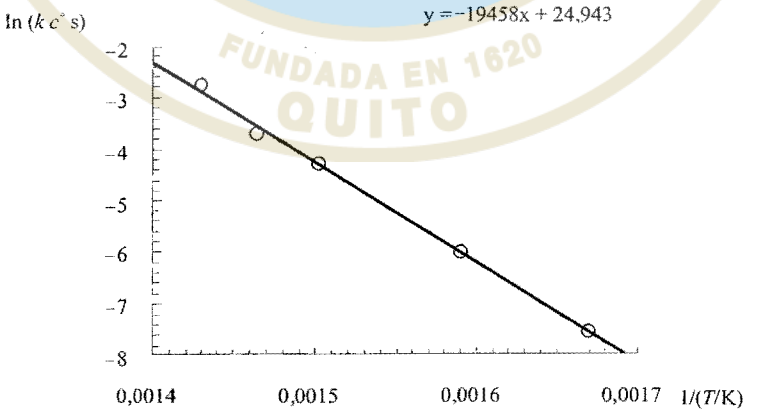
Calcule $E_a$ y $A$ gráficamente.

$k = Ae^{-E_a/RT}$ y $\ln k = \ln A - E_a/RT$. Representamos ln $k$ vs. $1/T$. Los datos son

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\ln(k\,c^\circ\,\text{s})$ | −7,52 | −5,99 | −4,27 | −3,69 | −2,75 | |
| $w10^3/T$ | 1,669 | 1,590 | 1,502 | 1,464 | 1,429 | K$^{-1}$ |

La pendiente es $-19500\ \text{K}^{-1} = -E_a/(8{,}314$ J/mol-K) y $E_a = 162$ kJ/mol. La intersección para $1/T = 0$ es $25{,}_0 = \ln(A\,c^\circ\,\text{s})$; $A = 7 \times 10^{10}$ dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$.

(Calculamos la intersección a partir de la pendiente y de un punto del gráfico).



**17.62** Los valores de $k$ para la reacción $2HI \rightarrow H_2 + I_2$ son 1,2 x $10^{-3}$ y 3,0 x $10^{-5}$ $dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$ a 700 y 629 K, respectivamente. Calcule $E_a$ y $A$.

$k = Ae^{-E_a/RT}$, $k_{T_2}/k_{T_1} = \exp[(E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)]$, $\ln(k_{T_2}/k_{T_1}) = (E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2) = \ln(0{,}000030/0{,}0012) = [E_a/(1{,}987\ \text{cal/mol-K})][1/(700\ \text{K}) - 1/(629\ \text{K})]$ y $E_a \approx 45{,}5$ kcal/mol.

$A = ke^{E_a/RT} = (0{,}0012\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}) \exp[(45500\ \text{cal/mol})/(1{,}987\ \text{cal/mol-K})(700\ \text{K})] = 1{,}9 \times 10^{11}\ dm^3\ mol^{-1}\ s^{-1}$.

**17.63** ¿Qué valor de $k$ predice la Ecuación de Arrhenius cuando $T \rightarrow \infty$? ¿Es este resultado razonable desde un punto de vista físico?

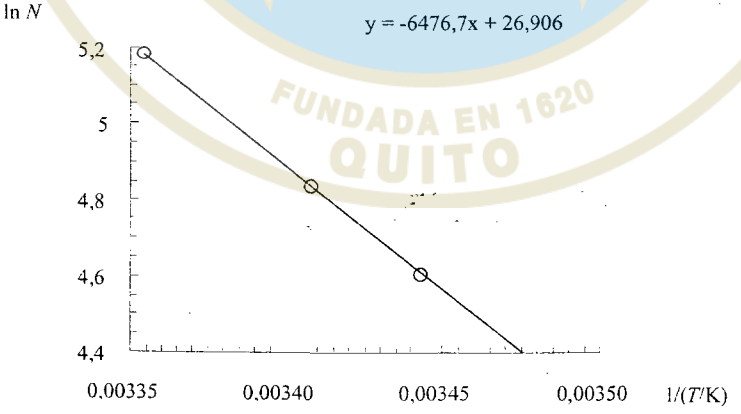
$k = Ae^{-E_a/RT}$. Cuando $T \rightarrow \infty$, $E_a/RT$ tiende a 0 y $k$ a $A$. A medida que $T \rightarrow \infty$, la velocidad de colisión tiende a infinito y la fracción de colisiones que alcanzan al menos la energía de activación, se aproxima a 1, así que el gráfico de la teoría de colisiones nos lleva a pensar que la velocidad se incrementará sin límite a medida que $T \rightarrow \infty$, en vez de aproximarse a un valor límite superior, tal y como se predice en la Ecuación de Arrhenius.

**17.64** El número de sonidos por minuto que emite un grillo (*Oecanthus fultoni*) a diferentes temperaturas es 178 a 25°C, 126 a 20,3°C, y 100 a 17,3°C. (*a*) Calcule la energía de activación del proceso de emisión de sonido. (*b*) Calcule la velocidad de emisión de sonido que se daría a 14,0 °C.
Compare el resultado con la regla que dice que la temperatura Fahrenheit es igual a 40 más el número de sonidos emitidos por un grillo en 15 segundos.

**(a)** $\ln k = \ln A - E_a/RT$. Una representación de ln $N$ vs. $1/T$ (donde $N$ es la velocidad de emisión de sonidos) tiene una pendiente $-E_a/R$. Tenemos

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ln $N$ | $5{,}18_2$ | $4{,}83_6$ | $4{,}60_5$ | |
| $10^3/T$ | 3,354 | 3,408 | 3,443 | $K^{-1}$ |

La representación es lineal con una pendiente $-6{,}48 \times 10^3\ K^{-1} = -E_a/(1{,}987\ \text{cal/mol-K})$ y $E_a = 12{,}9$ kcal/mol.




**(b)** A 14,0°C, $10^3/T = 3{,}482_5\ K^{-1}$ y observamos en el gráfico el valor ln $N = 4{,}35$. Por tanto, $N = 77$ por

minuto. La regla proporciona la temperatura Fahrenheit 40 + ¼(77) = 59°F. De hecho, 14,0°C es 57°F. por tanto hay un error de 2°F en cuanto a los sonidos.

**17.65** La reacción en fase gaseosa $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$ presenta:

$$k = 2{,}05 \times 10^{13} \exp(-24{,}65 \text{ kcal mol}^{-1}/RT)\ \text{s}^{-1}$$

(*a*) Dé el valor de $A$ y de $E_a$. (*b*) Encuentre $k(0°C)$. (*c*) Calcule $t_{1/2}$ a –50°C, 0°C, y 50°C.

**(a)** $A = 2{,}05 \times 10^{13}\ \text{s}^{-1}$ y $E_a = 24{,}65$ kcal/mol.

**(b)** $k(0°C) = (2{,}05 \times 10^{13}\ \text{s}^{-1}) \times \exp[(-24650 \text{ cal/mol})/(1.987 \text{ cal/mol-K})(273{,}15 \text{ K})] = 3{,}87 \times 10^{-7}\ \text{s}^{-1}$.

**(c)** Las unidades de $k$ y la ley de velocidad de la Ecuación (17.6) muestran que el orden es 1. Las Ecuaciones (17.15) y (17.11) dan $k_A t_{1/2} = 0{,}693 = a k t_{1/2} = 2k t_{1/2}$ y $t_{1/2} = 0{,}693/2k$. A partir de la expresión dada $k(T)$, hallamos $k(-50°C) = 1{,}47 \times 10^{-11}\ \text{s}^{-1}$ y $k(50°C) = 4{,}36 \times 10^{-4}\ \text{s}^{-1}$. Encontramos $t_{1/2}(-50°C) = 2{,}36 \times 10^{10}$ s; $t_{1/2}(0°C) = 8{,}95 \times 10^{5}$ s; y $t_{1/2}(50°C) = 795$ s.

**17.66** Calcule la fracción de colisiones en las que la energía cinética relativa a lo largo de la línea de colisión supera (80 kJ/mol)/$N_A$, para T = 300 K, 310 K, y 320 K.

Esta fracción de colisiones es igual a $e^{-\varepsilon/kT} = \exp(-N_A\varepsilon/RT) = \exp[-(80000 \text{ J/mol})/(8{,}3145 \text{ J/mol-K})T] = \exp[-9622/(T/\text{K})]$.

**(a)** $\exp(-9622/300) = e^{-32{,}07} = 1{,}2 \times 10^{-14}$;

**(b)** $\exp(-9622/310) = e^{-31{,}04} = 3{,}3 \times 10^{-14}$;

**(c)** $e^{-30{,}07} = 8{,}7 \times 10^{-14}$. (Cada incremento de 10°C casi triplica la fracción).

**17.67** Demuestre que la energía de activación observada para un sistema que tenga los dos mecanismos competitivos dados por (17.72), siendo la primera etapa del segundo mecanismo la etapa limitante, es:

$$E_a = \frac{k_1(T)E_{a,1} + k_2(T)E_{a,2}}{k_1(T) + k_2(T)}$$

De (17.43), la constante de velocidad observada es $k = k_1 + k_2 = A_1 e^{-E_{a,1}/RT} + A_2 e^{-E_{a,2}/RT}$.
De la Ecuación (17.68), $E_a = RT^2\, d\ln k/dT = RT^2(dk/dT)\ln(k_1 + k_2) = RT^2[1/(k_1 + k_2)](dk_1/dT + dk_2/dT) = [RT^2/(k_1 + k_2)][(E_{a,1}/RT^2)A_1 e^{-E_{a,1}/RT} + (E_{a,2}/RT^2)A_2 e^{-E_{a,2}/RT}] = (E_{a,1}k_1 + E_{a,2}k_2)/(k_1 + k_2)$.

**17.68** Para la reacción elemental en fase gaseosa $CO + NO_2 \rightarrow CO_2 + NO$, se tiene que $E_a = 116$ kJ/mol. Use los datos del Apéndice para calcular $E_a$ de la reacción inversa.

$\Delta H_{298} = (-393{,}509 + 90{,}25 + 110{,}525 - 33{,}18)$ kJ/mol = –225.91 kJ/mol. Puesto que $\Delta n_g = 0$, tenemos $\Delta H = \Delta U$, y usando $E_{a,f} - E_{a,b} = \Delta U$ da como resultado 116 kJ/mol – $E_{a,b}$ = –226 kJ/mol. Por lo tanto, $E_{a,b} = 342$ kJ/mol.

**17.69** Para el mecanismo (1) A + B $\rightleftarrows$ C + D; (2) 2C $\rightarrow$ G + H, la etapa 2 es la que determina la velocidad de reacción. Dadas las energías de activación: $E_{a,1} = 120$ kJ/mol, $E_{a,-1} = 96$ kJ/mol, y $E_{a,2} = 196$ kJ/mol, calcule la $E_a$ de la reacción global.

La condición de equilibrio para la etapa 1 da $k_1/k_{-1} = [C][D]/[A][B]$. Tenemos $r = d[G]/dt = k_2[C]^2 = k_2(k_1[A][B]/k_{-1}[D])^2 = (k_1^2 k_2/k_{-1}^2)[A]^2[B]^2/[D]^2$, por tanto, $k = k_1^2 k_2/k_{-1}^2$ y $Ae^{-E_a/RT} = A_1^2 e^{-2E_{a,1}/RT} A_2 e^{-E_{a,2}/RT} / A_{-1}^2 e^{-2E_{a,-1}/RT}$. Por tanto, $E_a = 2E_{a,1} + E_{a,2} - 2E_{a,-1} = (240 + 196 - 192)$ kJ/mol = 244 kJ/mol.

**17.70** (*a*) Encuentre la energía de activación de una reacción cuya constante de velocidad se multiplica por 6,50 cuando se aumenta la temperatura de 300 a 310 K. (*b*) Para una reacción con $E_a = 19$ kJ/mol (4,5 kcal/mol), cuando se aumenta la temperatura de 300 a 310 K, ¿por qué factor viene multiplicado *k*?

**(a)** $k_2/k_1 = Ae^{-E_a/RT_2} / Ae^{-E_a/RT_1} = e^{(E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)}$. $\ln(k_2/k_1) = (E_a/R)(1/T_1 - 1/T_2)$ y $\ln 6{,}50 = [E_a/(8{,}314 \text{ J/mol-K})] \times [(300{,}0 \text{ K})^{-1} - (310{,}0 \text{ K})^{-1}]$ y $E_a = 145$ kJ/mol = 34,6 kcal/mol.

**(b)** $k_2/k_1 = \exp[(19000 \text{ J})/(8{,}314 \text{ J/mol-K})][(300 \text{ K})^{-1} - (310 \text{ K})^{-1}] = 1{,}28$.

**17.71** Para la reacción en fase gaseosa $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$, algunas constantes cinéticas son:

| $10^5 k/s^{-1}$) | 1,69 | 6,73 | 24,9 | 75,0 | 243 |
|---|---|---|---|---|---|
| *t*/°C | 25 | 35 | 45 | 55 | 65 |

(a) Use una hoja de cálculo para representar ln k frente a 1/T, y del análisis de regresión lineal calcule $E_a$ y *A*. Sustituya estos valores en la Ecuación de Arrhenius para calcular $k_{i,calc}$ para todas las temperaturas. A continuación calcule el porcentaje de error para cada $k_i$ y calcule $\Sigma_i(k_{i,calc} - k_i)^2$. (*b*) Use la aplicación Solver (Excel) para calcular $E_a$ y *A* minimizando $\Sigma_i(k_{i,calc} - k_i)^2$. Para ayudar al Solver haga lo siguiente: Tome como valores iniciales para $E_a$ y A los calculados en el apartado (*a*). En el cuadro de opciones de Solver (1) active *Usar escala automática* (esta opción es adecuada cuando las cantidades usadas en la optimización se diferencian en varios órdenes de magnitud); (2) active derivadas centrales (esta opción da estimaciones más precisas de las derivadas que se usan en la minimización); (3) cambie los valores por defecto que da Solver para la *Precisión* y la *Convergencia* a valores por lo menos $10^5$ veces menores. Repita la minimización varias veces, cada vez empezando con valores de $E_a$ y *A* distintos, y seleccione el par de valores de $E_a$ y *A* que den el menor valor de $\Sigma_i(k_{i,calc} - k_i)^2$. Compare $\Sigma_i(k_{i,calc} - k_i)^2$ con el valor encontrado en el apartado (*a*) y compare los porcentajes de error de $k_{i,calc}$ con los de (*a*). La minimización de $\Sigma_i(k_{i,calc} - k_i)^2$ da mayor peso a los valores más altos de $k_i$ y da un buen ajuste para estos valores a expensas del ajuste de los valores pequeños.

El procedimiento adecuado para calcular $E_a$ y *A* es hacer varios experimentos a cada temperatura *T* de forma que se pueda calcular la desviación estándar $\sigma_i$ de *k* para cada *T*. Los pesos estadísticos $\omega_i = 1/\sigma_i^2$ y la cantidad $\Sigma_i \omega_i(k_{i,calc} - k_i)^2$ se minimiza usando un programa como el Solver de Excel. De forma alternativa se puede transformar la Ecuación de Arrhenius a una forma lineal tomando logaritmos decimales a ambos lados. Cuando se hace esta linearización, se deben ajustar los pesos estadísticos $\omega_i$ a nuevos valores $\omega'_i = \omega_i k_i^2 = k_i^2/\sigma_i^2$. Si solo se dispone a cada *T* de una medida de la constante de velocidad, cabe el pensar que los porcentajes de error para cada $k_i$ son iguales. Eso quiere decir que la desviación estándar $\sigma_i$ (que es la medida del error típico) es proporcional a $k_i$; $\sigma_i = ck_i$ en donde *c* es una constante. En este caso, los pesos del gráfico lineal son $\omega'_i = k_i^2/\sigma_i^2 = 1/c^2$, así que todos los puntos del gráfico lineal tienen el mismo peso. Por lo tanto es adecuado el procedimiento del apartado (*a*).

**(a)** La pendiente de la regresión lineal es $-12459 \text{ K}^{-1} = -E_a/R$, y $E_a = 24{,}76$ kcal/mol. La ordenada en

el origen es $30{,}81_b = \ln(A/s)$ y $A = 2{,}42 \times 10^{13}\ s^{-1}$. Los porcentajes de error absoluto varían de 1 a 5% y la suma de los cuadrados de las desviaciones es $1{,}9 \times 10^{-9}\ s^{-2}$.

**(b)** Dado que la suma de los cuadrados de las desviaciones es tan pequeña, es útil minimizar $10^{10}$ veces dicha suma, en vez de la propia suma. Encontramos que $E_a = 25424$ cal/mol y $A = 6{,}55 \times 10^{13}\ s^{-1}$ son los valores óptimos con una suma de cuadros de desviaciones igual a $8{,}91 \times 10^{-10}$. El porcentaje de error absoluto es 0,1% a la $T$ más alta y aproximadamente 10% a las tres $T$ más bajas.

## Sección 17.9
## Relación entre constantes cinéticas y de equilibrio en reacciones complejas

**17.72** $\Delta_f G^\circ_{700}$ del HI es −11,8 kJ/mol. Para la reacción $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, use los datos de los Problemas 17.61 y 17.62 para calcular (*a*) el número estequiométrico de la etapa limitante; (*b*) $K_c$ a 629 K.

**(a)** Para $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$, $\Delta G^\circ_{700} = -23{,}6$ kJ/mol $= -RT \ln K_p$ y $K_p = 57{,}7 = K_c$, ya que $\Delta n = 0$. Entonces $K_c^{1/s} = k_f/k_b = 0{,}064/0{,}0012 = 53 = (58)^{1/s}$, por tanto, $s = 1$.

**(b)** $K_c^{1/s} = K_c = k_f/k_b = 0{,}0025/0{,}000030 = 83$.

**17.73** Para la reacción en disolución acuosa

$$BrO_3^- + 3SO_3^{2-} \rightarrow Br^- + 3SO_4^{2-}$$

se tiene que $r = k[BrO_3^-][SO_3^{2-}][H^+]$. Dé una expresión para la ecuación cinética de la reacción inversa si la etapa limitante tiene número estequiométrico (*a*) 1; (*b*) 2.

$k_f/k_b = K_c^{1/s}$.

**(a)** $k_f/k_b = K_c$. Considere $r = k_b Z$ la ley de velocidad de la reacción inversa. En el equilibrio, las velocidades directas e inversas son iguales, por tanto $k_b Z_{eq} = k_f[BrO_3^-]_{eq}[SO_3^{2-}]_{eq}[H^+]_{eq}$ y $Z_{eq}/[BrO_3^-]_{eq}[SO_3^{2-}]_{eq}[H^-]_{eq} = k_f/k_b = K_c = [Br^-]_{eq}[SO_4^{2-}]^3_{eq}/[BrO_3^-]_{eq}[SO_3^{2-}]^3_{eq}$. Así que, $k_b Z = k_b[Br^-][SO_4^{2-}]^3[H^+]/[SO_3^{2-}]^2$.

**(b)** $k_f/k_b = K_c^{1/2}$. Del apartado (*a*), $k_f/k_b = Z_{eq}/[BrO_3^-]_{eq}[SO_3^{2-}]_{eq}[H^+]_{eq} = K_c^{1/2} = [Br^-]^{1/2}_{eq}[SO_4^{2-}]^{3/2}_{eq}/[BrO_3^-]^{1/2}_{eq}[SO_3^{2-}]^{3/2}_{eq}$ y $k_b Z = k_b[Br^-]^{1/2}[SO_4^{2-}]^{3/2}[H^+][BrO_3^-]^{1/2}/[SO_3^{2-}]^{1/2}$.

**17.74** Demuestre que $E_{a,d} - E_{a,i} = \Delta U^\circ/s$ para una reacción en fase gaseosa en la que la etapa limitante tenga número estequimétrico $s$.

$k_f/k_b = K_c^{1/s}$ y $\ln k_f - \ln k_b = (1/s) \ln K_c$. Diferenciando esta ecuación con respecto a $T$, y usando la Ecuación (17.68) y el resultado del Problema 6.19, da que $E_{a,f}/RT^2 - E_{a,b}/RT^2 = (1/s)\Delta U^\circ/RT^2$ y $E_{a,f} - E_{a,b} = \Delta U^\circ/s$.

**17.75** Demuestre que (17.77) es válida cuando se intercambian las designaciones de las reacciones directa e inversa.

Intercambiamos las designaciones de las reacciones directa e inversa y utilizamos apóstrofes para nombrar las nuevas constantes; es decir, $k_f' = k_b$ y $k_b' = k_f$; también, $K_c' = 1/K_c$. Puesto que el mecanismo de la reacción inversa consiste en la inversión del mecanismo de la reacción directa y (tal y como se

indica en p. 681 del texto) la etapa limitante de la reacción inversa es la inversa de la reacción directa, tenemos por tanto $s' = s$. Sustituyendo $k_f/k_b = K_c^{1/s}$ obtenemos $k_b'/k_f' = (1/K_c')^{1/s'}$ y $k_f'/k_b' = (K_c')^{1/s'}$. C.Q.D.

**17.76** Cuando una reacción global está en equilibrio, la constante directa de una etapa elemental debe ser igual a la constante inversa de la misma etapa. También, las etapas elementales multiplicadas por sus coeficientes estequeiométricos se suman para dar la reacción global. Use estos datos para demostrar que la constante de equilibrio $K_c$ de una reacción global cuyo mecanismo tiene $m$ etapas elementales esta relacionada con las ecuaciones cinéticas elementales por $K_c = \Pi_{i=1}^{m} (k_i/k_{-i})^{s_i}$, en donde $k_i$, $k_{-i}$, y $s_i$ son las constantes directa e inversa y el número estequimétrico de la etapa elemental $i$.

Considere dos reacciones químicas $a$A + $b$B ⇆ $c$C + $d$B (I), $p$P + $q$Q ⇆ $r$R + $w$W (II). Hagamos una tercera reacción que sea la suma de $m$ veces la primera reacción y $n$ veces la segunda: $ma$A + $mb$B + $np$P + $nq$Q ⇆ $mc$C + $md$B + $nr$R + $nw$W (III). Las constantes de equilibrio a escala de concentración de estas reacciones son $K_I = [C]^c[D]^d/[A]^a[B]^b$, $K_{II} = [R]^r[W]^w/[P]^p[Q]^q$ $K_{III} = [C]^{cm}[D]^{dm}[R]^{rn}[W]^{wn}/[A]^{am}[B]^{bm}[P]^{pn}[Q]^{qn}$ (donde todas las concentraciones son concentraciones en equilibrio) y observamos que $K_{III} = K_I^m K_{II}^n$. Obtenemos un resultado similar para una reacción formada al multiplicar más de dos reacciones por números enteros y sumarlas.

Puesto que las reacciones elementales de un mecanismo multiplicados por sus números estequiométricos y posteriormente sumadas conducen a la reacción global, tenemos $K_c = K_1^{s_1} K_2^{s_2} \cdots K_m^{s_m} = \Pi_i (K_i)^{s_i}$, donde $K_c$ es la constante de equilibrio de la reacción global y $K_1$, $K_2$,... $K_m$ son las constantes de equilibrio de las reacciones elementales. Pero sabemos que para una reacción elemental $K_i = k_i/k_{-i}$ [Ecuación (17.53)], así que $K_c = \Pi_i (k_i/k_{-i})^{s_i}$.

**17.77** Para el mecanismo de $N_2O_5$ dado por (17.8), ¿cuál es la ecuación cinética para la reacción inversa $4NO_2 + O_2 \rightarrow 2N_2O_5$ si la etapa ($b$) es la etapa determinante?

La etapa (b) tiene número estequiométrico $s = 1$, luego $k_f/k_b = K_c^{1/s}$. Sea $r_b = k_b Z$ la ley de velocidad de la reacción inversa. Sabemos que la reacción directa tiene una ley de velocidad $r_f = k_f[N_2O_5]$. En el equilibrio, $k_f[N_2O_5]_{eq} = k_b Z_{eq}$ y $Z_{eq}/[N_2O_5]_{eq} = k_f/k_b = K_c = [NO_2]_{eq}^4 [O_2]_{eq}/[N_2O_5]_{eq}^2$, por tanto $r_b = k_b Z = k_b[NO_2]^4[O_2]/[N_2O_5]$.

## Sección 17.11 Reacciones unimoleculares

**17.78** Para la isomerización unimolecular del ciclopropano a propileno, los valores de $k_{uni}$ frente a presiones iniciales $P_0$ a 470 °C son:

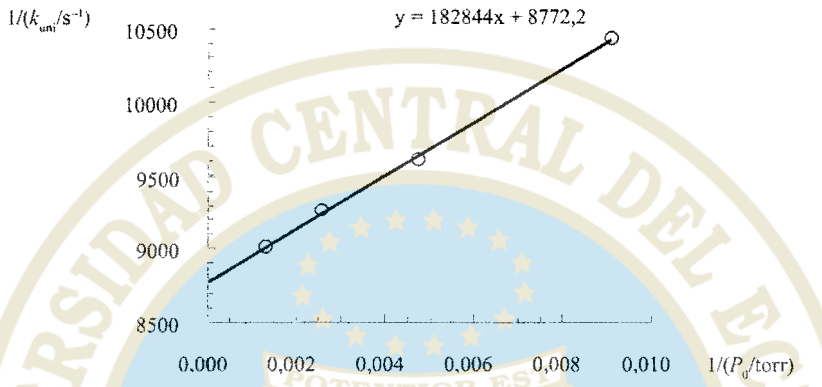
| $P_0$/torr | 110 | 211 | 388 | 760 |
|---|---|---|---|---|
| $10^5 k_{uni}$/s$^{-1}$ | 9,58 | 10,4 | 10,8 | 11,1 |

Tome el recíproco de la Ecuación (17.85) y represente estos datos de forma que den una línea recta. A partir de la pendiente y la ordenada en el origen calcule $k_{uni,P=\infty}$ y los parámetros de Lindemann $k_1$ y $k_{-1}/k_2$.

$1/k_{uni} = k_{-1}/k_1k_2 + 1/[M]k_1$. Puesto que $P_0V = n_{tot}RT$, tenemos $[M] = P_0/RT$ y $1/k_{uni} = k_{-1}/k_1k_2 + RT/P_0k_1$. Una representación de $1/k_{uni}$ vs. $1/P_0$ es lineal con una pendiente $RT/k_1$ y ordenada en el origen $k_{-1}/k_1k_2$. Los datos son

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $1/k_{uni}$ | 10440 | 9620 | 9260 | 9010 | s |
| $10^3/P_0$ | 9,09 | 4,74 | 2,58 | 1,316 | torr$^{-1}$ |

La pendiente es $1,83 \times 10^5$ s torr = 240 s atm = (0,08206 dm$^3$-atm/mol-K) × (743,1 K)/$k_1$ y $k_1$ = 0,253 dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$. La ordenada en el origen es 8770 s = $k_{-1}/k_1k_2 = 1/k_{uni,P=\infty}$. Por tanto, $k_{uni,P=\infty} = 11,40 \times 10^{-5}$ s$^{-1}$ y $k_{-1}/k_2$ = (8770 s)(0,253 dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$) = 2220 dm$^3$/mol.




**17.79** Explique por qué los productos B y C en la descomposición unimolecular A → B + C son menos efectivos que A en activar A.

Las moléculas B y C son más pequeñas que las moléculas A y, por lo tanto, colisionan con A con menor frecuencia que las moléculas A.

## Sección 17.8 Reacciones en cadena y polimerizaciones de radicales libres

**17.80** Escriba expresiones para $d[Br_2]/dt$ y $d[Br]/dt$ en función de concentraciones y constantes de velocidad para el mecanismo de la reacción $H_2 + Br_2$ (17.88) (no elimine los intermedios).

$d[Br_2]/dt = -k_1[Br_2][M] + k_{-1}[Br]^2[M] - k_3[H][Br_2]$. $d[Br]/dt = 2k_1[Br_2][M] - 2k_{-1}[Br]^2[M] - k_2[Br][H_2] + k_{-2}[HBr][H] + k_3[H][Br_2]$.

**17.81** Una forma simplificada del mecanismo de descomposición de $CH_3CHO$ es

$$CH_3CHO \xrightarrow{(1)} CH_3 + CHO$$
$$CH_3 + CH_3CHO \xrightarrow{(2)} CH_4 + CH_3CO$$
$$CH_3CO \xrightarrow{(3)} CO + CH_3$$
$$2CH_3 \xrightarrow{(4)} C_2H_6$$

(El CHO reacciona para dar una cantidad mínima de otras especies). (*a*) Identifique las etapas de iniciación, propagación y terminación. (*b*) ¿Cuál es la reacción global, sin considerar productos menores formados en las etapas de iniciación y terminación? (*c*) Demuestre que $r = k[CH_3CHO]^{3/2}$, en donde $k = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}$.

**(a)** La etapa (1) es la etapa de iniciación, (2) y (3) son las etapas de propagación, y (4) es la etapa de terminación.

**(b)** Las etapas de propagación en cadena (2) y (3) se repiten muchas veces para cada etapa (1) o (4).

La reacción global es, por tanto, la suma de las etapas (2) y (3), es decir, $CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$.

**(c)** Utilizamos la aproximación del estado estacionario para los intermedios $CH_3$ y $CH_3CO$: $d[CH_3]/dt = 0 = k_1[CH_3CO] - k_2[CH_3][CH_3CHO] + k_3[CH_3CO] - 2k_4[CH_3]^2$. $d[CH_3CO]/dt = 0 = k_2[CH_3][CH_3CHO] - k_3[CH_3CO]$. La suma de estas dos ecuaciones da como resultado $0 = k_1[CH_3CHO] - 2k_4[CH_3]^2$ y $[CH_3] = (k_1/2k_4)^{1/2}[CH_3CHO]^{1/2}$. Entonces $r = d[CH_4]/dt = k_2[CH_3][CH_3CHO] = k_2(k_1/2k_4)^{1/2}[CH_3CHO]^{3/2}$. (Alternativamente, podemos hallar $[CH_3CO]$ y considerar $r = d[CO]/dt$).

**17.82** Cuando se estudió la reacción en cadena $H_2 + Br_2$ se tuvieron en cuenta las siguientes reacciones elementales: (I) $H_2 + M \rightarrow 2H + M$; (II) $Br + HBr \rightarrow H + Br_2$; (III) $H + Br + M \rightarrow HBr + M$. Dé argumentos cualitativos que tengan en cuenta las energías de activación y las concentraciones para explicar por qué la velocidad de estas reacciones es despreciable en comparación con las velocidades de la reacciones dadas en (17.88).

La inversión de la etapa I tiene una $E_a$ casi nula, por tanto $E_a$ de la etapa I es igual a $\Delta U^\circ_I$. Del Apéndice, $\Delta H^\circ_I = 104$ kcal/mol y $\Delta U^\circ_I = 103\frac{1}{2}$ kcal/mol a 300 K. Esta $E_a$ de $103\frac{1}{2}$ kcal/mol es mucho mayor que la $E_a$ de 45 kcal/mol de $Br_2 + M \rightarrow 2Br + M$ [ver el razonamiento después de la Ecuación (17.95)], por tanto se puede despreciar la disociación de $H_2$ por M. La etapa II es la inversión de la etapa 3 en (17.88). Los datos del Apéndice dan $\Delta H^\circ_3 = \Delta U^\circ_3 = -41\frac{1}{2}$ kcal/mol $= E_{a,3} - E_{a,-3}$ y $E_{a,II} = E_{a,-3} = 42\frac{1}{2}$ kcal/mol (ya que $E_{a,3} = 1$ kcal/mol). $E_{a,II}$ es mucho mayor que los 18 kcal/mol de $E_a$ de $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$, por tanto Br reacciona preferentemente con $H_2$ más que con HBr, y podemos despreciar la reacción II. La reacción por combinación de átomos $H + Br + M \rightarrow HBr + M$ tiene $E_{a,III} \approx 0$. La reacción 3 en (17.88), es decir, $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$, tiene $E_{a,3} \approx 1$ kcal/mol, no muy diferente de $E_{a,III}$; de ahí que las constantes de velocidad $k_3$ y $k_{III}$ son del mismo orden de magnitud. Tenemos $r_3 = k_3[H][Br_2]$ y $r_{III} = k_{III}[H][Br][M]$. La concentración del reactivo $Br_2$ es alta y del mismo orden de magnitud que la concentración de M. La muy baja concentración del reactivo intermedio Br da $r_{III} << r_3$, así que podemos despreciar la reacción III.

**17.83** Se cree que el mecanismo para la reacción reversible $CO + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2$ es

Etapa 1: $Cl_2 + M \rightleftarrows 2Cl + M$

Etapa 2: $Cl + CO + M \rightleftarrows COCl + M$

Etapa 3: $COCl + Cl_2 \rightleftarrows COCl_2 + Cl$

(*a*) Identifique las etapas de iniciación, propagación y terminación. (*b*) Suponga que las etapas 1 y 2 están en equilibrio y de la ecuación cinética de la reacción *directa*. (*c*) ¿Cuál es la ecuación cinética de la reacción inversa?

**(a)** La etapa 1 es de iniciación; las etapas 2 y 3 de propagación; la etapa –1 es de terminación.

**(b)** $[Cl]^2/[Cl_2] = k_1/k_{-1}$ y $[COCl]/[Cl][CO] = k_2/k_{-2}$. Por tanto $[Cl] = (k_1/k_{-1})^{1/2}[Cl_2]^{1/2}$ y $[COCl] = (k_2/k_{-2})(k_1/k_{-1})^{1/2}[CO][Cl_2]^{1/2}$. Para la reacción directa, $r_f = d[COCl_2]/dt = k_3[COCl][Cl_2]$. (Puesto que queremos hallar la ley de velocidad para la reacción directa, suponemos que se ha formado una cantidad despreciable de un producto y no consideramos la inversa de la etapa 3). La sustitución de [COCl] en (b) da $r_f = (k_3k_2k_1^{1/2}/k_{-2}k_{-1}^{1/2})[Cl_2]^{3/2}[CO]$.

**(c)** $r_b = -d[COCl_2]/dt = k_{-3}[COCl_2][Cl] = (k_{-3}k_1^{1/2}/k_{-1}^{1/2})[Cl_2]^{1/2}[COCl_2]$. [Como verificación, si $r_f =$

$r_b$, obtenemos $[COCl_2]_{eq}/[CO]_{eq}[Cl_2]_{eq} = (k_2/k_{-2})(k_3/k_{-3}) = K_c$, donde se ha utilizado el resultado del Problema 17.76].

**17.84** Sea $E_a$ la energía de activación para la constante cinética $k$ en (17.95). (*a*) Relacione $E_a$ con $E_{a,1}$, $E_{a,-1}$, y $E_{a,2}$. (*b*) Medidas de $k(T)$ dan $E_a = 40.6$ kcal/mol y $A = 1.6 \times 10^{11}$ dm$^{3/2}$ mol$^{-1/2}$s$^{-1}$. Use los datos del Apéndice para calcular $E_{a,2}$ y de una expresión para la constante cinética elemental $k_2$ en función de $T$.

**(a)** $k = k_2(k_1/k_{-1})^{1/2}$ y $Ae^{-E_a/RT} = A_2 A_1^{1/2} A_{-1}^{-1/2} e^{-\frac{1}{2}E_{a,1} + \frac{1}{2}E_{a,-1} - E_{a,2}/RT}$, por lo tanto, $E_a = E_{a,2} + \frac{1}{2}E_{a,1} - \frac{1}{2}E_{a,-1}$.

**(b)** Como se indica después de la Ecuación (17.95), $E_{a,-1} \approx 0$ y $E_{a,1} \approx \Delta U^\ddagger_1$. Los datos del Apéndice dan $\Delta H^\ddagger_1 = 46{,}1$ kcal/mol; entonces $\Delta U^\ddagger_1 = \Delta H^\ddagger_1 - RT = 45{,}5$ kcal/mol a 298 K.
Por lo tanto, $E_{a,2} = E_a - \frac{1}{2}E_{a,1} = (40{,}6 - 22{,}7)$ kcal/mol = 18 kcal/mol. La relación $k_1/k_{-1}$ es $K_c$ para la reacción $Br_2(g) \leftrightarrows 2Br(g)$; los datos del Apéndice dan $\Delta G^\circ_{298} = 38{,}64$ kcal/mol; (6.14) y (6.25) dan $K^\circ_{p,298} = 4.7 \times 10^{-29}$ y $K_{c,298} = 1{,}9 \times 10^{-30}$. Por tanto, $k_1/k_{-1} = 1{,}9 \times 10^{-30}$ mol/dm$^3$ a 298 K.
La sustitución en $Ae^{-E_a/RT} = A_2 e^{-E_{a,2}/RT}(k_1/k_{-1})^{1/2}$ a 298 K da $A_2 = (1{,}6 \times 10^{11}$ dm$^{3/2}$/mol$^{1/2}$-s) $(1{,}9 \times 10^{-30}$ mol/dm$^3)^{-1/2} \times \exp\{[(18000 - 40600)$ cal/mol$]/(1{,}987$ cal/mol-K)(298 K)$\} =$ $3 \times 10^9$ dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$. Entonces, $k_2 = A_2 e^{-E_{a,2}/RT} = (3 \times 10^9$ dm$^3$/mol-s$)e^{-(18000$ cal/mol$)/RT}$.

**17.85** (*a*) Para una adición polimérica de un radical libre con $k_i = 5 \times 10^{-5}$ s$^{-1}$, $f = 0{,}5$, $k_t = 2 \times 10^7$ dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$, y $k_p = 3 \times 10^3$ dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$ y con las concentraciones iniciales [M] = 2 mol/dm$^3$ e [I] = 0,008 mol/dm$^3$, calcule las siguientes cantidades al comienzo de la reacción, cuando [M] e [I] son casi iguales a su valor inicial: $[R_{tot}\cdot]$, $\langle GP \rangle$, $-d[M]/dt$, y $d[P_{tot}]/dt$; suponga que el proceso de terminación se da por combinación. (*b*) Repita los cálculos anteriores pero considerando que la terminación se produce por un proceso de desproporcionación.

**(a)** $[R_{tot}\cdot] = (fk_i/k_t)^{1/2}[I]^{1/2} = (0{,}008$ mol/dm$^3)^{1/2}(0{,}5 \times 5 \times 10^{-5}$ s$^{-1})^{1/2}/(2 \times 10^7$ dm$^3$/mol-s$)^{1/2} =$ $1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/dm$^3$. $\langle GP \rangle = k_p[M]/(fk_ik_t)^{1/2}[I]^{1/2} = (3 \times 10^3$ dm$^3$/mol-s$)(2$ mol/dm$^3)/(0{,}5 \times 1000$ dm$^3$/mol-s$^2)^{1/2}(0{,}008$ mol/dm$^3)^{1/2} = 3000$. $-d[M]/dt = k_p(fk_i/k_t)^{1/2}[M][I]^{1/2} = k_p[M][R_{tot}\cdot] =$ $(3000$ dm$^3$/mol-s$)(2$ mol/dm$^3) \times (1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/dm$^3) = 0{,}0006$ mol/dm$^3$-s. $d[P_{tot}]/dt = k_t[R_{tot}\cdot]^2 =$ $(2 \times 10^7$ dm$^3$/mol-s$)(1{,}0 \times 10^{-7}$ mol/dm$^3)^2 = 2 \times 10^{-7}$ mol/dm$^3$-s.

**(b)** Cuando el proceso de terminación es por desproporcionación, se forman dos moléculas poliméricas (en vez de una) siempre que se combinen dos radicales. Esto duplica $d[P_{tot}]/dt$ y de ahí que divida $\langle GP \rangle$ a la mitad. En consecuencia $d[P_{tot}]/dt = 4 \times 10^{-7}$ mol/dm$^3$-s y $\langle GP \rangle = 1500$. Las otras cantidades permanecen sin cambios.

**17.86** Para algunas adiciones poliméricas de radicales libres, no es necesario incluir un iniciador I, si no que calentando el monómero se producen radicales libres que inician la polimerización. Suponga que I no está presente y que la reacción de iniciación es $2M \rightarrow 2R\cdot$ con una constante de velocidad $k_i$. Modificando el tratamiento dado en el texto, encuentre las expresiones para $-d[M]/dt$, $[R_{tot}\cdot]$, y $\langle GP \rangle$. Suponga que la terminación es por combinación.

La reacción de iniciación $2M \rightarrow 2R\cdot$ contribuye con un término $2k_i[M]^2$ a $-d[M]/dt$ y (17.97) se convierte en $-d[M]/dt = 2k_i[M]^2 + k_p[M][R_{tot}\cdot]$. Para satisfacer la condición de estado estacionario $d[R_{tot}\cdot]/dt = 0$, observamos que la etapa de iniciación tiene $(d[R_{tot}\cdot]/dt)_i = 2fk_i[M]^2$. Por tanto, $0 = (d[R_{tot}\cdot]/dt)_i + (d[R_{tot}\cdot]/dt)_t = 2fk_i[M]^2 - 2k_t[R_{tot}\cdot]^2$ y $[R_{tot}\cdot] = (fk_i/k_t)^{1/2}[M]$. Sustituyendo en la ecuación anterior para $-d[M]/dt$, da como resultado $-d[M]/dt = [2k_i + k_p(fk_i/k_t)^{1/2}][M]^2$.

Al utilizar la expresión anterior $[R_{tot}\cdot]$ en (17.105) obtenemos $d[P_{tot}]/dt = k_i[R_{tot}\cdot]^2 = fk_i[M]^2$.
La Ecuación (17.104) se convierte en $\langle DP \rangle = -(d[M]/dt)/d[P_{tot}]/dt = [2k_i + k_p(fk_i/k_t)^{1/2}]/fk_t$.

## Sección 17.14 Reacciones rápidas

**17.87** Dada la reacción elemental $A \leftrightharpoons 2C$, demuestre que si sobre un sistema en equilibrio se produce una pequeña perturbación, entonces $[A] - [A]_{eq}$ viene dado por la ecuación siguiente a (17.110), si $\tau$ se define como $\tau^{-1} \equiv k_f + 4k_b[C]_{eq}$.

$d[A]/dt = -k_f[A] + k_b[C]^2$. Sean $[A]_{eq}$ y $[C]_{eq}$ las concentraciones de equilibrio bajo las nuevas condiciones, y sea $x \equiv [A]_{eq} - [A]$. Entonces $dx/dt = -d[A]/dt$.
Puesto que 2 moles de C se forman cuando 1 mol de A reacciona, tenemos $[C]_{eq} - [C] = -2x$.
Entonces $-dx/dt = -k_f([A]_{eq} - x) + k_b([C]_{eq}^2 + 4x[C]_{eq} + 4x^2) = -k_f[A]_{eq} + k_b[C]_{eq}^2 + xk_b(k_f/k_b + 4[C]_{eq} + 4x)$.
En el equilibrio, $d[A]/dt = 0$ y la primera ecuación de este párrafo da como resultado $-k_f[A]_{eq} + k_b[C]_{eq}^2 = 0$. Dado que la perturbación es pequeña, [C] está próximo a $[C]_{eq}$ y podemos despreciar $4x$ en comparación con $4[C]_{eq}$. Entonces obtenemos $dx/dt = -xk_b(k_f/k_b + 4[C]_{eq}) = -\tau^{-1}x$, donde $\tau = (k_f + 4k_b[C]_{eq})^{-1}$. La integración da como resultado $x = x_0e^{-t/\tau}$ o $[A] - [A]_{eq} = ([A]_0 - [A]_{eq})e^{-t/\tau}$.

## Sección 17.15 Reacciones en disoluciones líquidas

**17.88** En la fotólisis del $CH_3NNC_2H_5$, ¿qué productos se obtendrán si la reacción se produce (*a*) en fase gaseosa; (*b*) en disolución con un disolvente inerte?

**(a)** $CH_3CH_2CH_3$, $CH_3CH_3$, $CH_3CH_2CH_2CH_3$ y $N_2$.

**(b)** $CH_3CH_2CH_3$ y $N_2$ (efecto celda).

**17.89** El coeficiente de difusión para el I en $CCl_4$ a 25°C es $4{,}2 \times 10^{-5}$ cm$^2$ s$^{-1}$, y el radio del I es aproximadamente 2 Å. Calcule $k_D$ para $I + I \rightarrow I_2$ en $CCl_4$ a 25°C y compárelo con el resultado observado de $0{,}8 \times 10^{10}$ dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$.

La Ecuación (17.112) da como resultado $k_D = 2\pi(6{,}02 \times 10^{23}/\text{mol})(4 \times 10^{-8}\text{ cm}) \times (8{,}4 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{s}) = 1{,}3 \times 10^{13}$ cm$^3$/mol–s $= 1{,}3 \times 10^{10}$ dm$^3$ mol$^{-1}$ s$^{-1}$.

**17.90** (*a*) Demuestre que para una reacción no iónica controlada por difusión, $E_a \approx RT - RT^2\eta^{-1}d\eta/dT$. (*b*) Use los datos del Problema 16.56 para calcular $E_a$ de dicha reacción en agua a 25°C.

**(a)** De las Ecuaciones (17.114) y (17.115), $\ln k_D = \ln T - \ln \eta + \ln(\text{const})$. Entonces, la Ecuación (17.68) da como resultado $E_a = RT^2\, d \ln k_D/dT = RT^2[1/T - (1/\eta)d\eta/dT] = RT - (RT^2/\eta)d\eta/dT$.

**(b)** $E_a = (1{,}987\text{ cal/mol-K})(298\text{ K}) - (1{,}987\text{ cal/mol-K})(298\text{ K})^2(-0{,}023\text{ K}^{-1}) = 4{,}7$ kcal/mol $=$ 19 kJ/mol.

## Sección 17.16 Catálisis

**17.91** ¿Verdadero o falso? (*a*) En una catálisis homogénea el catalizador no aparece en la ecuación cinética. (*b*) En la reacción global no aparece el catalizador. (*c*) En una catálisis homogénea al doblar la concentración de catalizador no cambia la velocidad. (*d*) En una catálisis homogénea, el catalizador no aparece en ninguno de los pasos del mecanismo.

**(a)** F. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** F.

## Sección 17.17 Catálisis enzimática

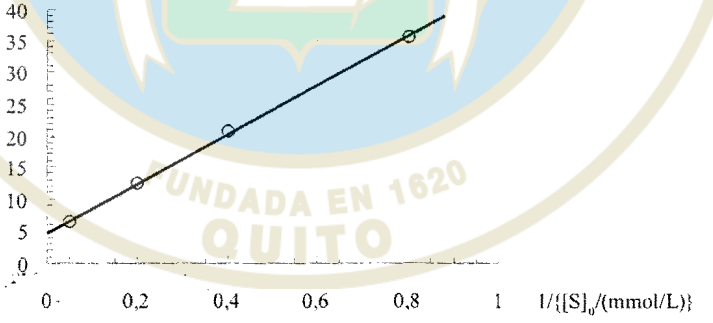
**17.92** La reacción $CO_2(ac) + H_2O \rightarrow H^+ + HCO_3^-$ catalizada por un enzima, se estudió en un aparato de flujo estático a pH 7,1 y una temperatura de 0,5°C. Para una concentración inicial de enzima de 2,8 x $10^{-9}$ mol $dm^{-3}$, las velocidades iniciales en función de $[CO_2]_0$ son (en donde $c^\circ \equiv 1$ mol/$dm^3$):

| $10^3[CO_2]_0/c^\circ$ | 1,25 | 2,50 | 5,00 | 20,0 |
|---|---|---|---|---|
| $10^4 r_0/(c^\circ s^{-1})$ | 0,28 | 0,48 | 0,80 | 1,5$_5$ |

Calcule $k_2$ y $K_M$ a partir de un gráfico tipo Lineweaver-Burk.

Los datos dan

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $1/r_0$ | 35,$_7$ | 20,$_8$ | 12,5 | 6,45 | dm$^3$-s/mmol |
| $1/[S]_0$ | 0,800 | 0,400 | 0,200 | 0,050 | dm$^3$/mmol |




La pendiente es 39 s = $K_M/k_2[E]_0$ y la intersección es 4,$_7$ dm$^3$-s/mmol = $1/k_2[E]_0$. Por tanto $k_2 = (2{,}8 \times 10^{-9}$ mol/dm$^3$)$^{-1}$(4700 dm$^3$-s/mol)$^{-1} = 7{,}_6 \times 10^4$ s$^{-1}$ y $K_M = (39$ s)/(4,$_7$ dm$^3$-s/mmol) = $8{,}_3 \times 10^{-3}$ mol/dm$^3$.

**17.93** Demuestre que en el mecanismo de Michaelis-Menten, cuando $[S]_0$ es igual a $K_M$ y [P] se puede despreciar, entonces $[ES]/[E]_0 = 0{,}5$ (es decir, la mitad de los centros activos de la enzima están ocupados) y $r_0 = 1/2\, r_{0\,max}$.

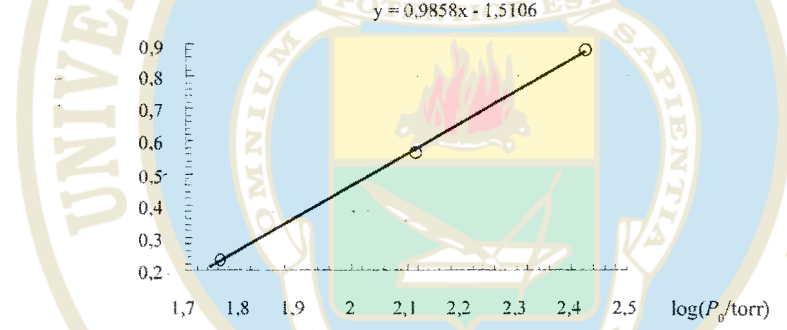
Puesto que $[P] \approx 0$ y dado que se supone que [ES] es pequeño, se deduce que $[S] \approx [S]_0$.
De (17.122) con $[S] \approx [S]_0 = K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ y $[P] = 0$, obtenemos $[ES]/[E]_0 = (k_{-1} + k_2)/(k_{-1} + k_2 + k_{-1} + k_2) = \frac{1}{2}$. De (17.125), $r_0 = k_2[E]_0 K_M/2K_M = k_2[E]_0/2 = r_{0,\max}/2$, ya que $r_{0,\max} = k_2[E]_0$.

## Sección 17.18 Catálisis heterogénea

**17.94** Los semiperiodos observados para la descomposición catalizada por W de $NH_3$ a 1100°C en función de la presión inicial $P_0$ de $NH_3$, para una cantidad de catalizador fija y una vasija de reacción de volumen constante, son 7,6; 3,7 y 1,7 min. para valores de $P_0$ de 265, 130, y 58 torr, respectivamente. Calcule el orden de reacción.

Representamos $\log t_{1/2}$ vs. $\log P_0$. Los datos son

| | | | |
|---|---|---|---|
| $\log t_{1/2}$ | $0{,}88_1$ | $0{,}56_8$ | $0{,}23_0$ |
| $\log P_0$ | $2{,}42_3$ | $2{,}11_4$ | $1{,}76_3$ |




La pendiente es $0{,}99 = 1 - n$ y $n = 0$.

**17.95** Se cree que el $N_2$ y el $H_2$ son quimiadsorbidos sobre Fe en forma de átomos de N y de H, y que luego reaccionan para dar $NH_3$. ¿Cual sería el número estequiométrico de la etapa limitante en la síntesis de $NH_3$ catalizada por Fe, si la etapa limitante fuera: (*a*) $N_2 + 2^* \rightarrow 2N^*$; (*b*) $H_2 + 2^* \rightarrow 2H^*$; (*c*) $N^* + H^* \rightarrow NH^* + ^*$; (*d*) $^*NH + H^* \rightarrow {}^*NH_2 + ^*$; (*e*) $^*NH_2 + H^* \rightarrow {}^*NH_3 + ^*$; (*f*) $^*NH_3 \rightarrow NH_3 + ^*$? Medidas de cinéticas de reacción usando marcadores isotópicos indican que el número estequiométrico de la etapa limitante es probablemente 1 para la síntesis de $NH_3$ sobre hierro. ¿Qué indica esto sobre la etapa limitante? Escriba la reacción global con el menor número de enteros posible.

La reacción global es $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. Para obtener esta reacción global a partir de las etapas enumeradas, debemos multiplicar las etapas *a*, *b*, *c*, *d*, *e* y *f* por 1, 3, 2, 2, 2, y 2 respectivamente, y luego sumarlas. Estos son los números estequiométricos de las etapas de *a* a *f*. El hecho de que la etapa de velocidad limitante tenga probablemente un número estequiométrico $\nu = 1$ indica que la etapa de velocidad limitante es probablemente la etapa (*a*), $N_2 + 2^* \rightarrow 2N^*$.

**17.96** Derive la isoterma de Langmuir (13.38) para la adsorción disociativa $A_2(g) \rightarrow 2A(ads)$, usando un procedimiento similar al usado al derivar la isoterma no disociativa (13.35).

La velocidad de reacción de desorción bimolecular $2A(ads) \rightarrow A_2(g)$ es proporcional a $(n_A/A)$ $(n_A/A)$ y por tanto, es proporcional a $\theta_A^2$; $r_{des} = k_d\theta_A^2$. La velocidad $r_{ads}$ de la reacción de adsorción $A_2(g) \rightarrow 2A(ads)$ es proporcional a la velocidad de colisión superficial $\sim A_2$, que es proporcional a $P$. Puesto que se necesitan dos centros de adsorción vacantes y adyacentes para que $A_2$ se adsorba de forma disociativa, la velocidad de adsorción es también proporcional a $(1 - \theta_A)(1 - \theta_A)$, el cuadrado de la fracción de los centros vacantes. De esta manera, $r_{ads} = k_a(1 - \theta_A)^2P$. Por tanto $r_{ads} = r_{des}$ y $k_a(1 - \theta_A)^2P = k_d\theta_A^2$ o $k_a^{1/2}(1 - \theta_A)P^{1/2}/k_d^{1/2} = \theta_A$. Despejando $\theta_A$, obtenemos $\theta_A = (k_a/k_d)^{1/2}P^{1/2}/[1 + (k_a/k_d)^{1/2}P^{1/2}]$, que es (13.38) con $b = k_a/k_d$.

**17.97** Cuando se quimiadsorbe de forma no disociativa $CO(g)$ sobre el plano (111) de un cristal de Pt a 300 K, la cantidad máxima de CO adsorbido es $2,3 \times 10^{-9}$ moles por $cm^2$ de superficie. (*a*) ¿Cuántos centros de adsorción por $cm^2$ tiene esta superficie? (*b*) El producto $Pt$ de la presión del gas y del tiempo que la superficie del gas está expuesta a esta presión con frecuencia se mide en *langmuirs*, donde un langmuir (L) es igual a $10^{-6}$ torr · s. Cuando una superficie limpia de Pt (111), de area 5,00 $cm^2$ se expone a 0,43 langmuirs de $CO(g)$ a 300 K, se quimiadsorben $9,2 \times 10^{-10}$ moles de CO. Calcule la fracción $\theta$ de centros ocupados. Estime $s_0$, el coeficiente de adhesión para $\theta = 0$.

**(a)** Suponemos que cada molécula CO ocupa un centro de adsorción. (Esto no es siempre cierto). El número de centros por $cm^2$ es $(2,3 \times 10^{-9}$ mol) $\times$ $(6,02 \times 10^{23}$/mol) $= 1,3_8 \times 10^{15}$.

**(b)** El número total de centros es $(1,38 \times 10^{15}/cm^2)(5,00\ cm^2) = 6,9 \times 10^{15}$.
El número de centros ocupados es $(9,2 \times 10^{-10}$ mol$)(6,02 \times 10^{23}$/mol$) = 5,5 \times 10^{14}$. Por lo tanto, $\theta = (5,5 \times 10^{14})/(6,9 \times 10^{15}) = 0,080$. La velocidad de adsorción (o velocidad de conversión) por unidad de superficie es $r_i = (5,5 \times 10^{14})/t(5,00\ cm^2) = (1,1 \times 10^{14}\ cm^{-2})t^{-1}$ y la ecuación de la Sección 17.18 que define $s$ resulta $s = (1,1 \times 10^{14}/cm^2)(2\pi MRT)^{1/2}/tPN_A$. Tenemos $tP = (0,43 \times 10^{-6}$ torr · s$) \times$ (1 atm/760 torr)(101325 Pa/1 atm) $= 5,7 \times 10^{-5}$ Pa · s y $s = (1,1 \times 10^{14}\ 10^4\ m^{-2})[2\pi(0,028$ kg/mol$)$ $(8,314$ J/mol-K$)(300$ K$)]^{1/2}/(5,7 \times 10^{-5}$ s N/m$^2)(6,02 \times 10^{23}) = 0,67$. Dado que $\theta$ está próximo a 0, éste es aproximadamente $s_0$.

**17.98** En la adsorción no disociativa de CO sobre la cara (111) de un cristal de Ir, $A_{des} = 2,4 \times 10^{14}\ s^{-1}$ y $E_{a,des} = 151$ kJ/mol. Calcule el semiperíodo del CO quimiadsorbido en Ir(111) a (*a*) 300 K; (*b*) 700 K.

**(a)** $t_{1/2} = 0,693/k_{des} = 0,693\ e^{E_{a,des}/RT}/A_{des} = 0,693e^{(151000\ J/mol)/(8,314\ J/mol\text{-}K)(300\ K)}/(2,4 \times 10^{14}/s) = 5,6 \times 10^{11}$ s;

**(b)** $5,3 \times 10^{-4}$ s.

**17.99** Para los átomos de N quimiadsorbidos en la cara (110) de W, $D_0 = 0,014\ cm^2/s$ y $E_{a,mig} = 88$ kJ/mol. Calcule el desplazamiento cuadrático medio en una dirección dada del N quimisorbido en 1 s y en 100 s a 300 K.

$d = (2Dt)^{1/2} = (2D_0e^{-E_{a,mig}/RT}t)^{1/2} = [2(0,014\ cm^2/s)e^{-188000\ J/mol/(8,314\ J/mol\text{-}K)(300\ K)}(1\ s)]^{1/2} =$
$3,7 \times 10^{-7}$ cm. A 100 s, $d$ es $100^{1/2} = 10$ veces $d$ a 1 s, que es $3,7 \times 10^{-8}$ cm.

**17.100** Un valor normal de $A_{des}$ para una molécula quimiadsorbida es de $10^{15}\ s^{-1}$. Estime, para una molécula cuya quimisorción no este activada, el semiperíodo en la superficie de adsorción a 300 K si $|\Delta H_{ads}|$ es (*a*) 50 kJ/mol; (*b*) 100 kJ/mol; (*c*) 200 kJ/mol.

**(a)** Con $E_{a,ads} \cong 0$, la Ecuación (17.71) da como resultado $E_{a,des} \cong -\Delta U^{\circ}_{ads} \cong -\Delta H^{\circ}_{ads}$. $t_{1/2} = 0{,}693/k_{des} = 0{,}693e^{E_{a,des}/RT}/A_{des} \cong 0{,}693e^{|\Delta H^{\circ}_{ads}|/RT}/A_{des} = 0{,}693e^{(50000\ J/mol)/(8{,}314\ J/mol\text{-}K)(300\ K)}/(10^{15}\ s^{-1}) = 3{,}5 \times 10^{-7}$ s.

**(b)** 180 s. **(c)** $4{,}6 \times 10^{19}$ s.

**17.101** Demuestre que para una semireacción de un electrodo de una pila galvánica o célula electrolítica, la velocidad de conversión por unidad de área superficial es $r_s = j/nF$, en donde $n$ es el número de electrones en la semireacción y $j \equiv I/\mathcal{A}$ es la densidad de corriente.

Consideremos la semirreacción $M^{z} + ne^{-} = M^{z'}$ o su reacción inversa (donde $z$ y $z'$ son las cargas de las especies M). Sea B en la Ecuación (17.128) la especie $e^{-}$. Entonces, $|\nu_B| = n$ y $r_s = \mathcal{A}^{-1}|\nu_B|^{-1}|dn_B/dt| = (1/\mathcal{A}n)|dn_{e^-}/dt|$, donde $n_{e^-}$ (no confundir con $n$, el número de electrones de la semirreación) es el número de moles de electrones. Puesto que la constante de Faraday es el valor absoluto de la carga por mol de electrones, tenemos $|Q| = Fn_{e^-}$, así que $|dn_{e^-}/dt| = F^{-1}|dQ/dt| = I/F$ y $r_s = (1/\mathcal{A}nF)I = j/nF$.

## Sección 17.19 Descomposición nuclear

**17.102** Una muestra de 0,420 mg de $^{233}UF_6$ presenta una actividad de $9{,}88 \times 10^{4}$ cuentas por segundo. Calcule $t_{1/2}$ del $^{233}U$.

$N = (0{,}000420\ g)(1\ mol/347\ g)(6{,}022 \times 10^{23}/mol) = 7{,}29 \times 10^{17}$ átomos de $^{233}U$.
Entonces $\lambda = A/N = (9{,}88 \times 10^{4}\ s^{-1})/(7{,}29 \times 10^{17}) = 1{,}35_5 \times 10^{-13}\ s^{-1}$. $t_{1/2} = 0{,}693/\lambda = 0{,}693/(1{,}35_5 \times 10^{-13}\ s^{-1}) = 5{,}11 \times 10^{12}$ s $= 1{,}62 \times 10^{5}$ años.

**17.103** (*a*) El semiperíodo del $^{3}H$ es 12,4 años. Calcule la actividad de 20,0 g de $HNO_3$ que contienen el 0,200% de $^{3}HNO_3$. (*b*) Calcule la actividad después de 6,20 años.

**(a)** $(20{,}0\ g)(1\ mol/63{,}0\ g)0{,}00200(6{,}022 \times 10^{23}/mol) = 3{,}82 \times 10^{20}$ átomos de $^{3}H$. Entonces $A = \lambda N = 0{,}693N/t_{1/2} = 0{,}693(3{,}82 \times 10^{20})/(12{,}4 \times 365{,}25 \times 24 \times 60 \times 60\ s) = 6{,}77 \times 10^{11}\ s^{-1}$.

**(b)** $A = A_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-0.693t/t_{1/2}} = (6{,}77 \times 10^{11}/s)e^{-0.693(6.20/12.4)} = 4{,}79 \times 10^{11}\ s^{-1}$.

**17.104** El núcleo X tiene dos modos de decaimiento: X → B con constante $\lambda_1$ y X → C con constante $\lambda_2$. Exprese $t_{1/2}$ para X en función de $\lambda_1$ y $\lambda_2$.

Las velocidades de los dos modos de decaimiento son $(dN/dt)_1 = -\lambda_1 N$ y $(dN/dt)_2 = -\lambda_2 N$.
Dado que $dN_{tot} = (dN)_1 + (dN)_2$, la velocidad total de decaimiento es la suma de las contribuciones de los dos modos: $(dN/dt) = (dN/dt)_1 + (dN/dt)_2 = -(\lambda_1 + \lambda_2)N = -\lambda N$. Entonces, $\lambda t_{1/2} = 0{,}6931$ y $t_{1/2} = 0{,}6931/\lambda = 0{,}6931/(\lambda_1 + \lambda_2)$.

**17.105** El semiperíodo del $^{14}C$ es 5730 años. La actividad del carbón en seres vivos es 12,5 cuentas por minuto y gramo de carbón. (*a*) Calcule el porcentaje de $^{14}C$ que hay en los seres vivos. (*b*) Calcule la actividad del carbón procedente de un organismo que murió hace 50000 años. (*c*) Calcule la edad de la madera de una tumba egipcia que presenta una actividad de 7,0 cuentas por minuto y gramo de carbón.

**(a)** (1,00 g)(1 mol/12,01 g)(6,022 × $10^{23}$/mol) = 5,01 × $10^{22}$ átomos en un gramo de carbón. Entonces $N = A/\lambda = At_{1/2}/0{,}693$ = (12,5 $min^{-1}$)(5730 × 365,25 × 24 × 60 min)/0,693 = 5,43 × $10^{10}$ átomos de $^{14}C$. Por tanto, % $^{14}C$ = 100(5,43 × $10^{10}$)/(5,01 × $10^{22}$) = 1,08 × $10^{-10}$ %.

**(b)** $A = A_0e^{-\lambda t} = A_0\, e^{-0{,}693t/t_{1/2}} = [12{,}5\ min^{-1}\ (g\ C)^{-1}]e^{-0{,}693(50000/5730)} = 0{,}0296\ min^{-1}\ (g\ C)^{-1}$.

**(c)** $7{,}0 = 12{,}5e^{-0{,}693t/(5730\ años)}$; ln (7,0/12,5) = −0,693$t$/(5730 años) y $t$ = 4800 años.

**17.106** El uranio presente hoy en la Tierra es 99,28 % $^{238}U$ y 0,72 % $^{235}U$. Los semiperíodos son 4,51 x $10^9$ años para el $^{238}U$ y 7,0 x $10^8$ años para el $^{235}U$. ¿Hace cuánto tiempo el uranio era 50 % $^{238}U$ y 50 % $^{235}U$? La abundancia isotópica viene dada en base a porcentajes atómicos.

Sea A = $^{238}U$ y B = $^{235}U$. Tenemos $N_A = N_{A,0}e^{-\lambda_A t}$ y $N_B = N_{B,0}e^{-\lambda_B t}$. Queremos que $N_{A,0} = N_{B,0}$ a $t$ = 0. Por tanto, $N_A/N_B = \exp[(\lambda_B - \lambda_A)t] = \exp[0{,}693t(1/t_{1/2,B} - 1/t_{1/2,A})]$. Así, ln (99,28/0,72) = 0,693$t$[1/(7,0 × $10^8$ años) − 1/(4,51 × $10^9$ años)] y $t$ = 5,9 × $10^9$ años.

**17.107** Demuestre que la actividad de una muestra radioactiva viene dada por $A = A_0(\frac{1}{2})^{t/t_{1/2}}$.

$A = A_0e^{-\lambda t}$ y $\lambda = 0{,}693/t_{1/2} = (\ln 2)/t_{1/2}$, por tanto $A = A_0e^{(\ln 2)(-t/t_{1/2})} = A_0 2^{(-t)/t_{1/2}} = A_0(\frac{1}{2})^{t/t_{1/2}}$.

## Problemas Generales

**17.108** Se piensa que el mecanismo dominante de la fusión nuclear de hidrógeno a helio en el Sol es

$$^1_1H + {}^1_1H \rightarrow {}^2_1H + {}^0_1e + \upsilon$$

$$^2_1H + {}^1_1H \rightarrow {}^3_2He + \gamma$$

$$^3_2He + {}^3_2He \rightarrow {}^4_2He + 2\,{}^1_1H$$

$$^0_1e + {}^0_1e \rightarrow 2\gamma$$

en donde la última reacción es la aniquilación electrón-positrón. (*a*) ¿Cuál es la reacción global? ¿Cuál es el número estequiométrico de cada etapa del mecanismo? (*b*) La isoterma $\Delta U_m$ de esta reacción de fusión es −2,6 x $10^9$ kJ/mol. El Sol irradia 3,9 x $10^{26}$ kJ/mol. ¿Cuántos moles de $^4He$ se producen en el Sol por segundo? (*c*) La Tierra se encuentra a una distancia media del Sol de 1,5 x $10^8$ km. Calcule el número de neutrinos que golpean un centímetro cuadrado de la Tierra en un segundo. Considere que el centímetro cuadrado es perpendicular a la línea que une la Tierra con el Sol. (Los experimentos indican que el flujo de neutrinos que llega del Sol es mucho menor que el calculado teóricamente, así que puede ser necesaria una revisión en la manera de entender la estructura solar o en las propiedades de los neutrinos).

**(a)** Numeremos las etapas como I, II, III y IV. La etapa III necesita dos núcleos $^3He$, pero en la etapa II sólo se produce uno. Por tanto el número estequiométrico de la etapa II es 2; esto conlleva que el número estequiométrico de la etapa I sea 2. El número estequiométrico de la etapa IV es también 2, para así deshacerse de los dos positrones formados cuando la etapa I se multiplica por 2. La multiplicación de las etapas I, II, III, y IV por 2, 2, 1, y 2 al sumarlas da la reacción global $4\,{}^1_1H + 2\,{}^0_{-1}e^- \rightarrow {}^4_2He + 2\upsilon + 6\gamma$.

**(b)** $\Delta U_m$ es $-2{,}6 \times 10^{12}$ J/mol. Cada segundo se producen $(3{,}9 \times 10^{26}\ \text{J})/(2{,}6 \times 10^{12}\ \text{J/mol}) = 1{,}5 \times 10^{14}$ moles de $^4$He.

**(c)** El número de neutrinos producidos cada segundo es $2(1{,}5 \times 10^{14}\ \text{mol})(6{,}02 \times 10^{23}/\text{mol}) = 1{,}8 \times 10^{38}$. El área de una esfera de radio $1{,}5 \times 10^8$ km es $4\pi(1{,}5 \times 10^{11}\ \text{m})^2 = 2{,}8 \times 10^{23}\ \text{m}^2$. Un $\text{cm}^2 = 10^{-4}\ \text{m}^2$ y el número de neutrinos que chocan en un centímetro cuadrado de la Tierra en 1 segundo es $(1{,}8 \times 10^{38})[(10^{-4}\ \text{m}^2)/(2{,}8 \times 10^{23}\ \text{m}^2)] = 6 \times 10^{19}$ (que son muchos neutrinos).

**17.109** ¿Cuántos (*a*) electrones; (*b*) nucleones; (*c*) protones; (*d*) neutrones tiene una molécula de $^{12}C^1H_4$? ¿Y una de $^{13}C^1H_4$?

**(a)** 10; **(b)** 5; **(c)** 10; **(d)** 6. Para $^{13}CH_4$, las respuestas son 10; 5; 10; 7.

**17.110** (*a*) Dada la reacción elemental $B(g) + C(g) \rightarrow$ productos, demuestre que si la reacción se da a cada colisión, entonces $k_{max} = Z_{BC}/N_A[B][C]$. (*b*) Calcule $k_{max}$ a 300 K para los valores típicos de $M_B = 30$ g/mol, $M_C = 50$ g/mol, $r_B + r_C = 4$Å.

**(a)** Para esta reacción elemental, $r = k_{max}[B][C] = -d[B]/dt = -(d/dt)(n_B/V) = -(d/dt)(N_B/N_A V) = -(1/V)(dN_B/dt)/N_A = Z_{BC}/N_A$ y $k_{max} = Z_{BC}/N_A[B][C]$. En cada colisión, una molécula B desaparece, y $Z_{BC}$ es la velocidad de colisión por unidad de volumen, por tanto $Z_{BC} = -(1/V)(dN_B/dt)$.

(b) Tenemos $[B] = N_B/VN$ y $[C] = N_C/VN_A$, así que (15.62) da como resultado $k_{max} = Z_{BC}/N_A[B][C] = N_A(r_B + r_C)^2(8RT\pi)^{1/2}(M_B^{-1} + M_C^{-1})^{1/2} = (6{,}02 \times 10^{23}/\text{mol})(4 \times 10^{-10}\ \text{m})^2[8(8{,}314\ \text{J/mol-K})(300\ \text{K})\pi]^{1/2} \times [(0{,}030\ \text{kg/mol})^{-1} + (0{,}050\ \text{kg/mol})^{-1}]^{1/2} = 1{,}8 \times 10^8\ \text{m}^3\ \text{s}^{-1}\ \text{mol}^{-1} = 1{,}8 \times 10^{11}\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

**17.111** ¿Verdadero o falso? (*a*) El semiperíodo sólo es independiente de la concentración para las reacciones de primer orden. (*b*) Las unidades de una cinética de primer orden son $s^{-1}$. (*c*) El cambio de temperatura provoca un cambio en la constante cinética. (*d*) Generalmente no se dan reacciones elementales con un orden de reacción superior a 3. (*e*) Para una reacción homogénea, $J = d\xi/dt$, en donde $J$ es la velocidad de conversión y $\xi$ es el avance de la reacción. (*f*) $K_c = k_f/k_r$ para cualquier reacción en un sistema ideal. (*g*) Si los órdenes parciales son distintos de los coeficientes en la reacción ajustada, la reacción debe ser compleja. (*h*) Si los órdenes parciales son iguales a los coeficientes en la reacción ajustada, la reacción debe ser simple. (*i*) Para una reacción elemental, los órdenes parciales están determinados por la estequiometría de la reacción. (*j*) Una reacción que tenga $E_a > 0$, cuanto mayor sea la energía de activación, más rápido aumentará la constante cinética con la temperatura. (*k*) La presencia de catalizadores homogéneos no puede cambiar la composición de equilibrio de un sistema. (*l*) Como la concentración de los reactivos disminuye con el tiempo, la velocidad $r$ de reacción siempre disminuye con el tiempo. (*m*) El conocimiento de la ecuación cinética de una reacción nos permite saber de forma unívoca su mecanismo. (*n*) Las energías de activación nunca son negativas.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** V. **(d)** V. **(e)** V; A partir de (17.2) y de (4.97), $J = (1/\nu_i)\,dn_i/dt = d\xi/dt$.
**(f)** F; Ver Ecuación (17.77). **(g)** V; **(h)** F; por ejemplo, ver (17:60). **(i)** V.
**(j)** V. **(k)** F. **(l)** F ($r$ aumenta con $t$ en una explosión). **(m)** F. **(n)** F.

# MECÁNICA CUÁNTICA

# 18

## Sección 18.1 Radiación del cuerpo negro y cuantización de la energía

**18.1** (*a*) Sea $\nu_{max}$ la frecuencia a la cual la función de radiación del cuerpo negro (18.2) es máxima. Demuestre que $\nu_{max} = kTx/h$, donde $x$ es la solución no nula de $x + 3e^{-x} = 3$. Puesto que $x$ es una constante, $\nu_{max}$ aumenta linealmente con $T$. (*b*) Use una calculadora con una tecla $e^x$ para resolver la ecuación en (*a*) por el método de iteración. Para ganar tiempo, interpólese depués de haber encontrado los enteros sucesivos entre los que está $x$. También puede usar la herramienta Solver de Excel. (*c*) Calcule $\nu_{max}$ para un cuerpo negro a 300 K y 3000 K. Referirse a la Figura 21.2 para establecer en qué parte del espectro electromagnético están estas frecuencias. (*d*) La luz emitida por el Sol se ajusta muy bien a la ley de radiación del cuerpo negro y tiene $\nu_{max} = 3{,}5 \times 10^{14}\ s^{-1}$. Calcule la temperatura de la superficie del Sol. (*e*) La temperatura de la superficie de la piel de los seres humanos es 33°C y el espectro de emisión de la piel humana a esta temperatura se comporta prácticamente como la radiación del cuerpo negro. Calcule $\nu_{max}$ de la piel humana a 33°C. ¿En qué región del espectro electromagnético cae esta radiación?

**(a)** $$dR/d\nu = 0 = \frac{2\pi h}{c^2}\left[\frac{3\nu^2}{e^{h\nu/kT}-1} - \frac{\nu^3(h/kT)e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT}-1)^2}\right]$$

Así que $3 = (h\nu_{max}/kT)e^{h\nu_{max}/kT}/(e^{h\nu_{max}/kT} - 1) = xe^x/(e^x - 1)$, donde $x = h\nu_{max}/kT$.

Entonces $3e^x - 3 = xe^x$ y multiplicándolo por $e^{-x}$ da $x + 3e^{-x} = 3$.

**(b)** Para $x = 0, 1, 2, 3$, la función $x + 3e^{-x}$ es igual a 3, 2,104, 2,406, y 3,149. Así que la raíz no nula está entre 2 y 3. Tenemos $(3 - 2{,}406)/(3{,}149 - 2{,}406) = 0{,}80$, la interpolación da $x \approx 2{,}80$. Para $x = 2{,}80; 2{,}81; 2{,}82; 2{,}83$ encontramos $x + 3e^{-x} = 2{,}98243; 2{,}99061; 2{,}99882; 3{,}00704$. La raíz está entre 2,82 y 2,83, y la interpolación da $x = 2{,}821_4$. El Solver de Excel da 2,82143937... . (Utilice *Options* para cambiar la Precisión a $10^{-15}$).

**(c)** A 300 K, $\nu_{max} = kTx/h = (1{,}3807 \times 10^{-23}\ J/K)(300\ K)(2{,}821)/(6{,}626 \times 10^{-34}\ J\ s) = 1{,}76 \times 10^{13}\ s^{-1}$.
A 3000 K, $\nu_{max}$ es 10 veces mayor, es decir, $1{,}76 \times 10^{14}\ s^{-1}$. Teniendo en cuenta la Figura 21.2, estas frecuencias están en el infrarrojo.

**(d)** $T = h\nu_{max}/xk = (6{,}626 \times 10^{-34}\ J\ s)(3{,}5 \times 10^{14}\ s^{-1})/2{,}821(1{,}38 \times 10^{-23}\ J/K) = 6000\ K$.

**(e)** $\nu_{max} = kTx/h = (1{,}38 \times 10^{-23}\ J/K)(306\ K)2{,}821/(6{,}626 \times 10^{-34}\ J\ s) = 1{,}80 \times 10^{13}\ s^{-1}$. En el infrarrojo.

**18.2** (*a*) Use el hecho de que para demostrar que la energía radiante total emitida por segundo por unidad de área de un cuerpo negro es $2\pi^5k^4T^4/15c^2h^3$. Nótese que esta cantidad es proporcional a $T^4$ (*Ley de Stefan*). (*b*) El diámetro del Sol es $1{,}4 \times 10^9$ m y su temperatura superficial es 5800 K. Suponga que el Sol es un cuerpo negro y estime la cantidad de energía perdida por el Sol por radiación en la unidad de tiempo. (*c*) Utilícese $E = mc^2$ para calcular la masa relativista de los fotones emitidos por radiación por el Sol en un año.

**(a)** La emisión total por unidad de tiempo y por unidad de área es

$\int_0^\infty R(\nu)\,d\nu = (2\pi h/c^2)\int_0^\infty [\nu^3/(e^{h\nu/kT}-1)]\,d\nu$. Sea $z = h\nu/kT$; entonces $dz = (h/kT)\,d\nu$.

Tenemos $\int_0^\infty R(\nu)\,d\nu = (2\pi h/c^2)(kT/h)^4 \int_0^\infty [z^3/(e^z-1)]\,dz = (2\pi h/c^2)(kT/h)^4\pi^4/15 = 2\pi^5k^4T^4/15c^2h^3$.

**(b)** La velocidad de emisión es $(2\pi^5k^4T^4/15c^2h^3)(4\pi r^2) =$

$$\frac{8\pi^6(1{,}381\times10^{-23}\text{ J/K})^4(5800\text{ K})^4(0{,}7\times10^9\text{ m})^2}{15(2{,}998\times10^8\text{ m/s})^2(6{,}626\times10^{-34}\text{ J s})^3} = 3{,}9_0\times10^{26}\text{ J/s}$$

(similar al valor dado en el Problema 17.108).

**(c)** En 1 año, $\Delta E = (3{,}9_6\times10^{26}\text{ J/s})(365{,}25\times24\times60\times60\text{ s}) = 1{,}2_5\times10^{34}$ J. Así que $\Delta m = \Delta E/c^2 = (1{,}2_5\times10^{34}\text{ J})/(2{,}998\times10^8\text{ m/s})^2 = 1{,}4\times10^{17}$ kg.

## Sección 18.2 El efecto fotoeléctrico y fotones

**18.3** La función trabajo del K es 2,2 eV y la del Ni 5,0 eV, donde 1 eV = $1{,}60 \times 10^{-19}$ J. (*a*) Calcule la frecuencia y longitud de onda umbral para estos dos metales. (*b*) ¿Dará lugar la luz ultravioleta de longitud de onda 4000 Å al efecto fotoeléctrico en el K? ¿Y en el Ni? (*c*) Calcule la energía cinética máxima de los electrones emitidos en (*b*).

**(a)** $h\nu = \Phi + \frac{1}{2}m\upsilon^2$ y $h\nu_{umbral} = \Phi$. Para $K$ tenemos

$\nu_{umbral} = \Phi/h = (2{,}2\text{ eV})(1{,}60\times10^{-19}\text{ J/eV})/(6{,}626\times10^{-34}\text{ J s}) = 5{,}3\times10^{14}\text{ s}^{-1}$ y

$\lambda_{umbral} = c/\nu_{umbral} = (3{,}0\times10^{10}\text{ cm/s})/(5{,}3\times10^{14}\text{ s}^{-1}) = 5{,}7\times10^{-5}$ cm.

Para Ni encontramos $\nu_{umbral} = 1{,}2\times10^{15}\text{ s}^{-1}$ y $\lambda_{umbral} = 2{,}5\times10^{-5}$ cm.

**(b)** K-sí; Ni-no.

**(c)** $\frac{1}{2}m\upsilon^2 = h\nu - \Phi = (6{,}63\times10^{-34}\text{ J s})(3{,}00\times10^8\text{ m/s})/(4{,}00\times10^{-7}\text{ m}) - (2{,}2\text{ eV})(1{,}60\times10^{-19}\text{ J/eV}) = 1{,}4\times10^{-19}\text{ J} = 0{,}9\text{ eV}$.

**18.4** Calcule la energía de un fotón de luz roja de longitud de onda 700 nm (1 nm = $10^{-9}$ m).

$E = h\nu = hc/\lambda = (6{,}626\times10^{-34}\text{ J s})(2{,}998\times10^8\text{ m/s})/(700\times10^{-9}\text{ m}) = 2{,}8\times10^{-19}$ J.

**18.5** Una lámpara de vapor de sodio de 100 W emite luz amarilla de longitud de onda 590 nm. Calcule el número de fotones emitidos por segundo.

$E_{fotón} = h\nu = hc/\lambda = (6{,}626\times10^{-34}\text{ J s})(2{,}998\times10^8\text{ m/s})/(590\times10^{-9}\text{ m}) = 3{,}37\times10^{-19}$ J.

Entonces 100 J/s = $N(3{,}37\times10^{-19}\text{ J})$ y $N = 2{,}97\times10^{20}$ fotones/s.

**18.6** Millikan encontró los siguientes datos para el efecto fotoeléctrico en el Na:

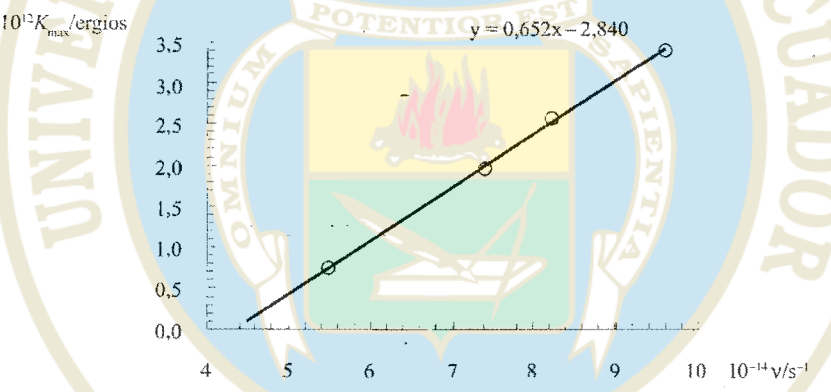
| $10^{12}\,K_{max}$/erg | 3,41 | 2,56 | 1,95 | 0,75 |
|---|---|---|---|---|
| $\lambda$/Å | 3125 | 3650 | 4047 | 5461 |

donde $K_{max}$ es la energía cinética máxima de los electrones emitidos y $\lambda$ es la longitud de onda de la radiación incidente. Represente $K_{max}$ frente a $\nu$; de la pendiente y ordenada en el origen, calcule $h$ y la función trabajo para el Na.

$h\nu = \Phi + \frac{1}{2}mv^2 = \Phi + K_{max}$, y $K_{max} = h\nu - \Phi$.

| $10^{12}K_{max}$/erg | 3,41 | 2,56 | 1,95 | 0,75 |
|---|---|---|---|---|
| $10^{-14}\,\nu/s^{-1}$ | 9,593 | 8,213 | 7,408 | 5,490 |

donde utilizamos $\nu = c/\lambda$. La pendiente es $6{,}5_3 \times 10^{-27}$ erg · s = $h$. $\Phi$ puede encontrarse a partir del gráfico como el valor de $h\nu$ para $K_{max} = 0$, o como el corte con $\nu = 0$ cambiado de signo. Encontramos $\Phi = 2{,}8_5 \times 10^{-12}$ erg = 1,8 eV.




## Sección 18.4 La hipótesis de De Broglie

**18.7** Calcule la longitud de onda de De Broglie de: (*a*) un neutrón moviéndose a $6{,}0 \times 10^6$ cm/s; (*b*) una partícula de 50 g moviéndose a 120 cm/s.

**(a)** $\lambda = h/mv = (6{,}626 \times 10^{-34}\text{ J s})/(1{,}67 \times 10^{-27}\text{ kg})(6{,}0 \times 10^4\text{ m/s}) = 6{,}6 \times 10^{-12}$ m.

**(b)** $\lambda = (6{,}626 \times 10^{-34}\text{ J s})/(0{,}050\text{ kg})(1{,}20\text{ m/s}) = 1{,}1 \times 10^{-32}$ m.

## Sección 18.5 El principio de incertidumbre

**18.8** Un haz de electrones que viaja a $6{,}0 \times 10^8$ cm/s incide en una rendija de anchura 2400 Å. La figura de difracción se observa en una pantalla situada a 40 cm de la rendija. Los ejes $x$ e $y$ se definen como en la Figura 18.4. Encuentre: (*a*) el ángulo $\theta$ al primer mínimo de difracción; (*b*) la anchura, en la pantalla, del máximo central de la figura de difracción; (*c*) la incertidumbre $\Delta p_x$ en la rendija.

**(a)** $\operatorname{sen}\theta = \lambda/w$ y $\lambda = h/m\upsilon$, así que $\operatorname{sen}\theta = h/m\upsilon w =$

$$\frac{6{,}26\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s}}{(9{,}11\times10^{-31}\ \text{kg})(6{,}0\times10^{6}\ \text{m/s})(2400\times10^{-10}\ \text{m})} =$$

$5{,}05 \times 10^{-4}$ y $\theta = 0{,}0289° = 5{,}05 \times 10^{-4}$ rad.

**(b)** Sea $z$ la anchura del máximo central.
La Figura 18.4 da $\tan\theta = \overline{PE}/\overline{DE} = \frac{1}{2}z/(40\ \text{cm})$ y $z = 2(40\ \text{cm})\tan 0{,}0289° = 0{,}040$ cm.

**(c)** $\Delta p_x = 2h/w = 2(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J s})/(2400 \times 10^{-10}\ \text{m}) = 5{,}5 \times 10^{-27}$ kg m/s.

**18.9** Calcule la incertidumbre mínima, en la componente $x$, de la velocidad de un electrón cuya posición se mide con una incertidumbre de $1 \times 10^{-10}$ m.

$\Delta x\,\Delta p_x \geq h$ y $\Delta p_x \geq h/\Delta x = (6{,}6 \times 10^{-34}\ \text{J s})/(1 \times 10^{-10}\ \text{m}) = 6{,}6 \times 10^{-24}\ \text{kg m s}^{-1}$.

Tenemos $\Delta p_x = \Delta(m\upsilon_x) = m\,\Delta\upsilon_x$ y $\Delta\upsilon_x = \Delta p_x/m \geq (6{,}6 \times 10^{-24}\ \text{kg m s}^{-1})/(9{,}1 \times 10^{-31}\ \text{kg}) =$ $7 \times 10^{6}$ m/s, que es muy grande.

## Sección 18.6 Mecánica cuántica

**18.10** Para un sistema de tres partículas, ¿de qué variables depende la función de onda $\psi$?

Del tiempo $t$ y de las 9 coordenadas espaciales $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3$ de las tres partículas.

**18.11** ¿Verdadero o falso? (*a*) En la ecuación $\int |\Psi|^2\, d\tau = 1$, la integral es una integral indefinida. (*b*) La función de estado $\psi$ sólo toma valores reales. (*c*) Si $z$ es un número complejo, entonces $zz^* = |z|^2$. (*d*) Si $z$ es un número complejo, entonces $z + z^*$ siempre es un número real. (*e*) Si $z = a + bi$, en donde $a$ y $b$ son números reales, y representamos $a$ en el eje $x$ y $b$ en el eje $y$, la distancia del punto $(a,b)$ desde el origen, en el plano $xy$, es igual a $|z|$. (*f*) El valor absoluto $|z|$ de un número complejo debe ser un número real no negativo.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** V. **(e)** V. **(f)** V.

**18.12** Encuentre el valor absoluto de (*a*) -2; (*b*) 3 -2*i*; (*c*) $\cos\theta + i\operatorname{sen}\theta$; (*d*) $-3e^{-i\pi/5}$.

$|z|^2 = zz^*$ y $|z| = (zz^*)^{1/2}$.

**(a)** $|-2| = 2$;

**(b)** $|3 - 2i| = [(3 - 2i)(3 + 2i)]^{1/2} = (9 + 4)^{1/2} = 13^{1/2}$;

**(c)** $|\cos\theta + i\operatorname{sen}\theta| = [(\cos\theta + i\operatorname{sen}\theta)(\cos\theta - i\operatorname{sen}\theta)]^{1/2} = (\cos^2\theta + \operatorname{sen}^2\theta)^{1/2} = 1^{1/2} = 1$;

**(d)** $|-3e^{-i\pi/5}| = [(-3e^{-i\pi/5})(-3e^{i\pi/5})]^{1/2} = (9e^{0})^{1/2} = 3$.

**18.13** Verifique que si $\psi$ es una solución de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (18.10), entonces $c\psi$ es también una solución, siendo $c$ cualquier constante.

Sean $\text{li}_{18.10}$ y $\text{ld}_{18.10}$ el lado izquierdo y el lado derecho de (18.10), respectivamente. Tenemos $\text{li}_{18.10} = \text{ld}_{18.10}$. Para ver si $c\psi$ es una solución de (18.10), reemplazamos $\psi$ en (18.10) por $c\psi$ y vemos si se cumple (18.10). Con $c\psi$ como solución propuesta, el lado izquierdo de (18.10) se convierte en $(-\hbar/i)(\partial/\partial t)(c\psi) = c(-\hbar/i)(\partial\psi/\partial t) = c\ \text{li}_{18.10}$. El lado derecho se convierte en $-(\hbar^2/2m_1)[\partial^2(c\psi)/\partial x_1^2 + \cdots [ - \cdots -(\hbar^2/2m_n)[\partial^2(c\psi)/\partial x_n^2 + \cdots ] + Vc\psi = c\ \text{ld}_{18.10}$. Como $\psi$ es una solución de (18.10), tenemos $\text{li}_{18.10} = \text{ld}_{18.10}$. Entonces $c\ \text{li}_{18.10} = c\ \text{ld}_{18.10}$ y, por lo tanto, $c\psi$ cumple también (18.10), y es solución.

**18.14** Demuestre que

$$\int_a^b \int_c^d \int_s^t f(r)g(\theta)h(\phi)\,dr\,d\theta\,d\phi = \int_s^t f(r)\,dr \int_c^d g(\theta)\,d\theta \int_a^b h(\phi)\,d\phi$$

donde los límites son constantes.

$$\int_a^b \int_c^d [\int_s^t f(r)g(0)h(\varphi)\,dr]\,d\theta\,d\varphi = \int_a^b \int_c^d g(\theta)h(\varphi)[\int_s^t f(r)\,dr]\,d\theta\,d\varphi =$$
$$\int_s^t f(r)\,dr \times \int_a^b [\int_c^d g(\theta)h(\varphi)\,d0]\,d\varphi = \int_s^t f(r)\,dr \int_c^d g(\theta)\,d\theta \int_a^b h(\varphi)\,d\varphi$$

**18.15** Verifique que en el Ejemplo 18.1 $\psi$ está normalizada.

El resultado del Problema 18.14 reemplazando $r$, $\theta$, $\varphi$ por $x$, $y$, $z$, da $\int |\Psi|^2\,d\tau =$
$\int_{-\infty}^{\infty} (2/\pi c^2)^{1/2} e^{-2x^2/c^2} (2/\pi c^2)^{1/2} e^{-2y^2/c^2} (2/\pi c^2)^{1/2} e^{-2z^2/c^2}\,dx\,dy\,dz =$
$(2/\pi c^2)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2x^2/c^2}\,dx \cdot (2/\pi c^2)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2y^2/c^2}\,dy \cdot (2/\pi c^2)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2z^2/c^2}\,dz$

Utilizando las integrales 1(con $n = 0$) y 2 de la Tabla 15.1 da $(2/\pi c^2)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-2x^2/c^2}\,dx =$
$2(2/\pi c^2)^{1/2} \int_0^{\infty} e^{-2x^2/c^2}\,dx = 2(2/\pi c^2)^{1/2} \pi^{1/2} (1/2)(c^2/2)^{1/2} = 1$. Por simetría, las integrales para $y$ y $z$ son también iguales a 1 y $\psi$ está normalizada.

## Sección 18.7 La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

**18.16** Para un sistema de tres partículas, ¿de qué variables depende la función de onda independiente del tiempo $\psi$?

De las 9 coordenadas espaciales $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, x_3, y_3, z_3$ de las tres partículas.

**18.17** ¿Verdadero o falso? Para un estado estacionario (*a*) $|\psi| = |\Psi|$; (*b*) $\psi = \psi$; (*c*) La densidad de probabilidad es independiente del tiempo; (*d*) la energía es una constante.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** V.

**18.18** ¿Cuál es más general, la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo o la independiente del tiempo?

La ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo es más general, ya que la ecuación independiente del tiempo sólo se aplica a estados estacionarios.

**18.19** Pruebe que $(fg)^* = f^*g^*$, donde $f$ y $g$ son cantidades complejas.

Sea $f = f_1 + if_2$ y $g = g_1 + ig_2$, donde $f_1$ es la parte real de $f$, y $f_2$ es el coeficiente de la parte imaginaria de $f$. Entonces $(fg)^* = [(f_1 + if_2)(g_1 + ig_2)]^* = [f_1g_1 - f_2g_2 + i(f_2g_1 + f_1g_2)]^* = f_1g_1 - f_2g_2 - i(f_2g_1 + f_1g_2)$.
También $f^*g^* = (f_1 + if_2)^*(g_1 + ig_2)^* = (f_1 - if_2)(g_1 - ig_2) = f_1g_1 - f_2g_2 - i(f_2g_1 + f_1g_2) = (fg)^*$.

**18.20** Verifique que si $\psi$ es una solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (18.24), entonces $k\psi$ es también una solución; en donde $k$ es una constante.

Sean $\text{li}_{18.24}$ y $\text{ld}_{18.24}$ el lado izquierdo y derecho de (18.24), respectivamente. Para ver si $k\psi$ es una solución de (18.24), reemplazamos $\psi$ en (18.24) por $k\psi$ y vemos si se cumple (18.24). Con $k\psi$ como solución propuesta, el lado izquierdo de (18.24) se convierte en $(-\hbar^2/2m_1)[\partial^2(k\psi)/\partial x_1^2 + \cdots] - \cdots + V(k\psi) = k[(-\hbar^2/2m_1)(\partial^2\psi/\partial x_1^2 + \cdots) - \cdots + V\psi] = k\,\text{li}_{18.24}$. El lado derecho se convierte en $Ek\psi = k(E\psi) = k\,\text{ld}_{18.24}$. La Ecuación (18.24) es $\text{li}_{18.24} = \text{ld}_{18.24}$ y multiplicándola por $k$ da $k\,\text{li}_{18.24} = k\,\text{ld}_{18.24}$, así que $k\psi$ es también una solución de (18.24).

**18.21** Decida si cada una de las siguientes funciones (*a*) hasta (*d*) son cuadráticamente integrables ($a$ y $b$ son constantes positivas). (*a*) $e^{-ax^2}$ (*Sugerencia*: Vea la Tabla 15.1) (*b*) $e^{-bx}$. (*c*) $1/x$ (*Sugerencia*: en (*c*) y (*d*) escriba las integrales como suma de dos integrales). (*d*) $1/|x|^{1/4}$. (*e*) ¿Verdadero o falso? Una función que toma un valor infinito en un punto no debe ser cuadráticamente integrable.

**(a)** Sí. La integral $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-2ax^2}\,dx$ con $a > 0$ es finita, como se muestra en las integrales 1 (con $n = 0$) y 2 de la Tabla 15.1.

**(b)** No. La integral del cuadrado de esta función es infinita.

**(c)** No. $\int_{-\infty}^{\infty} x^{-2}\,dx = \int_{-\infty}^{0} x^{-2}\,dx + \int_{0}^{\infty} x^{-2}\,dx = -x^{-1}\big|_{-\infty}^{0} - x^{-1}\big|_{0}^{\infty} = \infty - 0 - (0 - \infty) = \infty$.

**(d)** No. Para $x < 0$, $|x| = -x$, y la integral desde $-\infty$ hasta $\infty$ del cuadrado de esta función es $\int_{-\infty}^{0} [1/(-x)^{1/2}]\,dx + \int_{0}^{\infty} (1/x^{1/2})\,d = -2(-x)^{1/2}\big|_{-\infty}^{0} + 2x^{1/2}\big|_{0}^{\infty} = 0 - (-2)(\infty) + 2(\infty) - 0 = \infty$.

**(e)** Falso. Consideremos la función $f \equiv e^{-ax^2}/|x|^{1/4}$, que es el producto de las funciones en (a) y (d). El integrando es infinito en $x = 0$. A pesar de esto, la integral $\int_{-\infty}^{\infty} |f|^2\,dx$ no es infinita.
Para $x$ entre $-1$ y 1, el integrando es menor que $|x|^{-1/2}$ (excepto en $x = 0$), así que $\int_{-1}^{1} e^{-2ax^2}|x|^{-1/2}\,dx < \int_{-1}^{1} |x|^{-1/2}\,dx = \int_{-1}^{0} |-x|^{-1/2}\,dx + \int_{0}^{1} |x|^{-1/2}\,dx = -2(-x)^{1/2}\big|_{-1}^{0} + 2x^{1/2}\big|_{0}^{1} = 2 + 2 = 4$.
Así que $0 < \int_{-1}^{1} |f|^2\,dx < 4$. Sobre el resto del rango de integración, nos queda calcular $\int_{-\infty}^{-1} e^{-2ax^2}|x|^{-1/2}\,dx$ y $\int_{1}^{\infty} e^{-2ax^2}|x|^{-1/2}\,dx$. Aquí, el factor $1/|x|^{1/2}$ hace que el integrando sea menor que $e^{-2ax^2}$ y, como la integración de $e^{-2ax^2}$ da un área finita bajo la curva (ver apartado a), las integrales $\int_{-\infty}^{-1} e^{-2ax^2}|x|^{-1/2}\,dx$ y $\int_{1}^{\infty} e^{-2ax^2}|x|^{-1/2}\,dx$ son finitas. Por lo tanto, $\int_{-\infty}^{\infty} |f|^2\,dx$ es finita y $f$ es cuadráticamente integrable aunque sea infinita en el origen.

## Sección 18.8 La partícula en una caja unidimensional

**18.22** Calcule la longitud de onda del fotón emitido cuando una partícula de 1,0 x $10^{-27}$ g dentro de una caja de 6,0 Å de longitud salta del nivel $n = 5$ al $n = 4$.

$$E = n^2h^2/8ma^2;\ |\Delta E| = h\nu = hc/\lambda;\quad \lambda = hc/|\Delta E| = hc[8ma^2/h^2|n_2^2 - n_1^2|] =$$

$$8ma^2c/h|n_2^2 - n_1^2| = \frac{8(1,0\times10^{-30}\ \text{kg})(6,0\times10^{-10}\ \text{m})^2(3,0\times10^{8}\ \text{m/s})}{(6.63\times10^{-34}\ \text{J}\cdot\text{s})(25-16)} = 1,4_5\times10^{-7}\ \text{m}.$$

**18.23** (*a*) Para una partícula en el estado estacionario $n$ en una caja unidimensional de longitud $a$, encuentre la probabilidad de que la partícula esté en la región $0 \le x \le a/4$. (*b*) Calcular esta probabilidad para $n = 1$, 2 y 3.

**(a)** $\displaystyle\int_0^{a/4} |\psi|^2\,dx = (2/a)\int_0^{a/4} \text{sen}^2\,(n\pi x/a)\,dx = (2/a)[\tfrac{1}{2}x - \tfrac{1}{4}(a/n\pi)\,\text{sen}\,(2n\pi x/a)]\Big|_0^{a/4} =$

$\frac{1}{8} - (1/2n\pi)\,\text{sen}\,\frac{1}{2}n\pi$ donde utilizamos $\int \text{sen}^2\,cx\,dx = \frac{1}{2}x - \frac{1}{4}c^{-1}\,\text{sen}\,2cx$.

**(b)** Para $n = 1$, 2, 3, tenemos 0,091; 0,250 y 0,303, respectivamente.

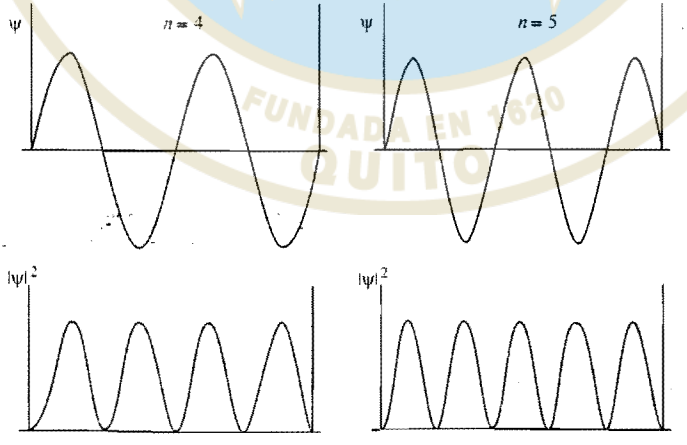
**18.24** Para una partícula de 1,0 x $10^{-26}$ g en una caja cuyos extremos están en $x = 0$ y $x = 2,000$ Å, calcule la probabilidad de que la coordenada $x$ de la partícula esté comprendida entre 1,6000 y 1,6001 Å si: (*a*) $n = 1$; (*b*) $n = 2$.

El intervalo 0,0001 Å es muchísimo menor que la longitud de la caja, así que podemos considerarlo un intervalo "infinitesimal". Entonces la probabilidad es $|\psi|^2\,dx = (2/a)\,\text{sen}^2\,(n\pi x/a)\,dx$.

**(a)** Para $n = 1$, obtenemos $[2/(2\ \text{Å})]\,\text{sen}^2\,[\pi(1,6\ \text{Å})/(2,0\ \text{Å})](0,0001\ \text{Å}) = 3,45\times10^{-5}$.

**(b)** Para $n = 2$, obtenemos $9,05\times10^{-5}$.

**18.25** Esquematizar $\psi$ y $|\psi|^2$ para los estados $n = 4$ y $n = 5$ de una partícula en una caja unidimensional.




Nótese que $\psi^2$ tiene una pendiente cero en los nodos.

**18.26** Resuelva la Ecuación (18.28) para el caso especial $E = 0$. Aplique después la condición de continuidad en cada extremo de la caja para evaluar las dos constantes de integración y así demostrar que $\psi = 0$ para $E = 0$. A partir de (18.32), $E = 0$ corresponde a $n = 0$, por lo que $n = 0$ no está permitido.

$d^2\psi/dx^2 = 0$. La integración con respecto a $x$ da $d\psi/dx = c$ y una segunda integración da $\psi = cx + d$, donde $c$ y $d$ son constantes de integración. La condición de continuidad en $x = 0$ requiere que $\psi(0) = 0$, así que $0 = c(0) + d$, y $d = 0$. Entonces $\psi = cx$. La condición de continuidad en $x = a$ requiere que $\psi(a) = 0$, y $0 = ca$, así que $c = 0$. Entonces $\psi = 0$.

**18.27** Para un electrón en una determinada caja unidimensional, la transición observada de menor frecuencia es $2.0 \times 10^{14}\ s^{-1}$. Calcule la longitud de la caja.

La transición de menor frecuencia se corresponde con $n = 1 \longrightarrow 2$. Utilizando (18.7) da $2^2h^2/8ma^2 - 1^2h^2/8ma^2 = h\nu$ y $a = (3h/8m\upsilon)^{1/2} = [3(6{,}63 \times 10^{-34}\ J\ s)]^{1/2}/[8(9{,}11 \times 10^{-31}\ kg)(2{,}0 \times 10^{14}\ s^{-1})]^{1/2} = 1{,}2 \times 10^{-9}$ m.

**18.28** Si la transición $n = 3$ a $n = 4$ para una partícula en una caja aparece a $4{,}00 \times 10^{13}\ s^{-1}$, encuentre la frecuencia de la transición $n = 6$ a 9 para dicho sistema.

$h\nu = E_{mayor} - E_{menor} = (n_u^2 - n_\ell^2)h^2/8ma^2$, donde $u$ y $\ell$ representan la frecuencia mayor y menor, respectivamente. $\nu = (n_u^2 - n_\ell^2)h/8ma^2$. $\nu_{3\longrightarrow4} = (4^2 - 3^2)h/8ma^2 = 7h/8ma^2$. $\nu_{6\longrightarrow9} = (9^2 - 6^2)h/8ma^2 = 45h/8ma^2$. Así que $\nu_{6\longrightarrow9}/\nu_{3\longrightarrow4} = 45/7$ y $\nu_{6\longrightarrow9} = (45/7)(4{,}00 \times 10^{13}\ s^{-1}) = 2{,}57 \times 10^{14}\ s^{-1}$.

**18.29** Compruebe la ecuación de ortogonalidad (18.36) para las funciones de onda de la partícula en una caja.

$\int_0^a \psi_i^*\,\psi_j\,dx = 2a^{-1}\int_0^a \text{sen}(n_i\pi x/a)\,\text{sen}(n_j\pi x/a)\,dx$, $n_i \neq n_j$. Una tabla de integrales da $\int \text{sen}\,cx\,\text{sen}\,bx\,dx = [1/2(c-b)]\,\text{sen}\,[(c-b)x] - [1/2(c+b)]\,\text{sen}\,[(c+b)x]$, si $c^2 \neq b^2$. Así que $\int_0^a \psi_i^*\,\psi_j\,dx =$

$$\frac{2}{a}\left[\frac{sen[(n_i-n_j)\pi x/a]}{2(n_i-n_j)\pi/a} - \frac{sen[(n_i+n_j)\pi x/a]}{2(n_i+n_j)\pi/a}\right]\Bigg|_0^a = 0,$$

ya que $\text{sen}[(n_i - n_j)\pi] = 0$, $\text{sen}[(n_i + n_j)\pi] = 0$, y $\text{sen}\,0 = 0$.

**18.30** Compruebe que la función de onda (18.35) para la partícula en una caja satisface la ecuación de Schrödinger (18.28), sustituyendo (18.35) en (18.28).

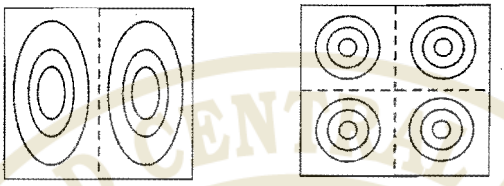
El lado izquierdo de (18.28) se convierte en $d^2\psi/dx^2 = (2/a)^{1/2}(-1)(n^2\pi^2/a^2)\,\text{sen}(n\pi x/a)$.
Utilizando (18.34), el lado derecho de (18.28) se convierte en $-(2m/\hbar^2)(n^2h^2/8ma^2) \times (2/a)^{1/2}\,\text{sen}(n\pi x/a) = -(\pi^2n^2/a^2)(2/a)^{1/2}\,\text{sen}(n\pi x/a)$, que es igual al lado izquierdo.

## Sección 18.9 La partícula en una caja tridimensional

**18.31** Para una partícula en una caja bidimensional con lados de igual longitud, dibuje esquemas de contornos de $|\psi|$ constante para los estados (*a*) $n_x = 2$, $n_y = 1$; (*b*) $n_x = 2$, $n_y = 2$. ¿En qué puntos de la caja se hace máximo $|\psi|$ para cada estado? (*Sugerencia*: el valor máximo del $|\text{sen}\,\theta|$ es 1).

Para (a), $|\psi|$ se hace máximo en $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{2}a)$ y en $(\frac{3}{4}a, \frac{1}{2}a)$, donde $a$ representa la longitud de la caja.

Para (b), $|\psi|$ se hace máximo en $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$, $(\frac{1}{4}a, \frac{3}{4}a)$, $(\frac{3}{4}a, \frac{1}{4}a)$, $(\frac{3}{4}a, \frac{3}{4}a)$.



(a) (b)

donde las líneas discontinuas son líneas nodales y el eje $x$ es horizontal.

## Sección 18.10 Degeneración

**18.32** Para una partícula en una caja cúbica de lado $a$: (*a*) ¿Cuántos estados tienen energía dentro del intervalo 0 a $16h^2/8ma^2$? (*b*) ¿Cuántos niveles de energía caen en este intervalo?

**(a)** $E = (h^2/8ma^2)(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)$. Existen 17 estados con $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 \leq 16$, a saber: $n_x n_y n_z = 111$, 211, 121, 112, 122, 212, 221, 311, 131, 113, 222, 123, 132, 213, 231, 312, 321.

**(b)** Estos estados dan un total de 6 valores diferentes para $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$, es decir, $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 =$ 3, 6, 9, 11, 12, 14, así que hay seis niveles de energía en el intervalo dado.

## Sección 18.11 Operadores

**18.33** ¿Verdadero o falso? (*a*) $(\hat{A}+\hat{B})f(x)$ siempre es igual a $\hat{A}f(x)+\hat{B}f(x)$. (*b*) $\hat{A}[f(x)+g(x)]$ siempre es igual a $\hat{A}f(x)+\hat{A}g(x)$. (*c*) $\hat{B}\hat{C}f(x)$ siempre es igual a $\hat{C}\hat{B}f(x)$. (*d*) $\left[\hat{A}f(x)\right]/f(x)$ siempre es igual a $\hat{A}$, siendo $f(x) \neq 0$. (*e*) $3x$ es un valor propio de $\hat{x}$. (f) $3x$ es una función propia de $\hat{x}$. (*g*) $e^{ikx/\hbar}$, donde $k$ es una constante, es un función propia de $\hat{p}_x$ con valor propio $k$.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** F. **(d)** F. **(e)** F. **(f)** F. (g) V.

**18.34** Sea f una función, diga si las siguientes expresiones son iguales o no a $f^*\hat{B}f$. (*a*) $f^*(\hat{B}f)$. (*b*) $\hat{B}(f^*f)$. (*c*) $(\hat{B}f)f^*$. (*d*) $f^*f\hat{B}$.

**(a)** Sí; **(b)** no; **(c)** sí; **(d)** no.

**18.35** Si se mide la energía del estado estacionario $n = 5$ de una partícula en una caja monodimensional de lado $a$, establezca los posibles resultados.

Como la función de onda es una función propia del operador Hamiltoniano (energía), debemos obtener el valor propio $25h^2/8ma^2$.

**18.36** Sean $\hat{A} = d^2/dx^2$ y $\hat{B} = x\times$. (*a*) Calcule $(\hat{A}\hat{B})f(x) - \hat{B}\hat{A}f(x)$. (*b*) Calcule $(\hat{A}+\hat{B})(e^{x^2}+\cos 2x)$.

**(a)** $\hat{A}\hat{B}f(x) - \hat{B}\hat{A}f(x) = (d^2/dx^2)[xf(x)] - x[(d^2/dx^2)f(x)] = (d/dx)[xf'(x) + f(x)] - xf''(x) = xf''(x) + f'(x) + f'(x) - xf''(x) = 2f'(x)$.

**(b)** $(\hat{A}+\hat{B})(e^{x^2} + \cos 2x) = (d^2/dx^2 + x)[e^{x^2} + \cos 2x] = (d^2/dx^2)(e^{x^2} + \cos 2x) + x(e^{x^2} + \cos 2x) = d^2(e^{x^2})/dx^2 + d^2(\cos 2x)/dx^2 + xe^{x^2} + x\cos 2x = 2e^{x^2} + 4x^2e^{x^2} - 4\cos 2x + xe^{x^2} + x\cos 2x$.

**18.37** (*a*) Clasifique cada uno de los operadores siguientes según sean lineales o no lineales: $\partial^2/\partial x^2$, $2\partial/\partial z$, $3z^2\times$, $(\,)^2$, $(\,)^*$. (*b*) Compruebe que $\hat{H}$ en la Ecuación (18.58) es lineal.

**(a)** $(\,)^2$ y $(\,)^*$ son no lineales; los otros son lineales.

**(b)** $\hat{H}(f+g) = [(-\hbar^2/2m_1)\nabla_1^2 - \cdots + V](f+g) = [(-\hbar^2/2m_1)\nabla_1^2 - \cdots](f+g) + V(f+g) = (-\hbar^2/2m_1)\nabla_1^2 f - (\hbar^2/2m_1)\nabla_1^2 g - \cdots + Vf + Vg = [-(\hbar^2/2m_1)\nabla_1^2 - \cdots + V]f + [-(\hbar^2/2m_1)\nabla_1^2 - \cdots + V]g = \hat{H}f + \hat{H}g$, donde se utilizaron la definición de la suma de los operadores y el hecho de que $(\partial^2/\partial x_1^2)(f+g) = \partial^2 f/\partial x_1^2 + \partial^2 g/\partial x_1^2$. Asimismo, encontramos $\hat{H}(cf) = c\hat{H}f$. Así que $\hat{H}$ es lineal.

**18.38** Diga si cada una de las expresiones siguientes es un operador o una función: (*a*) $\hat{A}\hat{B}g(x)$; (*b*) $\hat{A}\hat{B} + \hat{B}\hat{A}$; (*c*) $\hat{B}^2 f(x)$; (*d*) $g(x)\hat{A}$; (*e*) $g(x)\hat{A}f(x)$.

**(a)** Cuando $\hat{B}$ opera sobre $g(x)$, convierte $g$ en otra función, a la que llamaremos $f(x)$. Cuando $\hat{A}$ opera sobre $f(x)$, obtenemos otra función, por lo tanto $\hat{A}\hat{B}g(x)$ es una función.

**(b)** Operador. **(d)** Operador.

**(c)** Función. **(e)** Función.

**18.39** Encuentre el operador mecanocuántico para: (*a*) $\hat{p}_x^3$; (*b*) $\hat{p}_z^4$.

**(a)** $\hat{p}_x^3 = [(\hbar/i)(\partial/\partial x)]^3 = -(\hbar^3/i)(\partial^3/\partial x^3)$.

**(b)** $\hat{p}_z^4 = [(\hbar/i)(\partial/\partial z)]^4 = \hbar^4(\partial^4/\partial z^4)$.

**18.40** (*a*) ¿Cuáles de las funciones sen $3x$, $6\cos 4x$, $5x^3$, $1/x$, $3e^{-5x}$, $\ln 2x$ son funciones propias de $d^2/dx^2$? (*b*) Para cada función propia, halle su valor propio.

$(d^2/dx^2)(\text{sen } 3x) = (d/dx)(3\cos 3x) = -9(\text{sen } 3x)$, así que sen $3x$ es una función propia de $d^2/dx^2$ con un valor propio de $-9$. $(d^2/dx^2)(6\cos 4x) = -96\cos 4x = -16(6\cos 4x)$, así que $6\cos 4x$ es una función propia de $d^2/dx^2$ con un valor propio de $-16$. $(d^2/dx^2)(5x^3) = 30x$, que no es igual a un número de veces constante de $5x^3$; así que $5x^3$ no es una función propia de $d^2/dx^2$. $(d^2/dx^2)x^{-1} = 2x^{-3} \neq (\text{constante})x^{-1}$. $(d^2/dx^2)(3e^{-5x}) = 75e^{-5x} = 25(3e^{-5x})$, y el valor propio es 25. $(d^2/dx^2)\ln 2x = -1/x^2 \neq (\text{constante})\ln 2x$.

**18.41** Para una partícula en un estado estacionario de una caja unidimensional, demuestre que: (*a*) $\langle p_x\rangle = 0$; (*b*) $\langle x\rangle = a/2$; (*c*) $\langle x^2\rangle = a^2(1/3 - 1/2n^2\pi^2)$.

**(a)** $\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p}_x \psi \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* (\hbar/i)(\partial/\partial x)\psi \, dx = (\hbar/i) \int_{-\infty}^{0} \psi^* (\partial\psi/\partial x) \, dx +$
$(\hbar/i) \int_0^a \psi^* (\partial\psi/\partial x) \, dx + (\hbar/i) \int_a^{\infty} \psi^* (\partial\psi/\partial x) \, dx = (\hbar/i) \int_0^a \psi^* (\partial\psi/\partial x) \, dx =$
$(\hbar/i)(2/a)(n\pi/a) \int_0^a \operatorname{sen}(n\pi x/a) \cos(n\pi x/a) \, dx = (2n\pi\hbar/ia^2)(a/n\pi) \frac{1}{2} \operatorname{sen}^2(n\pi x/a) \Big|_0^a = 0,$
ya que $\operatorname{sen} n\pi = 0$ para $n = 1, 2, 3, \ldots$ . (Utilizamos que $\psi^* = 0$ fuera de la caja.)

**(b)** $\langle x \rangle = \int_0^a \psi^* x \psi \, dx = \int_0^a (2/a)^{1/2} \operatorname{sen}(n\pi x/a) \, x \, (2/a)^{1/2} \operatorname{sen}(n\pi x/a) \, dx =$
$(2/a) \int_0^a x \operatorname{sen}^2(n\pi x/a) \, dx$. Una tabla de integrales da $\int x \operatorname{sen}^2 cx \, dx = \frac{1}{4}x^2 - (x/4c) \operatorname{sen} 2cx -$
$(1/8c^2) \cos 2cx$, así que $\langle x \rangle = (2/a)[\frac{1}{4}x^2 - (ax/4n\pi) \operatorname{sen}(2n\pi x/a) - (a^2/8n^2\pi^2) \cos(2n\pi x/a)] \Big|_0^a =$
$(2/a)(\frac{1}{4}a^2 - a^2/8n^2\pi^2 + a^2/8n^2\pi^2) = a/2$, ya que $\operatorname{sen} 2n\pi = 0$ y $\cos 2n\pi = 1$ para $n = 1, 2, \ldots$ .

**(c)** $\langle x^2 \rangle = \int_0^a \psi^* x^2 \psi \, dx = (2/a) \int_0^a x^2 \operatorname{sen}^2(n\pi x/a) \, dx$. Una tabla de integrales da $\int x^2 \operatorname{sen}^2 cx \, dx =$
$x^3/6 - (x^2/4c - 1/8c^3) \operatorname{sen} 2cx - (x/4c^2) \cos 2cx$, así que
$\langle x^2 \rangle = (2/a)[x^3/6 - (ax^2/4n\pi - a^3/8n^3\pi^3) \operatorname{sen}(2n\pi x/a) - (a^2x/4n^2\pi^2) \cos(2n\pi x/a)] \Big|_0^a =$
$(2/a)(a^3/6 - a^3/4n^2\pi^2) = a^2/3 - a^2/2n^2\pi^2$.

**18.42** Verifique la separación de variables de las ecuaciones de las Secciones 18.11 de la manera siguiente. Para el hamiltoniano (18.64) escriba la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo. Suponga soluciones de la forma (18.65) y sustitúyalas en la ecuación de Schrödinger para obtener (18.66) y (18.67).

La ecuación Schrödinger independiente del tiempo, $\hat{H}\psi = E\psi$, teniendo en cuenta (18.64) es
$(\hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \cdots + \hat{H}_r)\psi = E\psi$ y $(\hat{H}_1\psi + \hat{H}_2\psi + \cdots + \hat{H}_r\psi) = E\psi$ (1). Tomando $\psi = f_1(q_1)f_2(q_2) \cdots f_r(q_r)$, tenemos $\hat{H}_1\psi = \hat{H}_1 [f_1(q_1)f_2(q_2) \cdots f_r(q_r)] = (f_2 \cdots f_r)\hat{H}_1 f_1$, ya que $\hat{H}_1$ implica sólo a $q_1$.
La ecuación (1) se convierte en $(f_2 \cdots f_r)\hat{H}_1 f_1 + (f_1 f_3 \cdots f_r)\hat{H}_2 f_2 + \cdots + (f_1 \cdots f_{r-1})\hat{H}_r f_r = Ef_1 f_2 \cdots f_r$. Dividiendo por $f_1 f_2 \cdots f_r$ da $(1/f_1)\hat{H}_1 f_1 + (1/f_2)\hat{H}_2 f_2 + \cdots + (1/f_r)\hat{H}_r f_r = E$ (2).
Siguiendo el argumento utilizado después de la Ecuación (18.39), cada término del lado izquierdo de la ecuación (2) debe ser una constante. Llamando a estas constantes $E_1, E_2, \ldots, E_r$, tenemos $(1/f_1)\hat{H}_1 f_1 = E_1$ o $\hat{H}_1 f_1 = E_1 f_1$, etc., y la ecuación (2) da $E_1 + E_2 + \cdots + E_r = E$.

**18.43** Dé las fórmulas para las funciones de onda y energías de los estados estacionarios para un sistema de dos partículas que no interaccionan, con masas $m_1$ y $m_2$, dentro de una caja monodimensional de longitud $a$.

$\psi = (2/a) \operatorname{sen}(n_1\pi x_1/a) \operatorname{sen}(n_2\pi x_2/a)$. $E = n_1^2 h^2/8m_1a^2 + n_2^2 h^2/8m_2a^2$.

## Sección 18.12 El oscilador armónico unidimensional

**18.44** Para cada uno de los siguientes, decida si se trata de una *nu* o de una *uve*, y si es un número cuántico o una frecuencia. (*a*) $\nu$ ; (*b*) v.

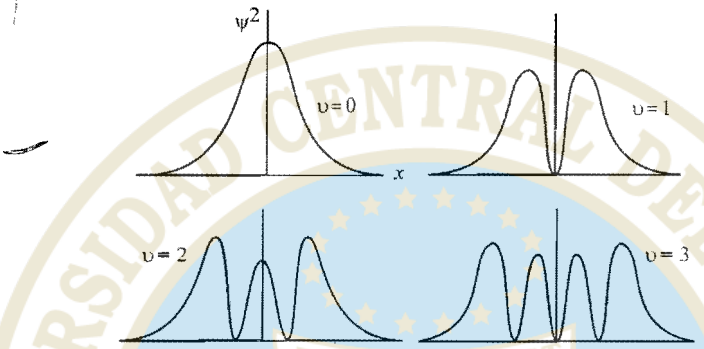
**(a)** nu, frecuencia; **(b)** uve, número cuántico.

**18.45** Calcule la frecuencia de la radiación emitida cuando un oscilador armónico de frecuencia $6{,}0 \times 10^{13}\ s^{-1}$ salta del nivel $v = 8$ al $v = 7$.

$\nu_{luz} = (E_{superior} - E_{inferior})/h = [(v_{superior} + \frac{1}{2})h\nu_{osc} - (v_{inferior} + \frac{1}{2})h\nu_{osc}]/h =$
$(v_{superior} - v_{inferior})\nu_{osc} = (8 - 7)\nu_{osc} = \nu_{osc} = 6{,}0 \times 10^{13}\ s^{-1}$.

**18.46** Dibuje esquemas de $\psi^2$ para los estados $v = 0$, 1, 2 y 3 del oscilador armónico.

Hallando el cuadrado de las curvas de la Figura 18.18, obtenemos las curvas siguientes (nótense las alturas desiguales de los picos):




**18.47** Encontrar los valores más probables de $x$ para un oscilador armónico en el estado: (*a*) $v = 0$; (*b*) $v = 1$.

**(a)** Partiendo de la Figura 18.18, $\psi_0$ se hace máximo para $x = 0$; asimismo, $\psi_0^2$ se hace máximo para $x = 0$ y éste es el valor más probable de $x$.

**(b)** $d\psi_1^2/dx = 0 = (4\alpha^3/\pi)^{1/2}(2xe^{-\alpha x^2} - 2\alpha x^3 e^{-\alpha x^2})$, por tanto $x = \pm 1/\alpha^{1/2} = \pm(\hbar/2\pi\nu m)^{1/2}$. ($x = 0$ es un mínimo).

**18.48** Verificar que $\psi_0$ en la Figura 18.18 es una solución de la ecuación de Schrödinger (18.75).

$d^2\psi_0/dx^2 = (\alpha/\pi)^{1/4}(d^2/dx^2)e^{-\alpha x^2/2} = (\alpha/\pi)^{1/4}(d/dx)(-\alpha x e^{-\alpha x^2/2}) = (\alpha/\pi)^{1/4}(-\alpha e^{-\alpha x^2/2} + \alpha^2 x^2 e^{-\alpha x^2/2}) = (\alpha^2 x^2 - \alpha)\psi_0 = (16\pi^4\nu^2 m^2 x^2/h^2 - 4\pi^2\nu m/h)\psi_0$. La Ecuación (18.73) da $k = 4\pi^2\nu^2 m$, así que $\frac{1}{2}kx^2\psi_0 = 2\pi^2\nu^2 m x^2\psi_0$. Entonces $-(\hbar^2/2m)(d^2\psi_0/dx^2) + \frac{1}{2}kx^2\psi_0 = (-2\pi^2\nu^2 m x^2 + \frac{1}{2}h\nu)\psi_0 + 2\pi^2\nu^2 m x^2\psi_0 = \frac{1}{2}h\nu\psi_0 = E_0\psi_0$.

**18.49** Compruebe que el oscilador armónico $\psi_1$ de la Figura 18.18 está normalizado. (Véase la Tabla 15.1).

$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \psi_1 \, dx = (4\alpha^3/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} \, dx = 2(4\alpha^3/\pi)^{1/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} \, dx = 2(4\alpha^3/\pi)^{1/2}(2\pi^{1/2}/2^3\alpha^{3/2}) = 1$,
donde utilizamos las integrales 1 y 3 (con $n = 1$) de la Tabla 15.1.

**18.50** Para el estado fundamental de un oscilador armónico, calcular: (*a*) $\langle x \rangle$; (*b*) $\langle x^2 \rangle$; (*c*) $\langle p_x \rangle$. (Véase la Tabla 15.1).

**(a)** $\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x \psi \, dx = (\alpha/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\alpha x^2} \, dx = 0$, donde se utilizó la integral 4 (con $n = 0$) de la Tabla 15.1. Este resultado es obvio observando la Figura 18.18.

**(b)** $\langle x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* x^2 \psi \, dx = (\alpha/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} \, dx = 2(\alpha/\pi)^{1/2} \int_0^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2} \, dx = 2(\alpha/\pi)^{1/2}(2\pi^{1/2}/2^3\alpha^{3/2}) = 1/2\alpha = h/8\pi^2\nu m$, donde utilizamos las integrales 1 y 3 de la Tabla 15.1.

**(c)** $\langle p_x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \psi^* \hat{p}_x \psi \, dx = (\alpha/\pi)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2/2} (\hbar/i)(\partial/\partial x) e^{-\alpha x^2/2} \, dx =$
$(\alpha/\pi)^{1/2}(\hbar/i)(-\alpha) \int_{-\infty}^{\infty} x e^{-\alpha x^2} \, dx = 0$ (usando la integral 4).

**18.51** (*a*) Verifique la Ecuación (18.74). (*b*) Verifique por sustitución que (18.72) satisface la ecuación diferencial $m d^2x/dt^2 = -kx$.

**(a)** $E = K + V = \frac{1}{2} m(dx/dt)^2 + \frac{1}{2} kx^2 = \frac{1}{2} m\{(k/m)^{1/2} A \cos [(k/m)^{1/2} t + b]\}^2 + \frac{1}{2} kA^2 \operatorname{sen}^2 [(k/m)^{1/2} t + b] =$
$\frac{1}{2} kA^2 \{\cos^2 [(k/m)^{1/2} t + b] + \operatorname{sen}^2 [(k/m)^{1/2} t + b]\} = \frac{1}{2} kA^2$.

**(b)** $m\, d^2x/dt^2 = m(d^2/dt^2)\{A \operatorname{sen} [(k/m)^{1/2} t + b]\} = -mA(k/m) \operatorname{sen} [(k/m)^{1/2} t + b] =$
$-k\{A \operatorname{sen} [(k/m)^{1/2} t + b]\} = -kx$

**18.52** Una masa de 45 g en un muelle oscila a la frecuencia de 2.4 vibraciones por segundo, con una amplitud de 4.0 cm. (*a*) Calcule la constante de fuerza del muelle. (*b*) ¿Cuál sería el número cuántico $v$ si el sistema se tratase mecanocuánticamente?

**(a)** $\nu = (1/2\pi)(k/m)^{1/2}$ y $k = 4\pi^2\nu^2 m = 4\pi^2(2{,}4\ \text{s}^{-1})^2(0{,}045\ \text{kg}) = 10{,}2$ N/m.

**(b)** $E = \frac{1}{2} kA^2 = 0{,}5(10{,}2\ \text{N/m})(0{,}04\ \text{m})^2 = 0{,}0082\ \text{J} = (\upsilon + \frac{1}{2})h\nu$, así que $\upsilon + \frac{1}{2} =$
$(0{,}0082\ \text{J})/(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(2{,}4\ \text{s}^{-1}) = 5{,}2 \times 10^{30} = \upsilon$.

**18.53** Un oscilador armónico tridimensional tiene un potencial $V = \frac{1}{2} k_x x^2 + \frac{1}{2} k_y y^2 + \frac{1}{2} k_z z^2$, donde las tres constantes de fuerza $k_x$, $k_y$ y $k_z$ no son necesariamente iguales. (*a*) Escriba la expresión para la energía de este sistema. Defina todos los símbolos. (*b*) ¿Cuál es la energía del punto cero?

**(a)** El hamiltoniano es la suma de tres hamiltonianos de osciladores armónicos unidimensionales, uno para cada coordenada; el teorema de separación de variables [Ecuaciones (18.65) y (18.66)] da la energía como la suma de las tres energías de los osciladores armónicos unidimensionales:
$E = E_x + E_y + E_z = (\nu_x + \frac{1}{2})h\nu_x + (\upsilon_y + \frac{1}{2})h\nu_y + (\upsilon_z + \frac{1}{2})h\nu_z$, donde
$\upsilon_x = 0, 1, 2, \ldots$, $\upsilon_y = 0, 1, 2, \ldots$, $\upsilon_z = 0, 1, 2, \ldots$, y
$\nu_x = (1/2\pi)(k_x/m)^{1/2}$, $\nu_y = (1/2\pi)(k_y/m)^{1/2}$, $\nu_z = (1/2\pi)(k_z/m)^{1/2}$, donde $m$ es la masa de la partícula.

**(b)** El nivel más bajo tiene $\upsilon_x = \upsilon_y = \upsilon_z = 0$ y $E = \frac{1}{2} h(\nu_x + \nu_y + \nu_z)$.

## Sección 18.13 Problemas de dos partículas

**18.54** Sustituya (18.79), (18.80) y $M = m_1 + m_2$, en (18.78) y verifique que $H$ se reduce a $p_1^2/2m_1 + p_2^2/2m_2 + V$, donde $p_1$ es el momento de la partícula 1.

$H = (1/2\mu)(\mu^2\upsilon_x^2 + \mu^2\upsilon_y^2 + \mu^2\upsilon_z^2) + V + (1/2M)(M^2\upsilon_X^2 + M^2\upsilon_Y^2 + M^2\upsilon_Z^2) =$
$V + \frac{1}{2}\mu(\upsilon_x^2 + \upsilon_y^2 + \upsilon_z^2) + \frac{1}{2} M(\upsilon_X^2 + \upsilon_Y^2 + \upsilon_Z^2)$. Utilizando la Ecuación (18.77), tenemos $\upsilon_x = dx/dt =$
$dx_2/dt - dx_1/dt = \upsilon_{x,2} - \upsilon_{x,1}$. Del mismo modo, $\upsilon_y = \upsilon_{y,2} - \upsilon_{y,1}$ y $\upsilon_z = \upsilon_{z,2} - \upsilon_{z,1}$. Como $X = (m_1x_1 + m_2x_2)/M$,

tenemos $\upsilon_X = dX/dt = [m_1(dx_1/dt) + m_2(dx_2/dt)]/M = (m_1\upsilon_{x,1} + m_2\upsilon_{x,2})/(m_1 + m_2)$; se tienen ecuaciones similares para $\upsilon_Y$ y $\upsilon_Z$. Así que $H = V + \frac{1}{2}[m_1m_2/(m_1 + m_2)] \times$
$(\upsilon_{x,1}^2 - 2\upsilon_{x,1}\upsilon_{x,2} + \upsilon_{x,2}^2 + \cdots) + \frac{1}{2}(m_1 + m_2)(m_1 + m_2)^{-2} \times$
$(m_1^2\upsilon_{x,1}^2 + 2m_1m_2\upsilon_{x,1}\upsilon_{x,2} + m_2^2\upsilon_{x,2}^2 + \cdots) =$
$V + \frac{1}{2}(m_1 + m_2)^{-1}[(m_1 + m_2)m_1\upsilon_{x,1}^2 + (m_1 + m_2)m_2\upsilon_{x,2}^2 + \cdots] =$
$V + \frac{1}{2}(m_1\upsilon_{x,1}^2 + m_2\upsilon_{x,2}^2 + m_1\upsilon_{y,1}^2 + m_2\upsilon_{y,2}^2 + m_1\upsilon_{z,1}^2 + m_2\upsilon_{z,2}^2) =$
$V + \frac{1}{2}m_1\upsilon_1^2 + \frac{1}{2}m_2\upsilon_2^2 = V + m_1^2\upsilon_1^2/2m_1 + m_2^2\upsilon_2^2/2m_2 = p_1^2/2m_1 + p_2^2/2m_2 + V.$

(Los puntos suspensivos indican términos similares para $y$ y para $z$).

## Sección 18.14 El rotor rígido de dos partículas

**18.55** Suponga la molécula $^{12}C^{16}O$ como un rotor rígido con $m_1$ y $m_2$ igual a las masas atómicas y la distancia interpartícula fija e igual a la longitud de enlace CO 1,13 Å. (*a*) Obtenga la masa reducida. (*b*) Calcule el momento de inercia. (*c*) Calcule las energías de los cuatro niveles rotacionales más bajos y exprese la degeneración de cada uno de estos niveles. (*d*) Calcule la frecuencia de la radiación absorbida cuando una molécula $^{12}C^{16}O$ experimenta una transición desde el nivel $J = 0$ a $J = 1$. Repita para $J = 1$ a $J = 2$.

**(a)** $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2) = [(12{,}0\text{ g/mol})/N_A][(16{,}0\text{ g/mol})/N_A]/[(28{,}0\text{ g/mol})/N_A] =$
$(6{,}86\text{ g/mol})/N_A = 1{,}14 \times 10^{-23}$ g.

**(b)** $I = \mu d^2 = (1{,}14 \times 10^{-26}\text{ kg})(1{,}13 \times 10^{-10}\text{ m})^2 = 1{,}45 \times 10^{-46}\text{ kg m}^2$.

**(c)** $E_{rot} = J(J + 1)\hbar^2/2I$. $\hbar^2/2I = (6{,}626 \times 10^{-34}\text{ J s})^2/8\pi^2(1{,}45 \times 10^{-46}\text{ kg m}^2) = 3{,}83 \times 10^{-23}$ J.
Para $J = 0, 1, 2, 3$, tenemos $E_{rot} = 0$, $7{,}66 \times 10^{-23}$ J, $23{,}0 \times 10^{-23}$ J, $46{,}0 \times 10^{-23}$ J, respectivamente.
Los niveles son $(2J + 1)$ veces degenerados, así que las degeneraciones son 1, 3, 5 y 7.

**(d)** Para $J = 0$ hasta 1, $\Delta E = 7{,}66 \times 10^{-23}\text{ J} - 0 = 7{,}66 \times 10^{-23}\text{ J} = h\nu = (6{,}626 \times 10^{-34}\text{ J s})\nu$ y
$\nu = 1{,}16 \times 10^{11}\text{ s}^{-1}$.
Para $J = 1$ hasta 2, $\Delta E = (23{,}0 - 7{,}66)10^{-23}\text{ J} = h\nu$ y $\nu = 2{,}32 \times 10^{11}\text{ s}^{-1}$.

## Sección 18.15 Métodos aproximados

**18.56** La función variacional no normalizada de una partícula en una caja $x(a - x)$ para $x$ entre 0 y $a$ se usó en el Ejemplo 18.8. (*a*) Use lo hecho en dicho ejemplo para demostrar que $(30/a^5)^{1/2}x(a-x)$ es la forma normalizada de esta función. (*b*) Calcule los valores de $\langle x^2 \rangle$ usando la función normalizada de (*a*) y compárelos con el valor exacto $\langle x^2 \rangle$ del estado fundamental. (Problema 18.41).

**(a)** Sea $Nx(a - x)$ la función normalizada. Por lo tanto $\int_0^a [Nx(a-x)]^* Nx(a-x)\,dx = 1$ y $|N| = 1/[\int_0^a x^2(a-x)^2\,dx]^{1/2}$. A partir del ejemplo 18.8, $\int_0^a x^2(a-x)^2\,dx = a^5/30$, así que $N = (30/a^5)^{1/2}$.

**(b)** $\langle x^2\rangle \equiv (30/a^5)\int_0^a x(a-x)x^2x(a-x)\,dx = (30/a^5)\int_0^a (a^2x^4 - 2ax^5 + x^6)\,dx =$ $(30/a^5)(a^7/5 - a^7/3 + a^7/7) = 30a^2/105 = 2a^2/7 = 0{,}2857a^2$. El valor real se halla estableciendo $n = 1$ en el Problema 18.41*c* para obtener $\langle x^2\rangle = a^2(1/3 - 1/2\pi^2) = 0{,}2827a^2$. El error es de 1,1%.

**18.57** Para la partícula en una caja monodimensional, se encontró que el uso de la función variacional normalizada $\phi = Nx^k(a-x)^k$, en donde $k$ es un parámetro, da $\int \phi^* \hat{H}\phi\, d\tau = (\hbar^2/ma^2)\cdot(4k^2+k)/(2k-1)$. Encuentre el valor de $k$ que minimice la integral variacional $W$ y el valor de $W$ para dicho valor de $k$. Compare el error porcentual de la energía del estado fundamental con el dado por la función $Nx(a\text{-}x)$ usado en el Ejemplo 18.8.

El valor de $k$ que minimiza la integral variacional $W$ satisface $\partial W/\partial k = 0$. Tenemos $\partial W/\partial k = 0 = (\hbar^2/ma^2)[(8k+1)/(2k-1) - 2(4k^2+k)/(2k-1)^2] = (\hbar^2/ma^2)(8k^2 - 8k - 1)/(2k-1)^2$ y $8k^2 - 8k - 1 = 0$. Las soluciones son $k = 1{,}112372$ y $-0{,}112372$. El valor negativo de $k$ hace que $\varphi = \infty$ para $x = 0$ y por lo tanto no se considera. Para $k = 1{,}112372$, $W = (\hbar^2/ma^2)(4k^2+k)/(2k-1) = 4{,}94949\,\hbar^2/ma^2 = 4{,}94949h^2/4\pi^2ma^2 = 0{,}125372h^2/ma^2$ comparable con el valor real $h^2/8ma^2 = 0{,}125h^2/ma^2$. El error porcentual es sólo de 0,30%.

**18.58** (*a*) Aplique la función variacional $x^2(a - x)^2$ para $x$ entre 0 y $a$ para la partícula en una caja y estime la energía del estado fundamental. Calcule el porcentaje de error en $E_{ef}$. (*b*) Explique por qué la función $x^2$ (para $x$ entre 0 y $a$) no puede utilizarse como una función variacional para la partícula en una caja.

**(a)** $\int_0^a \varphi^*\varphi\,dx = \int_0^a x^2(a-x)^2x^2(a-x)^2\,dx = \int_0^a (a^4x^4 - 4a^3x^5 + 6a^2x^6 - 4ax^7 + x^8)\,dx =$ $a^9/5 - 2a^9/3 + 6a^9/7 - a^9/2 + a^9/9 = a^9/630$. Tenemos $\hat{H}\varphi = (\hbar^2/2m)(d^2/dx^2)(x^2a^2 - 2ax^3 + x^4) =$ $-(\hbar^2/2m)(2a^2 - 12ax + 12x^2)$. Así que $\int_0^a \varphi^*\hat{H}\varphi\,dx = -(\hbar^2/m)\int_0^a x^2(a-x)^2(a^2 - 6ax + 6x^2)\,dx =$ $-(\hbar^2/m)\int_0^a (a^4x^2 - 8a^3x^3 + 19a^2x^4 - 18ax^5 + 6x^6)\,dx = -(\hbar^2/m)(a^7/3 - 2a^7 + 19a^7/5 - 3a^7 + 6a^7/7) =$ $\hbar^2a^7/105m = h^2a^7/420\pi^2m$. Entonces $\int \varphi^*\hat{H}\varphi\,dx/\int \varphi^*\varphi\,dx = (h^2a^7/420\pi^2m)(630/a^9) =$ $(3/2\pi^2)(h^2/ma^2) = 0{,}152h^2/ma^2 \approx E_{ef}$. $E_{ef}$ real es $h^2/8ma^2 = 0{,}125h^2/ma^2$. El error es de 22%.

**(b)** Es discontinua para $x = a$, ya que $\varphi = 0$ fuera de la caja.

**18.59** Considere un sistema monodimensional con una sola partícula con $V = \infty$ para $x<0$, $V = \infty$ para $x>a$, y $V = kx$ para $0 \le x \le a$, con $k$ pequeño. Trate el sistema como una partícula perturbada en una caja y calcule $E_n^{(0)} + E_n^{(1)}$ para un estado de número cuántico $n$. Use una tabla de integrales.

$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$, donde $\hat{H}^0$ es el operador Hamiltoniano de una partícula en una caja y $\hat{H}' = kx$ para $0 \le x \le a$. Tenemos $E_n^{(1)} = \int \psi_n^*\hat{H}'\psi_n\,d\tau = (2/a)\int_0^a kx\,\text{sen}^2(n\pi x/a)\,dx =$ $(2k/a)[\frac{1}{4}x^2 - \frac{1}{4}(ax/n\pi)\,\text{sen}\,(2n\pi x/a) - (a^2/8n^2\pi^2)\cos(2n\pi x/a)]_0^a = \frac{1}{2}ak$, donde se utilizó $\text{sen}\,2n\pi = 0$ y $\cos 2n\pi = 1$. $E^{(0)} = n^2h^2/8ma^2$, así que $E^{(0)} + E^{(1)} = n^2h^2/8ma^2 + \frac{1}{2}ak$.

## Sección 18.16 Operadores hermíticos

**18.60** ¿Verdadero o falso? (*a*) Todo los valores propios de un operador hermítico son números reales. (*b*) Dos funciones propias del mismo operador hermítico siempre son ortogonales. (*c*) $\delta_{jk} = \delta_{kj}$. (*d*) Un operador hermítico no puede contener el número imaginario $i$. (*e*) $\sum_n b_m c_n \delta_{nn} = b_n c_n$

**(a)** V. **b)** F. **(c)** V. **(d)** F. **(e)** V.

**18.61** Pruebe que la suma de dos operadores hermíticos es un operador hermítico.

Se nos dice que $\hat{B}$ y $\hat{C}$ son operadores hermíticos, así que a partir de (18.92) tenemos $\int f^* \hat{B} g \, d\tau = \int g(\hat{B}f)^* \, d\tau$ (1) y $\int f^* \hat{C} g \, d\tau = \int g(\hat{C}f)^* \, d\tau$ (2). Para demostrar que $\hat{B} + \hat{C}$ es hermítico, demostraremos que cumple (18.92): $\int f^*(\hat{B} + \hat{C}) g \, d\tau = \int g[(\hat{B} + \hat{C})f]^* \, d\tau$ (A). El lado izquierdo de la ecuación (A) es $\int f^*(\hat{B} + \hat{C}) g \, d\tau = \int f^*(\hat{B}g + \hat{C}g) \, d\tau = \int f^* \hat{B} g \, d\tau + \int f^* \hat{C} g \, d\tau = \int g(\hat{B}f)^* \, d\tau + \int g(\hat{C}f)^* \, d\tau = \int g[(\hat{B}f)^* + (\hat{C}f)^*] \, d\tau = \int g[(\hat{B}f) + (\hat{C}f)]^* \, d\tau = \int g[(\hat{B} + \hat{C})f]^* \, d\tau$, que completa la prueba de la Ecuación (A). En esta prueba, utilizamos la definición (18.51) de la suma de operadores, la identidad integral (1.53), las ecuaciones (1) y (2) dadas, y la identidad $(z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*$, que es fácilmente demostrable escribiendo $z_1$ y $z_2$ como $a_1 + ib_1$ y $a_2 + ib_2$, respectivamente, donde $a$ y $b$ son reales.

**18.62** Use el procedimiento siguiente para demostrar que para el operador hermítico $\hat{M}$, la Ecuación (18.92) es una consecuencia de (18.91). (*a*) Ponga $\Psi = f + cg$ en (18.91), en donde $c$ es una constante arbitraria. Use (18.91) para eliminar algunos términos de la ecuación resultante, y obtenga

$$c^* \int g^* \hat{M} f \, d\tau + c \int f^* \hat{M} g \, d\tau = c \int g(\hat{M}f)^* \, d\tau + c^* \int f(\hat{M}g)^* \, d\tau \qquad (18.99)$$

(*b*) Primero iguale $c = 1$ en (18.99). Luego ponga $c = i$ en (18.99) y divida la ecuación resultante por $i$. Sume estas dos ecuaciones y probará (18.92).

Con $\Psi = f + cg$, la Ecuación (18.91) se convierte en $\int (f + cg)^* \hat{M}(f + cg) \, d\tau = \int (f + cg)[\hat{M}(f + cg)]^* \, d\tau$. Utilizando la identidad $(z_1 + z_2)^* = z_1^* + z_2^*$ (que es fácilmente demostrable escribiendo $z_1$ y $z_2$ como $a_1 + ib_1$ y $a_2 + ib_2$, respectivamente, donde $a$ y $b$ son reales), y utilizando el resultado del Problema 18.19 y el hecho de que $\hat{M}$ es un operador lineal, obtenemos $\int f^* \hat{M} f \, d\tau + c^* \int g^* \hat{M} f \, d\tau + c \int f^* \hat{M} g \, d\tau + c^* c \int g^* \hat{M} g \, d\tau = \int f(\hat{M}f)^* \, d\tau + c \int g(\hat{M}f)^* \, d\tau + c^* \int f(\hat{M}g)^* \, d\tau + cc^* \int g(\hat{M}g)^* \, d\tau$ La Ecuación (18.91), reemplazando $\Psi$ por $f$ o por $g$, muestra que la primera integral del lado izquierdo de esta ecuación es igual a la primera integral del lado derecho, y que la última integral del lado izquierdo es igual a la última integral del lado derecho. Por lo tanto nos quedamos con $c^* \int g^* \hat{M} f \, d\tau + c \int f^* \hat{M} g \, d\tau = c \int g(\hat{M}f)^* \, d\tau + c^* \int f(\hat{M}g)^* \, d\tau$ Poniendo $c = 1$ tenemos $\int g^* \hat{M} f \, d\tau + \int f^* \hat{M} g \, d\tau = \int g(\hat{M}f)^* \, d\tau + \int f(\hat{M}g)^* \, d\tau$ Poniendo $c = i$ y dividiendo luego por $i$, tenemos (ya que $i^* = -i$) $-\int g^* \hat{M} f \, d\tau + \int f^* \hat{M} g \, d\tau = \int g(\hat{M}f)^* \, d\tau - \int f(\hat{M}g)^* \, d\tau$ Sumando las dos últimas ecuaciones y dividiendo por 2, obtenemos $\int f^* \hat{M} g \, d\tau = \int g(\hat{M}f)^* \, d\tau$.

**18.63** Verifique que si $f$ y $g$ son funciones de $x$ y $d\tau = dx$, entonces (*a*) la propiedad ermítica (18.92) se cumple para $\hat{x}$; (*b*) (18.92) se cumple para $\hat{p}_x$. (Sugerencia: Para el apartado (*b*), use la integración por partes y el hecho de que un función cuadráticamente integrable debe tender a cero cuando $x$ tiende a $\pm\infty$ ).

**(a)** $\int f^* \hat{x} g \, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} f^* x g \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} g x^* f^* \, dx = \int_{-\infty}^{\infty} g(xf)^* \, dx$, donde se utilizó $(ab)^* = a^* b^*$ [la ecuación después de (18.19)] y el hecho de que $x$ es real ($x = x^*$).

**(b)** $\int f^* \hat{p}_x g \, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} f^*(\hbar/i)(\partial g/\partial x)\,dx$. Sea $u = f^*$ y $dv = (\partial g/\partial x)dx$ Entonces $v = g$ y la fórmula de la integración por partes $\int u\,dv = uv - \int v\,du$ da $\int f^* \hat{p}_x g \, d\tau = (\hbar/i) f^* g|_{-\infty}^{\infty} - (\hbar/i) \int_{-\infty}^{\infty} g(\partial f^*/\partial x)\,dx$. La Ecuación (18.92) requiere que $f$ y $g$ tengan un buen comportamiento (funciones aceptables), lo que incluye el requisito de la integrabilidad cuadrática. Para ser cuadráticamente integrables, las funciones $f$ y $g$ deben tender a cero a medida que $x$ tiende a $\pm\infty$. Así que $\int f^* \hat{p}_x g \, d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} g[(\hbar/i)\partial f/\partial x]^* dx = \int_{-\infty}^{\infty} g(\hat{p}_x f)^* dx$, lo que completa la prueba.

**18.64** Sean $\hat{M}$ un operador lineal, $\hat{M}f_1 = bf_1$ y $\hat{M}f_2 = bf_2$, pruebe que $c_1f_1 + c_2f_2$, en donde $c_1$ y $c_2$ son constantes, es una función propia de $\hat{M}$ con valor propio $b$.

Debemos demostrar que $\hat{M}(c_1f_1 + c_2f_2) = b(c_1f_1 + c_2f_2)$. Utilizando las ecuaciones de linealidad dadas en el Ejemplo 18.5, tenemos $\hat{M}(c_1f_1 + c_2f_2) = \hat{M}(c_1f_1) + \hat{M}(c_2f_2) = c_1\hat{M}f_1 + c_2\hat{M}f_2 = c_1bf_1 + c_2bf_2 = b(c_1f_1 + c_2f_2)$, donde se utilizaron las ecuaciones de valor propio de $\hat{M}$.

**18.65** Si $\hat{M}$ es un operador lineal con $\hat{M}f_1 = bf_1$ y $\hat{M}f_2 = bf_2$, y definimos $g_1$ y $g_2$ como $g_1 = f_1$ y $g_2 = f_2 + kf_1$, en donde $k = k = -\int f_1^* f_2 d\tau / \int f_1^* f_1 d\tau$, verifique que $g_1$ y $g_2$ son ortogonales.

$$\int g_1^* g_2 \, d\tau = \int f_1^*(f_2 + kf_1)\,d\tau = \int f_1^* f_2 \, d\tau + k \int f_1^* f_1 \, d\tau =$$
$$\int f_1^* f_2 \, d\tau - [\int f_1^* f_2 \, d\tau / \int f_1^* f_1 \, d\tau] \int f_1^* f_1 \, d\tau = 0.$$

**18.66** Sea $F \equiv x^2(a - x)$ para x entre 0 y a. Sea $G \equiv \sum_{n=1}^{m} c_n\psi_n$, en donde $\psi_n$ es la función de onda de la partícula en una caja unidimensional con número cuántico $n$ y $c_n$ viene dado por (18.98). Para que las cosas sean más sencillas tome el número $a$ igual a 1. (*a*) Use una tabla de integrales para encontrar $c_n$. (*b*) Use una hoja de cálculo para calcular $F$ y $G$ para $m = 3$, y dibújelos en el mismo gráfico. (*c*) Repita (*b*) para $m = 5$, y comente los resultados.

$F \equiv x^2(1 - x)$, $G \equiv \sum_{n=1}^{m} c_n\psi_n$, donde $\psi_n = 2^{1/2} sen(n\pi x)$. A partir de la Ecuación (18.98), $c_n = \int \psi_n^* F \, d\tau = 2^{1/2} \int_0^1 (x^2 - x^3) sen(n\pi x)\,dx$. Una tabla de integrales (o la página web *integrals.wolfram.com*, o una calculadora que pueda realizar integración simbólica) dan $\int x^2 \operatorname{sen} kx\,dx = k^{-3}(2 - k^2x^2)\cos kx + 2k^{-2}x \operatorname{sen} kx$ y $\int x^3 \operatorname{sen} kx\,dx = k^{-3}(6x - k^2x^3)\cos kx + k^{-4}(3k^2x^2 - 6)\operatorname{sen} kx$. Obtenemos $c_n = -2^{1/2}(n\pi)^{-3}[4(-1)^n + 2]$, donde se utilizó $\operatorname{sen} n\pi = 0$ y $\cos n\pi = (-1)^n$. Así que $G = \sum_{n=1}^{m}(-2)(n\pi)^{-3}[4(-1)^n + 2]\operatorname{sen} n\pi x$. Preparamos una hoja de cálculo con valores de $x$ que van desde 0 a 1 en pasos de 0,02 en la columna A, los valores de $F$ para estas $x$ en la columna B, y los valores del primero, segundo, ..., quinto término del sumatorio $G$, en las columnas C, D, E, F, y G. En la columna H sumamos los primeros tres términos del sumatorio y en la columna I sumamos los primeros 5 términos del mismo. Los datos en las columnas B, H, e I se representan frente a $x$ en el mismo diagrama. La suma de los cinco términos da una representación más precisa de $F$ que la función de los tres términos. Por ejemplo, algunos valores son:

| $x$ | 0,1 | 0,2 | 0,4 | 0,6 | 0,8 | 0,9 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $F$ | 0,0090 | 0,0320 | 0,0960 | 0,144 | 0,128 | 0,081 |
| 3 términos | 0,0153 | 0,0344 | 0,0914 | 0,148 | 0,126 | 0,072 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 términos | 0,0106 | 0,0308 | 0,0972 | 0,143 | 0,130 | 0,079 |

## Problemas Generales

**18.67** ¿Cuáles son las unidades en el SI de una función de onda estacionaria $\psi$ para (*a*) una partícula en un sistema unidimiensional; (*b*) una partícula en un sistema tridimensional; (*c*) dos partículas en un sistema tridimensional?

**(a)** Como $|\psi|^2\,dx$ es una probabilidad y las probabilidades son adimensionales, $|\psi|^2$ tiene unidades de longitud$^{-1}$ y $\psi$ tiene unidades de longitud$^{-1/2}$. Las unidades en el SI de $\psi$ son $m^{-1/2}$ para una partícula en un sistema unidimensional.

**(b)** $|\psi|^2\,dx\,dy\,dz$ carece de dimensión y $\psi$ tiene unidades de longitud$^{-3/2}$.

**(c)** $|\psi|^2\,dx_1\,dy_1\,dz_1\,dx_2\,dy_2\,dz_2$ carece de dimensión y $\psi$ tiene unidades de longitud$^{-3}$.

**18.68** Ajustando las curvas experimentales de la radiación del cuerpo negro a la Ecuación (18.2), Planck no sólo obtuvo un valor de $h$, sino también los primeros valores razonables de $k$, $N_A$ y la carga del protón $e$. Explique cómo Planck obtuvo valores para estas constantes.

La función de radiación del cuerpo negro (18.2) depende de las combinaciones de las constantes $h/c^2$ y $h/k$. En 1900, se conoció con bastante exactitud $c$, así que ajustando las curvas del cuerpo negro observado, Planck obtuvo los valores tanto de $h$ como de $k$. Entonces teniendo en cuenta que $R = N_A k$ se obtiene $N_A$. Usando $F = N_A e$, se puede despejar entonces $e$.

**18.69** Indique cuantitativamente el efecto sobre los niveles de energía del sistema para cada uno de los siguientes casos: (*a*) al doblar la longitud de la caja para una caja unidimensional; (*b*) al doblar la distancia interpartícula para un rotor rígido de dos partículas; (*c*) doblando la masa del oscilador armónico.

**(a)** $E = n^2h^2/8ma^2$ y multiplicando 2 por $a$, se multiplica $E$ por ¼.

**(b)** $E = J(J + 1)\,h^2/2I = J(J + 1)\,h^2/2\mu d^2$ y duplicando $d$, se multiplica $E$ por ¼.

**(c)** $E = h\nu = h(1/2\pi)(k/m)^{1/2}$ y duplicando $m$ se multiplica $E$ por $1/\sqrt{2}$.

**18.70** ¿Verdadero o falso? (*a*) En mecánica clásica, el conocimiento del estado actual de un sistema aislado permite predecir el estado futuro con certeza. (*b*) En mecánica cuántica, el conocimiento del estado actual de un sistema aislado permite predecir con certeza el estado futuro. (*c*) Para un estado estacionario, $\Psi$ es el producto de una función del tiempo y una función de las coordenadas. (*d*) Un aumento de la masa de la partícula disminuiría la energía del estado fundamental en ambos sistemas, la partícula en una caja y el oscilador armónico. (*e*) Para un sistema de partículas no interaccionantes, las funciones de onda del estado estacionario son iguales a la suma de las funciones de onda para cada partícula. (*f*) Las energías del oscilador armónico unidimensional no son degeneradas. (*g*) $\Psi$ debe ser real. (*h*) Las energías de dos fotones cualesquiera son iguales. (*i*) En el método variacional, la función variacional $\phi$ debe ser una función propia de $\hat{H}$.

**(a)** V. **(b)** V. El estado futuro se predice integrando la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. **(c)** V. **(d)** V. **(e)** F. La "suma" debe reemplazarse por el "producto" para hacer que esta afirmación sea

# ESTRUCTURA ATÓMICA 19

## Sección 19.1 Unidades

**19.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) Duplicando la distancia entre dos cargas, ¿la fuerza entre ellas se divide a la mitad? (*b*) Duplicando la distancia entre dos cargas, ¿la energía potencial de interacción se divide a la mitad? (*c*) ¿Un julio es varios órdenes de magnitud mayor que un electrón-voltio?

(a) F. (b) V. (c) V.

**19.2** Utilice la relación $V = \dfrac{1}{4\pi\varepsilon_0}\dfrac{Q_1Q_2}{r}$ para deducir las unidades de $4\pi\varepsilon_0$ en el SI.

La ecuación muestra que $4\pi\varepsilon_0$ tiene las mismas unidades que $Q_1Q_2/rV$, que son $C^2/(m\ J) = C^2\ N^{-1}\ m^{-2}$, ya que $1\ J = 1\ N\ m$.

**19.3** La teoría electromagnética de la luz de Maxwell (Sección 21.1) muestra que la velocidad de la luz en el vacío es $c = (\mu_0\varepsilon_0)^{-1/2}$ donde $\varepsilon_0$ está presente en la constante de proporcionalidad de la ley de Coulomb y $\mu_0$ está presente en la constante de proporcionalidad de la ley de Ampère para el campo magnético producido por una corriente eléctrica. A $\mu_0$ se le asigna arbitrariamente el valor $\mu_0 \equiv 4\pi \times 10^{-7}\ N\ s^2/C^2$ en el sistema SI. Utilice $c = (\mu_0\varepsilon_0)^{-1/2}$ para verificar Ecuación (19.2) para $1/4\pi\varepsilon_0$.

$c^2 = 1/\mu_0\varepsilon_0$, luego $1/4\pi\varepsilon_0 = \mu_0c^2/4\pi = (4\pi \times 10^{-7}\ N\ s^2/C^2)c^2/4\pi = 10^{-7}c^2\ N\ s^2\ C^{-2}$.

**19.4** (*a*) Calcule la energía potencial electrostática entre dos electrones separados 3,0 Å. Exprese el resultado en julios y electrón-voltios. (*b*) Calcule la energía potencial electrostática en eV de un sistema compuesto por dos electrones y un protón en el vacío, si los electrones están separados 3,0 Å y si la distancia electrón-protón es 4.0 y 5,0 Å.

$V = Q_1Q_2/4\pi\varepsilon_0 r$.

**(a)** $V = (1{,}602 \times 10^{-19}\ C)^2/4\pi(8{,}854 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(3{,}0 \times 10^{-10}\ m) = 7{,}7 \times 10^{-18}\ J =$
$(7{,}7 \times 10^{-18}\ J)\ (1\ eV/1{,}602 \times 10^{-19}\ J) = 4{,}8\ eV.$

**(b)** Numeremos los electrones como 1 y 2, sea $p$ el protón y $e$ la carga del protón. Entonces
$V = V_{12} + V_{1p} + V_{2p} = (1/4\pi\varepsilon_0) \times [(-e)^2/(3{,}0 \times 10^{-10}\ m) - e^2/(4{,}0 \times 10^{-10}\ m) - e^2/(5{,}0 \times 10^{-10}\ m)] =$
$[(1{,}602 \times 10^{-19}\ C)^2/4\pi(8{,}854 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)](-1{,}167 \times 10^{9}\ m^{-1}) = -2{,}7 \times 10^{-18}\ J =$
$(-2{,}7 \times 10^{-18}\ J)(1\ eV/1{,}602 \times 10^{-19}\ J) = -1{,}7\ eV.$

## Sección 19.2 Antecedentes históricos

**19.5** Explique por qué la relación carga/masa observada de los electrones disminuye cuando los electrones son acelerados a velocidades muy altas.

$Q/m$ disminuye a altas velocidades debido al aumento relativista de la masa con la velocidad.

**19.6** ¿Qué fracción del volumen de un átomo de radio $10^{-8}$ cm está ocupada por su núcleo si el radio nuclear es $10^{-12}$ cm?

$V = 4\pi r^3/3$, por tanto $V_{\text{núcleo}}/V_{\text{átomo}} = r^3_{\text{núcleo}}/r^3_{\text{átomo}} = (10^{-12}\text{ cm})^3/(10^{-8}\text{ cm})^3 = 1 \times 10^{-12}$.

**19.7** La densidad del oro es 19,3 g/cm$^3$. Si los átomos de oro fueran cubos, ¿cuál debería ser la longitud de cada lado del cubo?

$V_m = M/\rho = (197\text{ g/mol})/(19{,}3\text{ g/cm}^3) = 10{,}2\text{ cm}^3\text{/mol}$.
$V_{\text{atom}} = (10{,}2\text{ cm}^3\text{/mol})/(6{,}02 \times 10^{23}\text{/mol}) = 1{,}69 \times 10^{-23}\text{ cm}^3 = \ell^3$ y $\ell = 2{,}57 \times 10^{-8}\text{ cm} = 2{,}6\text{ Å}$.

## Sección 19.3 El átomo de hidrógeno

**19.8** ¿Verdadero o falso? (*a*) La frecuencia de un fotón emitido en una transición desde $n = 3$ a $n = 2$ en el átomo de H tiene un frecuencia menor que el fotón emitido para una transición desde $n = 2$ a $n = 1$ en el mismo átomo. (*b*) La energía del estado fundamental del $He^+$ es alrededor de 4 veces la energía del estado fundamental del H. (*c*) $\psi$ es cero en el núcleo para todos los estados estacionarios del átomo de H. (*d*) $|\psi|^2$ es máxima en el núcleo para el estado fundamental del átomo de H. (*e*) El valor más probable de la distancia electrón – núcleo para el estado fundamental del átomo de H es cero. (*f*) El valor más pequeño permitido para el número cuántico $n$ es cero. (*g*) Para el átomo de H en el estado estacionario con $l = 0$, $\psi$ es independiente de $\theta$ y $\phi$. (*h*) Para el estado fundamental del átomo de H, el electrón está confinado a moverse sobre la superficie de una esfera centrada alrededor del núcleo. (*i*) Para el estado fundamental del átomo de H, el electrón está confinado a moverse dentro de una esfera de radio fijo.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F; $\psi_{1s} \neq 0$ para $r = 0$. **(d)** V. **(e)** F. **(f)** F. **(g)** V. **(h)** F. **(i)** F.

**19.9** Iguale cada una de las coordenadas esféricas $r$, $\theta$ y $\phi$ con cada una de las siguientes descripciones y da el intervalo de cada coordenada. (*a*) El ángulo entre el eje $z$ positivo y el vector radio. (*b*) La distancia al origen. (*c*) El ángulo entre el eje $x$ positivo y la proyección del vector radio sobre el plano $xy$.

**(a)** $\theta$; **(b)** $r$; **(c)** $\phi$.

**19.10** ¿Verdadero o falso? Para el átomo de H, (*a*) los niveles de energía permitidos son $E = -(13.60\text{ eV})/n^2$ y $E \geq 0$; (*b*) cualquier fotón con energía $E_{\text{fotón}} \geq 13.60$ eV puede ionizar un átomo de H en el estado $n = 1$; (*c*) cualquier fotón con $E_{\text{fotón}} \geq 0{,}75$ (13.60 eV) puede hacer que un átomo de H vaya desde el estado $n = 1$ al estado $n = 2$.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F.

**19.11** Calcule los valores permitidos de (*a*) $l$ para $n = 5$ y (*b*) $m$ si $l = 5$.

**(a)** 0, 1, 2, 3 y 4.

**(b)** –5, –4, –3, –2, –1, 0, 1, 2, 3, 4 y 5.

**19.12** Sin considerar el espín, calcule la degeneración del nivel de energía de un átomo hidrogenoide para (*a*) $n = 1$; (*b*) $n = 2$; (*c*) $n = 3$.

**(a)** El único estado $n = 1$ es $1s_0$, por tanto la degeneración es 1 (es decir, no degenerado), si el espín no se considera.

**(b)** Los estados $2s$, $2p_1$, $2p_0$, $2p_{-1}$ tienen la misma energía, así que la degeneración es 4.

**(c)** Los estados $3s$, $3p_1$, $3p_0$, $3p_{-1}$, $3d_2$, $3d_1$, $3d_0$, $3d_{-1}$ y $3d_{-2}$ tienen la misma energía y la degeneración es 9. (La fórmula general para la degeneración es $n^2$).

**19.13** Calcule el potencial de ionización en V de (*a*) $He^+$; (b) $Li^{2+}$.

Éstas son especies hidrogenoides, por tanto $E = -(Z^2/n^2)(13{,}60\text{ eV})$. La energía de ionización, EI, es $-E$ para el estado fundamental, $n = 1$.

**(a)** $EI = 2^2(13{,}60\text{ eV}) = 54{,}4\text{ eV}$ y el potencial de ionización, PI, es 54,4 V.

**(b)** $EI = 3^2(13{,}60\text{ eV}) = 122{,}4\text{ eV}$ y PI = 122,4 V.

**19.14** Calcule la longitud de onda del fotón emitido cuando un electrón salta desde el nivel $n = 3$ al $n = 2$ en el átomo de H.

$|\Delta E| = -(13{,}60\text{ eV})(1{,}602 \times 10^{-19}\text{ J/1 eV})(1/3^2 - 1/2^2) = 3{,}026 \times 10^{-19}\text{ J} = h\nu$ y $\nu = (3{,}026 \times 10^{-19}\text{ J})/(6{,}626 \times 10^{-34}\text{ J s}) = 4{,}567 \times 10^{14}/\text{s}$.

$\lambda = c/\nu = (2{,}9979 \times 10^8\text{ m/s})/(4{,}567 \times 10^{14}/\text{s}) = 6{,}564 \times 10^{-7}\text{ m} = 656{,}4\text{ nm}$.

**19.15** Calcule $a$ en la Ecuación (19.14).

Para un átomo de hidrógeno, $\mu = m_e m_p/(m_e + m_p) =$

$$\frac{(9{,}1095\times10^{-31}\text{ kg})(1{,}67265\times10^{-27}\text{ kg})}{(9{,}1095\times10^{-31}\text{ kg}+1{,}67265\times10^{-27}\text{ kg})} = 9{,}1045\times10^{-31}\text{ kg}$$

Tenemos $a = 4\pi\varepsilon_0\hbar^2/\mu e^2 = 4\pi(8{,}854 \times 10^{-12}\text{ C}^2/\text{N-m}^2)(6{,}6262 \times 10^{-34}\text{ J} \cdot \text{s})^2/4\pi^2(9{,}1045 \times 10^{-31}\text{ kg})(1{,}6022 \times 10^{-19}\text{ C})^2 = 5{,}295 \times 10^{-11}\text{ m} = 0{,}5295\text{ Å}$.

**19.16** El positronio es una especie que consiste en un electrón enlazado a un positrón (Sección 17.19). Calcule su potencial de ionización.

Ésta es una especie hidrogenoide, por tanto sus niveles de energía se obtienen de la Ecuación (19.14), $E = -(Z^2/n^2)[e^2/(4\pi\varepsilon_0)2a] = -(Z^2/n^2)[\mu e^4/2(4\pi\varepsilon_0)^2\hbar^2]$. Considere $m_e$ la masa del electrón; el positrón tiene masa $m_e$, así que $\mu_{\text{positronio}} = m_e^2/(m_e + m_e) = m_e/2$, comparado con $\mu \approx m_e$ para un átomo H. Puesto que $E$ es proporcional a $\mu$, cada nivel de energía del positronio es la mitad de la energía correspondiente del átomo H. El potencial de ionización del positronio es, pues, $\frac{1}{2}(13{,}6\text{ V}) = 6{,}8\text{ V}$.

**19.17** Demuestre que $\langle r \rangle = 3a/2Z$ para el estado fundamental de un átomo hidrogenoide. Use una tabla de integrales.

Utilizando la Tabla 19.1 y la Ecuación (19.24), $\langle r \rangle = \int \psi^* r \psi \, d\tau = \pi^{-1}(Z/a)^3 \times \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \int_0^{\infty} e^{-Zr/a} r e^{-Zr/a} r^2 \operatorname{sen}\theta \, dr \, d\theta \, d\phi = (Z^3/\pi a^3) \int_0^{\infty} r^3 e^{-2Zr/a} \, dr \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta \, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$.
Una tabla de integrales obtenemos $\int z^3 e^{bz} \, dz = e^{bz}(z^3/b - 3z^2/b^2 + 6z/b^3 - 6/b^4)$, por tanto, $\int_0^{\infty} r^3 e^{-2Zr/a} \, dr = 6/(-2Z/a)^4 = 3a^4/8Z^4$, puesto que $e^{-2Zr/a}$ tiende a 0 para $r = \infty$. (Este resultado se deduce también de la integral definida $\int_0^{\infty} z^n e^{-bz} \, dz = n!/b^{n+1}$ que se puede encontrar en la mayoría de las tablas).
Por tanto, $\langle r \rangle = (Z^3/\pi a^3)(3a^4/8Z^4)(2)(2\pi) = 3a/2Z$.

**19.18** Use el desarrollo en serie de Taylor en torno a $\phi = 0$ para $e^{i\phi}$; sen$\phi$ y cos$\phi$ para comprobar que $e^{i\phi} = \cos\phi + i \operatorname{sen}\phi$.

$e^{i\phi} = 1 + i\phi + (i\phi)^2/2! + (i\phi)^3/3! + (i\phi)^4/4! + (i\phi)^5/5! + \cdots = 1 + i\phi - \phi^2/2! - i\phi^3/3! + \phi^4/4! + i\phi^5/5! + \cdots$.
También, $\cos\phi + i \operatorname{sen}\phi = (1 - \phi^2/2! + \phi^4/4! - \cdots) + i(\phi - \phi^3/3! + \phi^5/5! - \cdots) =$
$1 + i\phi - \phi^2/2! - i\phi^3/3! + \phi^4/4! + i\phi^5/5! + \cdots = e^{i\phi}$.

**19.19** Verifique la Ecuación (19.23) para $2p_x$ y $2p_y$.

$2p_x = 2^{-1/2}(2p_1 + 2p_{-1}) = 2^{-1/2}(1/8\pi^{1/2})(Z/a)^{5/2} e^{-Zr/2a} r \operatorname{sen}\theta \, (e^{i\phi} + e^{-i\phi})$. Tenemos
$e^{i\phi} + e^{-i\phi} = \cos\phi + i \operatorname{sen}\phi + \cos(-\phi) + i \operatorname{sen}(-\phi) = \cos\phi + i \operatorname{sen}\phi + \cos\phi - i \operatorname{sen}\phi =$
$2\cos\phi$, por tanto $2p_x = (2^{1/2}/2^3\pi^{1/2})(Z/a)^{5/2} e^{-Zr/2a} r \operatorname{sen}\theta \cos\phi = \pi^{-1/2}(Z/2a)^{5/2} x e^{-Zr/2a}$,
donde se ha utilizado la Ecuación (19.7).
También, $2p_y = (2p_1 - 2p_{-1})/i\sqrt{2} = (2^{-1/2}/i)(1/8\pi^{1/2})(Z/a)^{5/2} e^{-Zr/2a} r \operatorname{sen}\theta \, (e^{i\phi} - e^{-i\phi})$.
Tenemos $e^{i\phi} - e^{-i\phi} = \cos\phi + i \operatorname{sen}\phi - (\cos\phi - i \operatorname{sen}\phi) = 2i \operatorname{sen}\phi$, por tanto $2p_y =$
$(2^{1/2}/2^3\pi^{1/2})(Z/a)^{5/2} e^{-Zr/2a} r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi = \pi^{-1/2}(Z/2a)^{5/2} y e^{-Zr/2a}$.

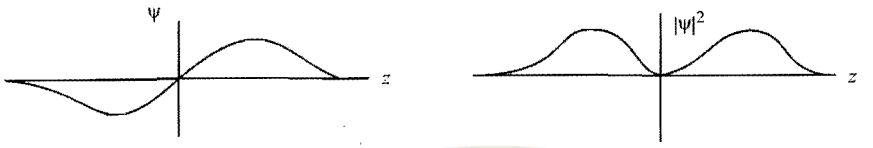
**19.20** (*a*) Supongamos $z_1 = a_1 + ib_1$ y $z_2 = a_2 + ib_2$ donde $i = \sqrt{-1}$ y los coeficientes $a$ y $b$ son reales. Si $z_1 = z_2$ ¿qué deberá cumplirse respecto a dichos coeficientes? (*b*) Verifique que el requisito $\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$ conduce a la condición de que $m$ en la ecuación (19.10) sea un entero.

**(a)** $a_1 + ib_1 = a_2 + ib_2$. Debemos tener $a_1 = a_2$ y $b_1 = b_2$.

**(b)** $(2\pi)^{-1/2} e^{im\phi} = (2\pi)^{-1/2} e^{im(\phi + 2\pi)} = (2\pi)^{-1/2} e^{im\phi} e^{2\pi mi}$, así que $1 = e^{2\pi mi} =$
$\cos(2\pi m) + i \operatorname{sen}(2\pi m)$, donde se ha utilizado (19.21). Igualando las partes reales y las imaginarias de esta última ecuación [tal y como se muestra en la parte (a)], obtenemos $\cos(2\pi m) = 1$ y $\operatorname{sen}(2\pi m) = 0$. La función coseno es igual a 1 solamente para los ángulos de $0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \pm 6\pi, \ldots$ y el seno es 0 en dichos ángulos. Por lo tanto, $2\pi m = 0, \pm 2\pi, \pm 4\pi, \ldots$ y $m = 0, \pm 1, \pm 2, \ldots$

**19.21** Haga un gráfico aproximado (no a escala) del valor de $\psi_{2p_z}$ a lo largo del eje $z$ frente a $z$. Haga después lo mismo para $|\psi_{2p_z}|^2$.

$\psi_{2p_z}$ tiene la forma $bze^{-dz}$; donde $b$ y $d$ son constantes. A lo largo del eje $z$, $x = 0 = y$ y $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} = (z^2)^{1/2} = |z|$. Por tanto, $\psi_{2p_z} = bze^{-dz}$ en el eje $z$. Cerca de $z = 0$, $e^{-dz} \approx 1$ y $\psi_{2p_z} \approx bz$ (una línea recta que pasa por el origen). Para valores grandes de $|z|$, la exponencial hace que $\psi$ tienda a cero. Del mismo modo, $|\psi_{2p_z}|^2 = |b|^2 z^2 e^{-2d|z|}$ en todo el eje $z$. $|\psi|^2$ es parabólico cerca del origen y es positivo para valores negativos de $z$. Las gráficas son:




**19.22** Calcule $r_{2s}$ para el H utilizando la definición de probabilidad del 90%.

Tenemos $0{,}9 = (1/32\pi a^3) \int_0^{r_{2s}} (2 - r/a)^2 r^2 e^{-r/a}\, dr \int_0^{\pi} \text{sen}\,\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi =$
$e^{-r_{2s}/a}[-r_{2s}^2/2a^2 - r_{2s}/a - 1 - r_{2s}^4/8a^4] + 1$, donde se ha utilizado una tabla de integrales. Hagamos el cambio, $\upsilon \equiv r_{2s}/a$. Debemos resolver $e^{-\upsilon}(4\upsilon^2 + 8\upsilon + 8 + \upsilon^4) = 0{,}8$. Aplicando el método de prueba y error (o una hoja de cálculo Solver) da como resultado $\upsilon = 9{,}125$ y $r_{2s} = 9{,}125a = 4{,}83$ Å.

**19.23** Verifique que la función de onda 1*s* de la Tabla 19.1 es una función propia del operador hamiltoniano hidrogenoide. (Utilize la regla de la cadena para hallar las derivadas parciales).

$\partial e^{-Zr/a}/\partial x = (\partial e^{-Zr/a}/\partial r)(\partial r/\partial x)$. Tenemos $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$ y $\partial r/\partial x =$
$\frac{1}{2}(x^2 + y^2 + z^2)^{-1/2}(2x) = x/r$. Por tanto $\partial e^{-Zr/a}/\partial x = -(Zx/ra)e^{-Zr/a}$. $\partial^2 e^{-Zr/a}/\partial x^2 =$
$(\partial/\partial x)(-Zxe^{-Zr/a}/ra) = -Ze^{-Zr/a}/ra - x[(\partial/\partial r)(Ze^{-Zr/a}/ra)](\partial r/\partial x) =$
$-Ze^{-Zr/a}/ra + (x^2Z^2/r^2a^2)e^{-Zr/a} + (Zx^2/ar^3)e^{-Zr/a}$. Se tienen ecuaciones similares para $\partial^2/\partial y^2$ y $\partial^2/\partial z^2$ de $e^{-Zr/a}$.
Entonces $(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)e^{-Zr/a} =$
$-3Ze^{-Zr/a}/ra + [(x^2 + y^2 + z^2)Z^2/r^2a^2]e^{-Zr/a} + [Z(x^2 + y^2 + z^2)/ar^3]e^{-Zr/a} =$
$-3Ze^{-Zr/a}/ra + (Z^2/a^2)e^{-Zr/a} + (Z/ra)e^{-Zr/a} = -2Ze^{-Zr/a}/ra + (Z^2/a^2)e^{-Zr/a} =$
$-2\mu e^2 Ze^{-Zr/a}/4\pi\varepsilon_0 r\hbar^2 + (Z^2/a^2)e^{-Zr/a}$, donde se ha utilizado (19.14). El operador hamiltoniano es (19.5) y $\hat{H}\psi_{1s} = -(\hbar^2/2\mu)(\partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2)[\pi^{-1/2}(Z/a)^{3/2}e^{-Zr/a}] - (Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r)[\pi^{-1/2}(Z/a)^{3/2}e^{-Zr/a}] =$
$-(Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r)\pi^{-1/2}(Z/a)^{3/2}e^{-Zr/a} - \pi^{-1/2}(Z/a)^{3/2}(\hbar^2/2\mu)[-2\mu e^2 Ze^{-Zr/a}/4\pi\varepsilon_0 r\hbar^2 + (Z^2/a^2)e^{-Zr/a}] =$
$-(\hbar^2 Z^2/2\mu a^2)\pi^{-1/2}(Z/a)^{3/2}e^{-Zr/a} = -[Z^2e^2/2(4\pi\varepsilon_0)a][\pi^{-1/2}(Z/a)^{3/2}e^{-Zr/a}] = E_{1s}\psi_{1s}$.

**19.24** Demuestre que la energía potencial media $\langle V\rangle$ para el estado fundamental de un átomo hidrogenoide es $-Z^2e^2/4\pi\varepsilon_0 a$.

$\langle V\rangle = \langle -Ze^2/4\pi\varepsilon_0 r\rangle = -(Ze^2/4\pi\varepsilon_0)\int \psi_{1s}^* r^{-1}\psi_{1s}\, d\tau =$
$-(Z^4e^2/4\pi\varepsilon_0 a^3\pi)\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} e^{-Zr/a}r^{-1}e^{-Zr/a}r^2\,\text{sen}\,\theta\, dr\, d\theta\, d\phi =$
$-(Z^4e^2/4\pi\varepsilon_0 a^3\pi)\int_0^{\infty} re^{-2Zr/a}\, dr \int_0^{\pi}\text{sen}\,\theta\, d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$. Utilizando la integral definida $\int_0^{\infty} r^n e^{-br}\, dr = n!/b^{n+1}$ o la integral indefinida $\int re^{-br}\, dr = -e^{-br}(r/b + 1/b^2)$, obtenemos $\int_0^{\infty} re^{-2Zr/a}\, dr = a^2/4Z^2$. Entonces, $\langle V\rangle =$
$-(Z^4e^2/4\pi\varepsilon_0 a^3\pi)(a^2/4Z^2)2(2\pi) = -Z^2e^2/4\pi\varepsilon_0 a$ para el estado fundamental.

**19.25** (*a*) Complete el ejemplo 19.3 de la Sección 19.3 y calcule $\langle r\rangle$ para un átomo de hidrógeno en el estado $2p_z$. (*b*) Sin hacer ningún cálculo, indique el valor de $\langle r\rangle$ para un orbital para un átomo de H $2p_x$. (*c*) Verifique su respuesta del apartado (*b*) anterior evaluando la adecuada integral triple.

**(a)** Tenemos: $\langle r\rangle = \int \psi_{2p_z}^* r \psi_{2p_z}\, d\tau =$
$(Z^5/32\pi a^3)\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{\infty} re^{-Zr/2a}\cos\theta\, r\, re^{-Zr/2a}\cos\theta\, r^2\,\text{sen}\,\theta\, dr\, d\theta\, d\phi =$
$(Z^5/32\pi a^3)\int_0^{\infty} r^5 e^{-Zr/a}\, dr \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi}\cos^2\theta\,\text{sen}\,\theta\, d\theta$. Utilizando una tabla de integrales definidas

obtenemos $\int_0^\infty r^n e^{-br}\,dr = n!/b^{n+1}$ para $b > 0$ y un $n$ entero positivo. Por tanto, $\int_0^\infty r^5 e^{-2r/a}\,dr = 5!a^6/Z^6$. Sea $t = \cos\theta$; entonces $dt = -\text{sen}\,\theta\,d\theta$ y $\int_0^\pi \cos^2\theta\,\text{sen}\,\theta\,d\theta = -\int_1^{-1} t^2\,dt = 2/3$. Por lo tanto, $\langle r\rangle = (Z^5/32\pi a^5)(120a^6/Z^6)(2/3)(2\pi) = 5a/Z$.

**(b)** Los orbitales $2p_z$ y $2p_x$ tienen la misma forma y tamaño y únicamente difieren en la orientación espacial. Puesto que $r$ no depende de la orientación espacial, $\langle r\rangle$ debe ser el mismo para los estados $2p_x$ y $2p_z$.

**(c)** $\langle r\rangle_{2p_z} = \int \psi^*_{2p_z}\, r\psi_{2p_z}\,d\tau = (Z^5/32\pi a^3)\int_0^\infty r^5 e^{-Zr/a}\,dr \int_0^{2\pi}\cos^2\phi\,d\phi \int_0^\pi \text{sen}^3\theta\,d\theta$. La parte de esta integral en la variable $r$ se halló en el apartado (a). Utilizando una tabla de integrales obtenemos $\int\cos^2\phi\,d\phi = \frac{1}{2}\phi + \frac{1}{4}\,\text{sen}\,2\phi$ y $\int\text{sen}^3\theta\,d\theta = -\frac{2}{3}\cos\theta - \frac{1}{3}\cos\theta\,\text{sen}^2\theta$ y finalmente obtenemos $\langle r\rangle_{2p_z} = (Z^5/32\pi a^5)(120a^6/Z^6)(\pi)(4/3) = 5a/Z$.

**19.26** Demuestre que el máximo en la función de distribución radial de un átomo hidrogenoide en el estado fundamental está en $a/Z$.

Las Ecuaciones (19.25) y (19.19) dan la función de distribución radial del estado fundamental del átomo de H como $R_{1s}^2\,r^2 = 4(Z/a)^3 r^2 e^{-2Zr/a}$. El máximo se obtiene al igualar la derivada a cero: $0 = 4(Z/a)^3[2re^{-2Zr/a} - (2Zr^2/a)e^{-2Zr/a}]$ y $r = a/Z$. (La raíz $r = 0$ es un mínimo).

**19.27** Para un átomo de hidrógeno en un estado $1s$, calcule la probabilidad de que el electrón se encuentre entre 0 y 2,00 Å del núcleo.

Sea $c = 2{,}00$ Å. Para hallar la probabilidad deseada, integramos $\psi^*\psi\,d\tau$ sobre el volumen de una esfera de radio $c$. Los ángulos barren sus rangos completos y $r$ va de 0 a $c$.
La Tabla 19.1 y la Ecuación (19.24) dan como probabilidad $(1/\pi a^3)\times\int_0^c\int_0^\pi\int_0^{2\pi} e^{-2r/a}r^2\,\text{sen}\,\theta\,dr\,d\theta\,d\phi = (1/\pi a^3)\int_0^c r^2e^{-2r/a}\,dr\int_0^\pi \text{sen}\,\theta\,d\theta\int_0^{2\pi} d\phi$. La integral radial tiene la misma forma que la integral radial del Problema 19.22 excepto que $r_{2s}$ es reemplazada por $c$.
Por lo tanto $\int_0^c r^2e^{-2r/a}\,dr = -e^{-2c/a}(\frac{1}{2}ac^2 + \frac{1}{2}a^2c + \frac{1}{4}a^3) + \frac{1}{4}a^3$. Las integrales para $\theta$ y $\phi$ se obtuvieron en el Problema 19.22, y la probabilidad buscada es $1 - e^{-2c/a}(2c^2/a^2 + 2c/a + 1)$. Obtenemos $c/a = (2{,}00\text{ Å})/(0{,}5295\text{ Å}) = 3{,}77_7$, y la probabilidad es $1 - e^{-2(3{,}777)}[2(3{,}777)^2 + 2(3{,}777) + 1] = 0{,}981$.

**19.28** Verifique $\int_0^{2\pi}|\Phi|^2\,d\phi = 1$, donde $\Phi$ viene dado por (19.10).

$\int_0^{2\pi}|\Phi|^2\,d\phi = \int_0^{2\pi}\Phi^*\Phi\,d\phi = (1/2\pi)\int_0^{2\pi} e^{-im\phi}e^{im\phi}\,d\phi = (1/2\pi)\int_0^{2\pi} d\phi = 1$.

## Sección 19.4 Momento angular

**19.29** ¿Verdadero o falso para el momento angular mecánico-clásico **L**? (*a*) El **L** de una partícula depende de qué punto es elegido como origen. (*b*) Para una partícula que está vibrando hacia atrás y adelante sobre una línea recta, el momento **L** es cero. (*c*) Para una partícula girando en círculo alrededor de su origen, **L** no es cero.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** V.

**19.30** Calcule los ángulos que forman los tres vectores del momento angular con el eje $z$ en la Figura 19.10.

Sea $\theta$ el ángulo entre el eje positivo $z$ y un vector de momento angular. Para $m = +1$ en la Figura 19.10, $\cos\theta = L_z/|\mathbf{L}| = \hbar/\sqrt{2}\hbar = 1/\sqrt{2} = 0{,}7071$ y $\theta = 45°$.
Para $m = 0$, $\theta = 90°$. Para $m = -1$, $\theta = 180° - 45° = 135°$.

**19.31** (*a*) Dé la definición del momento angular en la Sección 19.4, demuestre que para una partícula de masa $m$ moviéndose en un círculo de radio $r$, la magnitud del momento angular con respecto al centro del círculo es $m\upsilon r$. (*b*) ¿Cuál es la dirección del vector **L** para este sistema?

**(a)** $L = rp\,\text{sen}\,\beta$, donde $\beta$ es el ángulo entre **r** y **p**. Para un movimiento circular, el vector de velocidad **v** es perpendicular al radio, al igual que $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$; por tanto $\beta = 90°$ y sen $\beta = 1$. Puesto que $p = m\upsilon$, obtenemos $L = m\upsilon r$.

**(b)** El vector **L** es perpendicular tanto a **r** como a **p**, y **r** y **p** se sitúan en el plano del movimiento circular. De ahí que **L** sea perpendicular al plano de la órbita circular.

**19.32** Calcule la magnitud del momento angular orbital del estado fundamental del electrón en un átomo de hidrógeno según (*a*) la mecánica cuántica; (*b*) la teoría de Bohr.

**(a)** En la Sección 19.4, $|\mathbf{L}| = [l(l+1)]^{1/2}\hbar = 0$, puesto que $l = 0$ para el estado $1s$.

**(b)** En la Sección 18.3, Bohr daba como resultado $|\mathbf{L}| = m\upsilon r = nh/2\pi = h/2\pi$ para el estado fundamental. La teoría de Bohr daba un valor equivocado de $|\mathbf{L}|$.

**19.33** Calcule la magnitud del momento angular orbital de un electrón $3p$ en un átomo hidrogenoide.

$|\mathbf{L}| = [l(l+1)]^{1/2}\hbar = [1(2)]^{1/2}\hbar = \sqrt{2}\hbar = \sqrt{2}(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})/2\pi = 1{,}491 \times 10^{-34}\ \text{J s}$.

## Sección 19.5 El espín del electrón

**19.34** Calcule en el sistema SI la magnitud del momento angular espín de un electrón.

$|\mathbf{S}| = [s(s+1)]^{1/2}\hbar = [0{,}5(1{,}5)]^{1/2}(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})/2\pi = 9{,}13 \times 10^{-35}\ \text{J s}$.

**19.35** Calcule los ángulos entre los vectores de espín y el eje $z$ en la Figura 19.11.

Sea $\theta$ el ángulo entre el eje $z$ y un vector de espín. Para $m_s = +\frac{1}{2}$, tenemos $\cos\theta = \frac{1}{2}\hbar/\sqrt{3/4}\hbar = 1/\sqrt{3} = 0.57735$ y $\theta = 54.7°$. Para $m_s = -\frac{1}{2}$, $\theta = 180° - 54{,}7° = 125{,}3°$.

**19.36** Indique qué propiedad física está asociada con cada uno de los siguientes números cuánticos en un átomo con un solo electrón, y exprese el valor de esta propiedad física en función del número cuántico. (*a*) $l$; (*b*) $m$; (*c*) $s$; (*d*) $m_s$.

**(a)** El momento angular orbital del electrón; $|\mathbf{L}| = [l(l+1)]^{1/2}\hbar$.

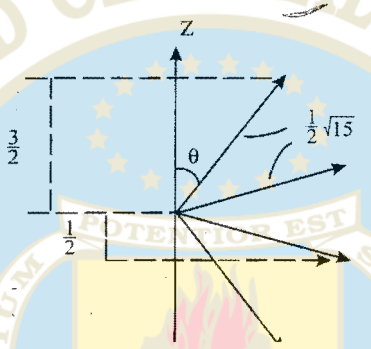
**(b)** La componente $z$ del momento angular orbital del electrón; $L_z = m\hbar$.

**(c)** El momento angular de espín del electrón; $|\mathbf{S}| = [s(s+1)]^{1/2}\hbar$.

**(d)** La componente $z$ del momento angular de espín del electrón; $S_z = m_s\hbar$.

**19.37** Para una partícula con $s = 3/2$; (*a*) esquematice las posibles orientaciones del vector **S** con el eje $z$; (*b*) calcule el ángulo más pequeño posible entre **S** y el eje $z$.

**(a)** Para $s = 3/2$, la Ecuación (19.29) da $m_s = 3/2, 1/2, -1/2$, y $-3/2$. Las posibles componentes $z$ del espín son $m_s\hbar$. La longitud del vector de espín es $\sqrt{s(s+1)}\hbar = \frac{1}{2}\sqrt{15}\hbar$.
Las orientaciones posibles son




**(b)** $\cos\theta = 1{,}5\,\hbar / \frac{1}{2}\sqrt{15}\hbar = 0{,}7746$ y $\theta = 39{,}2°$.

## Sección 19.6 El átomo de helio y el principio de Pauli

**19.38** ¿Verdadero o falso? (*a*) El factor espacial en la función de onda del estado fundamental del He es antisimétrico. (*b*) Todas las funciones de onda de espín para dos electrones son antisimétricas. (*c*) La función de onda de cualquier sistema de partículas idénticas debe ser antisimétrica con respecto al intercambio de todas las coordenadas de cualquier par de partículas. (*d*) El intercambio de los electrones 1 y 2 en el hamiltoniano del átomo de He (19.32) no lo altera.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** F. **(d)** V.

**19.39** Establecer si cada una de estas funciones es simétrica, antisimétrica o ni una cosa ni la otra: (*a*) $f(1)g(2)$; (*b*) $g(1)g(2)$; (*c*) $f(1)g(2) - g(1)f(2)$; (*d*) $r_1^2 - 2r_1r_2 + r_2^2$; (*e*) $(r_1 - r_2)e^{-kr_{12}}$ donde $r_{12}$ es la distancia entre las partículas 1 y 2.

**(a)** Ni simétrica, ni antisimétrica, ya que $f(2)g(1) \neq \pm f(1)g(2)$.

**(b)** Simétrica, ya que $g(2)g(1) = g(1)g(2)$.

**(c)** Antisimétrica, puesto que $f(2)g(1) - g(2)f(1) = -[f(1)g(2) - g(1)f(2)]$.

**(d)** Simétrica.

**(e)** Antisimétrica.

**19.40** Un profesor hace un cálculo variacional sobre el estado fundamental del He y encuentra que la integral variacional es igual a – 86.7 eV. Explique por qué es cierto que el profesor cometió un error.

La verdadera energía del estado fundamental de He es –79,0 eV (Sección 19.6). El valor variacional –86,7 eV es menor que la verdadera $E_{s,f}$; esto viola el teorema de la variación (18.86), por lo que debe haber un error en el cálculo.

## Sección 19.7 Momento angular orbital total y de espín

**19.41** Escriba el símbolo correspondiente a los términos procedentes de cada una de las siguientes configuraciones electrónicas del átomo de H: (*a*) 1*s*; (*b*) 3*p*; (*c*) 3*d*

Hay un sólo electrón, por tanto $S = s = \frac{1}{2}$ y $2s + 1 = 2$; también, $L = l$.

**(a)** $^2S$. **(b)** $^2P$. **(c)** $^2D$.

**19.42** Dé los valores de *L* y S para un término $^4F$.

$2S + 1 = 4$, así que $S = 3/2$. La letra *F* indica que $L = 3$.

**19.43** Indique qué propiedad física está asociada con cada uno de los siguientes números cuánticos en un átomo polielectrónico y señale el valor de esta propiedad en función del número cuántico: (*a*) *L*; (*b*) *S*; (*c*) $M_s$.

**(a)** El momento angular orbital total del electrón; $|\mathbf{L}| = [L(L + 1)]^{1/2}\hbar$.

**(b)** El momento angular total de espín electrónico; $|\mathbf{S}| = [S(S + 1)]^{1/2}\hbar$.

**(c)** La componente *z* del momento angular total de espín electrónico; $S_z = M_s\hbar$.

**19.44** Para un término $^2D$, calcule el valor de (*a*) el momento angular orbital total electrónico; (*b*) el momento angular de espín total electrónico.

**(a)** *D* significa $L = 2$, luego $|\mathbf{L}| = [L(L + 1)]^{1/2}\hbar = 6^{1/2}\hbar$.

**(b)** $2S + 1 = 3$ y $S = 1$, luego $|\mathbf{S}| = [S(S + 1)]^{1/2}\hbar = 2^{1/2}\hbar$.

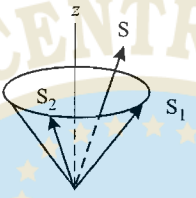
**19.45** Calcule los términos que provienen de cada una de las siguientes configuraciones electrónicas del K: (*a*) $1s^22s^22p^63s^23p^63d$; (*b*) $1s^22s^22p^63s^23p^64p$.

**(a)** Podemos ignorar los electrones de una subcapa completamente llena. El electrón 3*d* tiene $s = \frac{1}{2}$ y $l = 2$. Con un único electrón fuera de una subcapa completa, hay un sólo término, que es $^2D$, con $L = 2$ y $S = \frac{1}{2}$.

**(b)** $^2P$.

**19.46** Dibuje un esquema como el de la Figura 19.14 que muestre las orientaciones de $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$ y $\mathbf{S}$ para la función de espín $\alpha(1)\,\alpha(2)$. (*Sugerencia*: Comience por encontrar los ángulos entre el eje z y cada uno de los $\mathbf{S}_1$, $\mathbf{S}_2$ y $\mathbf{S}$)

Consideremos θ el ángulo entre el eje $z$ y un vector de espín. Para la función de espín $\alpha(1)$ y vector $\mathbf{S}_1$, tenemos $\cos\theta = \frac{1}{2}\hbar/(3/4)^{1/2}\hbar = 1/3^{1/2} = 0{,}57735$ y $\theta = 54{,}7°$ (como en el Problema 19.35). Del mismo modo, $\theta = 54{,}7°$ para $\mathbf{S}_2$. Para $\alpha(1)\alpha(2)$, el vector de espín total **S** tiene una magnitud $2^{1/2}\hbar$ y componente $z$, $\hbar$, por tanto, $\cos\theta = \hbar/2^{1/2}\hbar = 1/2^{1/2} = 0{,}7071$ y $\theta = 45°$ para **S**. **S** se mantiene más próximo al eje $z$ que $\mathbf{S}_1$ y $\mathbf{S}_2$. $\mathbf{S}_1$ y $\mathbf{S}_2$ permanecen en la superficie de un cono, formando un ángulo de 54,7° con el eje $z$ y **S** está dentro del cono:




**19.47** Considere dos momentos angulares $\mathbf{M}_1$ y $\mathbf{M}_2$ (éstos pueden ser el momento angular orbital o espín) cuyas magnitudes son $[j_1(j_1+1)]^{1/2}\hbar$ y $[j_2(j_2+1)]^{1/2}\hbar$, respectivamente. Vamos a combinar $\mathbf{M}_1$ y $\mathbf{M}_2$ entre ellos para obtener el momento angular total **M**, el cual es el vector suma de $\mathbf{M}_1$ y $\mathbf{M}_2$; $\mathbf{M} = \mathbf{M}_1 + \mathbf{M}_2$. Se puede demostrar que la magnitud de **M** es $[J(J+1)]^{1/2}\hbar$, donde el número cuántico $J$ tiene los siguientes valores posibles [*Levine* (2000), Sección 11.4]

$$j_1+j_2,\ j_1+j_2-1,\ j_1+j_2-2,\ \ldots,|j_1-j_2|$$

Por ejemplo, cuando se combinan los spines de dos electrones con números cuánticos $s_1=1/2$ y $s_2=1/2$ para dar el espín total electrónico, los valores posibles del número cuántico del espín total son $\frac{1}{2}+\frac{1}{2}=1$ y $|\frac{1}{2}-\frac{1}{2}|=0$. (*a*) Para los términos que provienen de la configuración electrónica $1s^22s^22p^63s^23p3d$, calcule los valores posibles del número cuántico $L$ del momento angular orbital total electrónico, debido a que los electrones de una subcapa llena contribuyen con cero al momento orbital angular total y al momento angular de espín total, éstos pueden ser ignorados, y calcule los valores posibles del numero cuántico del espín total electrónico, $S$. (*b*) Indique los pares de valores posibles de $L$ con cada valor posible de $S$ para dar los términos que se derivan de la configuración electrónica $...3p3d$. [Sugerencia: Para una configuración electrónica como $1s^22s^22p^2$ que tiene una subcapa parcialmente ocupada con dos o más electrones, el principio de exclusión de Pauli restringe los términos posibles y en este caso debe utilizarse una técnica especial para encontrar los términos. Véase Levine (2000) Sección 11.5].

**(a)** $l = 1$ para un electrón $3p$ y $l = 2$ para un electrón $3d$. Los valores máximos y mínimos de $L$ son $2 + 1$ y $|2 - 1|$ y los posibles valores de $L$ son 3, 2, y 1. Un electrón $3p$ tiene $s = \frac{1}{2}$, lo mismo que un electrón $3d$, por tanto, los valores máximos y mínimos de $S$ son $\frac{1}{2} + \frac{1}{2}$ y $|\frac{1}{2} - \frac{1}{2}|$; los posibles valores de $S$ son 1 y 0. (Ignoramos los electrones de las subcapas llenas).

**(b)** Combinando cada valor de $S$ con cada valor de $L$, obtenemos como términos: $^3F$, $^3D$, $^3P$, $^1F$, $^1D$ y $^1P$, donde $2S + 1 = 3$ y 1 para $S = 1$ y 0, y $P$, $D$ y $F$ indican $L = 1$, 2 y 3, respectivamente.

**19.48** Cuando la interacción espín-orbita separa un término atómico en los niveles de energía, cada nivel de energía puede ser caracterizado por el momento angular total electrónico, **J**, que es el vector suma del orbital total electrónico y el momento angular espín: $\mathbf{J}=\mathbf{L}+\mathbf{S}$. La magnitud de **J** es $[J(J+1)]^{1/2}\hbar$, donde los posibles valores del número cuántico $J$ están dados por la regla de la suma del momento angular dado en el Problema 19.47 como:

$$J = L+S,\ L+S-1,\ L+S-2,\ \ldots|L-S|.$$

Cada nivel se indica escribiendo su valor de $J$ como un subíndice sobre el símbolo del término. Por ejemplo, la configuración electrónica del Na $1s^2 2s^2 2p^6 3p$ da origen a los terminos $^2$P con $L$=1 y $S$=1/2. Con $L$=1 y $S$=1/2, los valores posibles de J son 1+1/2=3/2 y |1-1/2|=1/2. Por lo tanto el término $^2$P tiene dos niveles de energía, $^2P_{3/2}$ y $^2P_{1/2}$. Calcule los niveles de energía que provienen a partir de cada uno de los siguientes términos: (*a*) $^2$S; (*b*) $^4$P; (*c*) $^5$F; (*d*) $^3$D.

**(a)** $L = 0$ y $S = \frac{1}{2}$, por tanto $J = \frac{1}{2}$ y el único nivel es $^2S_{1/2}$.

**(b)** $L = 1$ y $S = 3/2$. Así, $J = 5/2, 3/2, 1/2$, y los niveles son $^4P_{5/2}$, $^4P_{3/2}$, $^4P_{1/2}$.

**(c)** $L = 3$ y $S = 2$, por tanto, los niveles son $^5F_5$, $^5F_4$, $^5F_3$, $^5F_2$, $^5F_1$.

**(d)** $L = 2$ y $S = 1$; los niveles son $^3D_3$, $^3D_2$, $^3D_1$.

## Sección 19.8 Átomos multielectrónicos y la tabla periódica

**19.49** Escriba el hamiltoniano para el movimiento interno en el Li.

Numere los electrones como 1, 2, y 3. La carga nuclear es 3*e*. Al igual que se hizo con He en la Ecuación (19.32), utilizamos la masa del electrón $m_e$ en el hamiltoniano. Entonces $\hat{H} = -(\hbar^2/2m_e)\nabla_1^2 - (\hbar^2/2m_e)\nabla_2^2 - (\hbar^2/2m_e)\nabla_3^2 - 3e^2/4\pi\varepsilon_0 r_1 - 3e^2/4\pi\varepsilon_0 r_2 - 3e^2/4\pi\varepsilon_0 r_3 + e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{12} + e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{13} + e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{23}$, donde $r_1$ es la distancia entre el electrón 1 y el núcleo.

**19.50** Para un sistema de dos electrones en una caja unidimensional, escriba las funciones de onda aproximadas (despreciando la repulsión interelectrónica) incluyendo el espín, para los estados que tengan un electrón con $n = 1$ y un electrón con $n = 2$. ¿Cuál de estos estados tiene energía más baja?

Supongamos que $f$ y $g$ indican las funciones espaciales $n = 1$ y $n = 2$, es decir, $f = (2/a)^{1/2}$ sen $(\pi x/a)$ y $g = (2/a)^{1/2}$ sen $(2\pi x/a)$. Ignorando la repulsión interelectrónica, la función de onda espacial es un producto de funciones espaciales de un electrón. Al igual que en las Ecuaciones (19.42) y (19.43), formamos las combinaciones lineales $2^{-1/2}[f(1)g(2) + f(2)g(1)]$ y $2^{-1/2}[f(1)g(2) - f(2)g(1)]$ que no distinguen entre los electrones. Para cumplir el principio de Pauli, la función espacial simétrica debe combinarse con la función de espín antisimétrica de dos electrones (19.38) y la función espacial antisimétrica debe combinarse con una de las funciones simétricas de espín. Por tanto, las funciones de onda aproximadas son

$2^{-1/2}[f(1)g(2) + f(2)g(1)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]$
$2^{-1/2}[f(1)g(2) - f(2)g(1)]\alpha(1)\alpha(2)$
$2^{-1/2}[f(1)g(2) - f(2)g(1)]\beta(1)\beta(2)$
$2^{-1/2}[f(1)g(2) - f(2)g(1)]2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)]$

La primera función de onda tiene $S = 0$. La segunda, tercera y cuarta tienen $S = 1$ y la misma energía que las demás (ya que tienen el mismo factor espacial). De acuerdo con la regla de Hund, las funciones $S = 1$ tienen energías más bajas.

**19.51** Escriba una función de onda aproximada para el estado fundamental del Be.

La configuración del estado fundamental es $1s^2 2s^2$. Para escribir la función de onda antisimétrica aproximada, utilizamos un determinante de Slater. Al igual que en la Ecuación (19.51), tenemos

$$\Psi_{el} \approx N \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) & 2s(3)\beta(3) \\ 1s(4)\alpha(4) & 1s(4)\beta(4) & 2s(4)\alpha(4) & 2s(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

donde $N$ es una constante de normalización (igual a $1/\sqrt{24}$).

**19.52** ¿Cuáles de los 10 primeros elementos de la tabla periódica tienen estados fundamentales paramagnéticos?

H ($1s$), Li ($1s^2 2s$), B ($1s^2 2s^2 2p$), C ($1s^2 2s^2 2p^2$), N ($1s^2 2s^2 2p^3$), O ($1s^2 2s^2 2p^4$), y F ($1s^2 2s^2 2p^5$) todos tienen uno o más electrones desapareados y, por tanto, tienen $S \neq 0$ y estados fundamentales paramagnéticos. He ($1s^2$), Be ($1s^2 2s^2$), y Ne ($1s^2 2s^2 2p^6$) tienen todos los electrones apareados, tienen $S = 0$ y $L = 0$ y no tienen estados fundamentales paramagnéticos. (Ne tiene dos electrones $2p$ con $m = +1$, dos electrones $2p$ con $m = 0$, y dos electrones $2p$ con $m = -1$, y por tanto tiene un número cuántico de momento angular orbital total $L = 0$).

**19.53** Calcule el decimoctavo potencial de ionización del Ar.

Queremos obtener la energía necesaria para el proceso ${}_{18}Ar^{17+} \rightarrow Ar^{18+}$. El ion $Ar^{17+}$ tiene un electrón y, por tanto, es una especie hidrogenoide. De la Ecuación (19.18) con $n = 1$, el potencial de ionización es $(18)^2(13{,}6\text{ V}) = 4406\text{ V}$.

**19.54** Use los datos del potencial de ionización de la Sección 19.8 para calcular $Z_{efec}$ para los electrones $2s$ en (*a*) Li; (*b*) Be.

$\varepsilon = -(Z_{efec}^2/n^2)(13{,}6\text{ eV})$.

**(a)** En Li, el primer potencial de ionización es para arrancar un electrón $2s$, por tanto $5{,}4\text{ eV} = (Z_{efec}^2/2^2)(13{,}6\text{ eV})$ y $Z_{efec} = 1{,}26$.

**(b)** $9{,}3\text{ eV} = (Z_{efec}^2/2^2)(13{,}66\text{ eV})$ y $Z_{efec} = 1{,}65$. (El aumento sobre el Li se debe al mal apantallamiento de un electrón $2s$ por el otro).

**19.55** (*a*) Supóngase que el electrón tiene un número cuántico de espín $s = 3/2$. ¿Cuáles serían las configuraciones del estado fundamental de átomos con 3, 9 y 17 electrones? (*b*) Supongamos que el electrón tuviera $s = 1$. ¿Cuál sería la configuración del estado fundamental de los átomos con 3, 9 y 17 electrones?

**(a)** Si $s = 3/2$, los valores $m_s$ son $3/2$, $1/2$, $-1/2$, $-3/2$. Para $s = 3/2$, los electrones todavía son fermiones, por lo que rige el principio de exclusión de Pauli. Los cuatro valores de $m_s$ indican que 4 electrones (en vez de 2) pueden ir en cada orbital. Por lo tanto, las subcapas $1s$, $2s$ y $2p$ tendrían 4, 4 y 12 electrones (duplican sus capacidades para $s = 1/2$). Las configuraciones del estado fundamental son $1s^3$, $1s^4 2s^2 2p$ y $1s^4 2s^4 2p^9$.

**(b)** Para $s = 1$, los electrones serían bosones y no habría restricciones en cuanto al número de electrones en un orbital de espín. Por tanto, las configuraciones del estado fundamental serían $1s^3$, $1s^9$ y $1s^{17}$.

**19.56** Para cada par, establezca cuál tendría el primer potencial de ionización más alto (consúltese una tabla periódica): (*a*) Na, K; (*b*) K, Ca; (*c*) Cl, Br; (*d*) Br, Kr.

**(a)** El electrón más externo en K está más alejado del núcleo, por tanto Na tiene un potencial de ionización más alto.

**(b)** El apantallamiento ineficaz de un electrón 4*s* por el otro hace que $Z_{efec}$ sea mayor en Ca que en K, por tanto Ca tiene un potencial de ionización más alto.

**(c)** Cl.

**(d)** Kr.

**19.57** Usar la Figura 19.15 para calcular $Z_{efec}$ para los electrones 1*s*, 2*s* y 2*p* en el Ne.

Para $Z = 10$, la figura da $\sqrt{\varepsilon/\varepsilon_H} = 8,\ 2.2$, y $1.6$. Puesto que $\varepsilon_H = -13{,}6$ eV, obtenemos $\varepsilon_{1s} \approx -870$ eV, $\varepsilon_{2s} \approx -66$ eV, y $\varepsilon_{2p} \approx -35$ eV. Sustituyendo en $\varepsilon = -(Z^2_{efec}/n^2)(13{,}6\text{ eV})$ da $Z_{efec,1s} \approx 8$, $Z_{efec,2s} \approx 4.4$, $Z_{efec,2p} \approx 3.2$.

**19.58** ¿Verdadero o falso? (*a*) La energía del orbital 2*s* en K es menor que la energía del orbital 1*s* en H. (*b*) El intercambio de dos columnas de un determinante multiplica su valor por –1.

**(a)** V. **(b)** V.

**19.59** Halle los elementos con $Z \leq 10$, ¿cuál tiene el mayor número de electrones desapareados en el estado fundamental?

El nitrógeno, con 3 electrones desapareados.

**19.60** Supongamos los sistemas (*a*) $Na^+ + 2e^-$, (*b*) $Na + e^-$, (*c*) $Na^-$, donde en cada sistema el átomo de sodio o ion y el electrón(es) están a una separación infinita. Use los datos de la Sección 19.8 para decidir qué sistema tiene la energía más baja y cuál la más alta.

Los datos de la energía de ionización de la Sección 19.8 muestran que $\Delta E = 5{,}1$ eV para $Na \rightarrow Na^+ + e^-$, por tanto $E(Na^+ + e^-) > E(Na)$ y $E(Na^+ + 2e^-) > E(Na + e^-)$. Los datos de afinidad electrónica dan $\Delta E = -0{,}5$ eV para $Na + e^- \rightarrow Na^-$, por tanto $E(Na^-) < E(Na + e^-)$. El sistema de energía más baja (el más estable) es $Na^-$; el sistema de energía más alta es $Na^+ + 2e^-$.

**19.61** ¿Qué especies en cada uno de los pares siguientes tiene el radio atómico mayor: (*a*) Ca, Sr; (*b*) F, Ne; (*c*) Ar, K; (*d*) C, O; (*e*) $Cl^-$, Ar?

**(a)** Sr; **(b)** F; **(c)** K; **(d)** C; **(e)** Cl . $Cl^-$ y Ar son isoelectrónicos y el mayor valor de $Z$ para Ar implica un menor tamaño.

## Problemas Generales

**19.62** Escriba la forma explícita de orbital Hartree-Fock dado en la Sección 19.9 para los cinco términos del estado fundamental del átomo de He. $a_n$ y $\pi$ deberían ser las únicas constantes no numéricas en su expresión.

$\phi = \sum_{k=1}^{5} b_k g_k$, donde $g_k = N_k \exp(-\zeta_k r/a_0)$. Reemplazando $Z$ por $\zeta_k$ en el orbital $1s$ de la Tabla 19.1 da como resultado $N_k = \pi^{-1/2}(\zeta_k/a_0)^{3/2}$. Por lo tanto $\phi = b_1 g_1 + b_2 g_2 + \cdots + b_5 g_5 = 0{,}768\pi^{-1/2}(1{,}417/a_0)^{3/2}\exp(-1{,}417r/a_0) + 0{,}233\pi^{-1/2}(2{,}377/a_0)^{3/2}\exp(-2{,}377r/a_0) + 0{,}041\pi^{-1/2}(4{,}396/a_0)^{3/2}\exp(-4{,}396r/a_0) - 0{,}010\pi^{-1/2}(6{,}527/a_0)^{3/2}\exp(-6{,}527r/a_0) + 0{,}002\pi^{-1/2}(7{,}943/a_0)^{3/2}\exp(-7{,}943r/a_0)$.

**19.63** Sean $D_1$, $D_2$, $D_3$ y $D_4$ dos filas de un determinante de Slater que contienen los siguientes términos espín-órbita: $1s\alpha$ y $2s\alpha$ en $D_1$; $1s\alpha$ y $2s\beta$ en $D_2$; $1s\beta$ y $2s\alpha$ en $D_3$; y $1s\beta$ y $2s\beta$ en $D_4$. Considere las cuatro funciones de onda aproximadas del átomo de Helio dadas en la Figura 19.13 para la configuración de estado $1s2s$. Demuestre que dos de estas funciones de onda son iguales a uno de los determinantes $D_1$, $D_2$, $D_3$ y $D_4$, pero que las otras dos funciones de onda deben ser expresadas como una combinación lineal de estos determinantes. Esto significa que la función de onda para un orbital parcialmente completo algunas veces debe ser expresado como una combinación lineal de más de un determinante de Slater. [En las funciones de onda IC (19.57), cada $\psi_{\text{orb},j}$ debe tener el mismo número cuántico espín $S$ y $Ms$ que la función $\psi$. Por lo tanto, para la función de onda de IC del estado fundamental del átomo de He, la $\psi_{\text{orb},j}$ que corresponde a la configuración $1s2s$ debe tener la función spin (19.38)(Figura 19.13). Como se muestra en este problema, esta $\psi_{\text{orb},j}$ es una combinación lineal de dos determinantes de Slater].

$$D_1 = 2^{-1/2}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\alpha(2) \end{vmatrix} = 2^{-1/2}[1s(1)\alpha(1)2s(2)\alpha(2) - 1s(2)\alpha(2)2s(1)\alpha(1)] =$$

$2^{-1/2}[1s(1)2s(2) - 1s(2)2s(1)]\alpha(1)\alpha(2)$, que es la función $S = 1$, $M_S = 1$ de la Figura 19.13. Reemplazando $\alpha$ por $\beta$ en las ecuaciones anteriores observamos que $D_4$ es igual a la función $S = 1$, $M_S = -1$.

$$D_2 = 2^{-1/2}\begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 2s(1)\beta(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 2s(2)\beta(2) \end{vmatrix} = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2)\alpha(1)\beta(2) - 2s(1)1s(2)\beta(1)\alpha(2)].$$ Al intercambiar $\alpha$ y $\beta$ en $D_2$ da como resultado $D_3 = 2^{-1/2}[1s(1)2s(2)\beta(1)\alpha(2) - 2s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2)]$.

Tenemos $2^{-1/2}(D_2 + D_3) = 2^{-1/2}\{1s(1)2s(2)2^{-1/2}[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)] - 2s(1)1s(2)2^{-1/2} \times [\beta(1)\alpha(2) + \alpha(1)\beta(2)]\}$, que es la función $S = 1$, $M_s = 0$. Del mismo modo, se halla que $2^{-1/2}(D_2 - D_3)$ es la función para $S = 0$, $M_S = 0$.

**19.64** Derive la expresión del volumen de la esfera integrando el elemento de volumen en coordenadas esféricas [Ecuación (19.25)] sobre el volumen de la esfera.

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{a} r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\phi = \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta\, d\theta \int_0^{a} r^2\, dr = 2\pi(2)(a^3/3) = \tfrac{4}{3}\pi a^3.$$

**19.65** Para cada uno de los pares siguientes deduzca qué magnitud (si la hay) es mayor: (*a*) la energía del estado fundamental del H ó $He^+$, (*b*) el potencial de ionización del K ó $K^+$; (*c*) la longitud de onda de la mayor longitud de onda correspondiente a una absorción electrónica desde el estado fundamental de H o $He^-$; (*d*) el potencial de ionización del $Cl^-$ o la afinidad electrónica del Cl.

**(a)** $E$ es proporcional a $-Z^2$, por tanto $E_H > E_{He^+}$.

**(b)** La energía de ionización de $K^+$.

**(c)** El espaciado de los niveles de energía para estas especies de un electrón es proporcional a $Z^2$, por tanto $\nu$ es proporcional a $Z^2$. De ahí que $\nu_{He^-} > \nu_H$ y $\lambda_H > \lambda_{He^-}$.

**(d)** Estas cantidades son iguales.

**19.66** Proporcione un ejemplo de un sistema mecano-cuántico para el cuál el espaciado de los niveles de energía: (*a*) aumenta con $E$; (*b*) se mantenga constante al aumentar $E$; (*c*) disminuya a medida que $E$ aumenta.

**(a)** Una partícula en una caja; un rotor rígido.

**(b)** Un sscilador armónico.

**(c)** Un átomo hidrogenoide.

**19.67** Calcule la probabilidad de encontrar el electrón en el estado fundamental del átomo de hidrógeno, en una región esférica muy pequeña de radio $1,0 \times 10^{-3}$ Å cuyo centro estuviese en: (*a*) el origen (núcleo); (*b*) a una distancia 0,50 Å del núcleo; (*c*) a una distancia 5,0 Å del núcleo. Suponga una esfera infinitesimal.

**(a)** $d\tau = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi(0{,}0010\text{ Å})^3 = 4{,}19 \times 10^{-9}\text{ Å}^3$. $|\psi|^2 = (1/\pi a^3)e^{-2r/a} = [\pi(0{,}5295\text{ Å})^3]^{-1} = 2{,}14\text{ Å}^{-3}$. $|\psi|^2\, d\tau = 9{,}0 \times 10^{-9}$.

**(b)** $|\psi|^2 = (1/\pi a^3)e^{-2(0{,}50\text{ Å}/a)} = 0{,}324$. $d\tau = 4{,}19 \times 10^{-9}\text{ Å}^3$. $|\psi|^2\, d\tau = 1{,}4 \times 10^{-9}$.

**(c)** $|\psi|^2 = 1{,}35 \times 10^{-8}$ y $|\psi|^2\, d\tau = 5{,}7 \times 10^{-17}$.

**19.68** Calcule, para el estado fundamental del átomo de H, la probabilidad de encontrar al electrón a una distancia del protón dada para cada uno de los siguientes intervalos (trate cada intervalo como infinitesimal): (*a*) 0,100 y 0,101 Å; (*b*) 0,500 y 0,501 Å; (*c*) 1,000 y 1,001 Å y (*d*) 5,000 y 5,001 Å.

Partiendo de (19.25) y (19.19), esta probabilidad es $\Pr = |R_{1s}(r)|^2 r^2\, dr = (4/a^3)e^{-2r/a}r^2\, dr$.

**(a)** $\Pr = 4(0{,}5295\text{ Å})^{-3}e^{-2(0{,}100/0{,}5295)}(0{,}100\text{ Å})^2(0{,}001\text{ Å}) = 0{,}00018_5$.

**(b)** $4(0{,}5295\text{ Å})^{-3}\exp[-2(0{,}500/0{,}5295)](0{,}500\text{ Å})^2(0{,}001\text{ Å}) = 0{,}00102$.

**(c)** 0,00062.

**(d)** $4{,}2 \times 10^{-9}$. (Ver también Figura 19.8).

**19.69** Para cada uno de los siguientes sistemas, dé la expresión para el $d\tau$ en la ecuación $\int|\psi|^2\, d\tau = 1$ y dé los límites para cada coordenada: (*a*) El oscilador armónico unidimensional. (*b*) La partícula en una caja rectangular tridimensional de lados $a$, $b$ y $c$. (*c*) El movimiento interno del átomo de H utilizando coordenadas polares esféricas.

**(a)** $d\tau = dx$ y $-\infty \le x \le \infty$.

**(b)** $d\tau = dx\, dy\, dz$. $x$, $y$ y $z$ varían de $-\infty$ a $\infty$, pero puesto que $|\psi|^2 = 0$ fuera de la caja, necesitamos solamente integrar en la región $0 \le x \le a$, $0 \le y \le b$, $0 \le z \le c$.

**(c)** $d\tau = r^2 \operatorname{sen}\theta\, dr\, d\theta\, d\phi$. $0 \le r \le \infty$, $0 \le \theta \le \pi$, $0 \le \phi \le 2\pi$.

**19.70** ¿Existe una atracción gravitatoria entre el electrón y el protón en el átomo de hidrógeno? Si existe, ¿por qué no se toma en cuenta en el hamiltoniano? Haga un cálculo que justifique su respuesta.

Sí. La fuerza gravitatoria es mucho menor que la fuerza electroestática y por tanto, la podemos despreciar. $|F_{grav}|/|F_{el}| = (Gm_e m_p/r^2)/(e^2/4\pi\varepsilon_0 r^2) = 4\pi\varepsilon_0 G m_e m_p/e^2 = 4\pi(8{,}85 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(6{,}67 \times 10^{-11}\ m^3/s^2\text{-}kg)(9{,}1 \times 10^{-31}\ kg) \times (1{,}67 \times 10^{-27}\ kg)/(1{,}6 \times 10^{-19}\ C)^2 = 4 \times 10^{-40}$.

**19.71** (*a*) Demuestre que el valor máximo de $\psi_{2p_z}$ para Z=1 es $\psi_{max} = 1/(2a)^{3/2}\pi^{1/2}e$. (*b*) Escriba un programa de ordenador en el que varíe *z*/*a* desde 0,01 a 10 en incrementos de 0,01 y para cada valor de *z*/*a* que calcule el valor *y*/*a* para el cual $|\psi_{2p_z}/\psi_{max}|$ es igual a una constante *k*, donde el valor de *k* se ingresa al inicio del programa. Note que para algunos valores de *z*/*a*, no hay valores de *y*/*a* que satisfagan la condición. Sea cuidadoso y elimine los valores espurios de *y*/*a*. (La salida de este programa debe ser utilizada como entrada de otro programa que represente el contorno del orbital $2p_z$).

**(a)** $\psi_{2p_z} = \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2}a^{-3/2}re^{-r/2a}\cos\theta$. El valor máximo de cos θ corresponde a θ = 0, donde cos θ = 1. Igualando cos θ = 1 en ψ y después considerando $\partial\psi/\partial r = 0$, obtenemos $\psi_{2p_z}/\partial r = 0 = \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2}a^{-5/2}[e^{-r/2a} - (1/2a)re^{-r/2a}]$. Despejando *r*, obtenemos $r = 2a$. Tomando $r = 2a$ y cos θ = 1 en $\psi_{2p_z}$, obtenemos $\psi_{max} = \frac{1}{4}(2\pi)^{-1/2}a^{-5/2}(2a)e^{-1} = \pi^{-1/2}(2a)^{-3/2}e^{-1}$.

**(b)** El enunciado de este problema está incompleto, ya que se pretende que los cálculos se realicen para puntos en el plano *yz*, donde *x* = 0. En el plano *yz*, $|\psi_{2p_z}/\psi_{max}| = \frac{1}{2}(|z|/a)e\exp\{-\frac{1}{2}[(y/a)^2 + (z/a)^2]^{1/2}\} = k$.

Un programa de BASIC es

```
15  INPUT "PSI/PSIMAX";K
25  PRINT "PSI/PSIMAX=";K
35  FOR Z = 0.01 TO 10 STEP 0.01
45  W=LOG(Z/2)+1-LOG(K)
55  IF W<Z/2 THEN 85
65  Y=SQR(4*W*W*-Z*Z)
75  PRINT "Z/A=";Z;" Y1/A=";
      Y;" Y2/A=";-Y
85  NEXT Z
95  STOP
```

**19.72** *Preguntas triviales sobre físicos*. Nombre al físico al cuál se refieren las siguientes descripciones. Todos los nombres aparecen en el capítulo 19. Dos elementos químicos tienen el nombre de dos de estos físicos. (*a*) Este físico experimental (indicado como uno de los 10 físicos más grandes de todos los tiempos en una encuesta del año 1999) era flojo en matemáticas. Norman Ramsey realizó un curso dictado por él en el año 1930 y descubrió que cuando este físico trató de derivar en clase la fórmula de Rutherford para la dispersión de las partículas alfa, "él se enredó con las matemáticas y finalmente terminó diciéndonos que nos fuéramos a casa y que resolviéramos eso nosotros mismos". Después, Ramsey volvió sobre sí mismo y reconoció la gran perspicacia de la física que tenía este físico y concluyó que "la habilidad para realizar una derivación matemática formal no era un criterio para ser un buen físico". (*b*) Él fue amigo del psicoanalista suizo Carl Jung y contribuyó en un capítulo de un libro escrito por Jung. Jung publicó el análisis de muchos de los sueños de este físico y el número 4 aparecía con frecuencia en estos sueños. (*c*) Él fue uno de los pocos físicos del siglo veinte que destacó en trabajos tanto teóricos como experimentales. A mediados de 1930, él y sus colaboradores bombardearon muchos elementos con neutrones y obtuvieron productos radioactivos. Descubrió que el uranio irradiado con neutrones daba productos cuyos números atómicos no quedaban en el intervalo de 86 a 92 y concluyó que se producían nuevos elementos con números atómicos de 93 y 94, los cuales llamó ausenium y hasperium, respectivamente. Recibió el premio Nobel de Física "por su demostración de la existencia de nuevos elementos radioactivos producidos por irradiación con neutrones y por su descubrimiento relacionado con las reacciones nucleares producidas por neutrones lentos". En realidad, no preparó elementos con Z> 92. Un mes después de recibir su Premio Nobel, Hahn y Strassmann publicaron un trabajo demostrando que la irradiación de uranio con neutrones daba Bario como único producto. Meintner y Frish utilizaron el modelo de Bohr de la gota líquida del núcleo para interpretar los resultados de Hahn y Strassmann como la fisión

de dos núcleos de uranio para producir dos núcleos más livianos. El 2 de diciembre de 1942, en una cancha de squash de la Universidad de Chicago, el hombre produce en una pila de uranio la primera reacción auto sostenida de fisión nuclear en cadena; construida bajo la dirección de este físico. El éxito de este experimento fue transmitido en una conversación telefónica con estas palabras: "El navegante italiano acaba de aterrizar en el Nuevo Mundo".

Como pista, diremos que los elementos reciben el nombre de los físicos en (a) y (c).

**19.73** ¿Verdadero o falso? (*a*) En este capítulo, *e* significa la carga de un electrón. (*b*) La función de onda exacta para el estado fundamental del átomo de helio es un producto de funciones de onda para cada electrón. (*c*) La función de onda de cualquier sistema de fermiones debe ser antisimétrico con respecto al intercambio de todas las coordenadas de dos partículas. (*d*) El número cuántico de espín *s* de un electrón adopta los posibles valores $\pm 1/2$. (*e*) La forma de un orbital $2p_z$ corresponde a dos esferas tangentes. (*f*) Todos los estados pertenecientes a la misma configuración electrónica de un átomo deben tener la misma energía. (*g*) Cada solución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es un posible estado estacionario. (*h*) La función de onda del estado fundamental de un átomo de litio no puede expresarse como un factor espacial por un factor de espín. (*i*) Cualquier combinación lineal de dos soluciones de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es una solución de esta ecuación.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** F; esto es cierto solamente en el caso de fermiones *idénticos*. **(d)** F. **(e)** F. **(f)** F. **(g)** F; Únicamente las soluciones "aceptables" (con buen comportamiento) son posibles estados estacionarios. **(h)** V. **(i)** F; esto es cierto sólo cuando los estados tienen la misma energía.

# ESTRUCTURA ELECTRÓNICA MOLECULAR

# 20

## Sección 20.1 Enlaces químicos

**20.1** Estime las longitudes de enlace en (*a*) $CH_3OH$; (*b*) HCN.

La Tabla de radios de enlace de la Sección 20.1 da las siguientes estimaciones:

**(a)** 0,30 Å + 0,77 Å = 1,07 Å para CH, 0,77 Å + 0,66 Å = 1,43 Å para CO, y 0,66 Å + 0,30 Å = 0,96 Å para OH.

**(b)** 0,30 Å + 0,77 Å = 1,07 Å para HC y 0,60 Å + 0,55 Å = 1,15 Å para CN.

**20.2** Explique por qué la longitud de enlace observada boro-flúor en el $BF_3$ es sustancialmente menor que la suma de los radios de enlace simple del F y del B.

Cada enlace BF tiene un cierto carácter de enlace doble, como se muestra en la estructura de Lewis



y sus otras dos formas resonantes.

**20.3** Prediga la geometría de (*a*) $TeBr_2$; (*b*) $HgCl_2$; (*c*) $SnCl_2$; (*d*) $XeF_2$ ; (*e*) $ClO_2^-$.

**(a)** La fórmula de puntos de Lewis para el $TeBr_2$ tiene cuatro pares de electrones alrededor de Te y dos pares solitarios alrededor de Te. La geometría presenta un ángulo de enlace de algo menos de 109½°.

**(b)** Hg tiene configuración electrónica $\cdots 5d^{10}6s^2$ y dos electrones de valencia. Por lo tanto Hg tiene dos pares de valencia en la estructura de Lewis, y $HgCl_2$ es lineal.

**(c)** Con 3 pares alrededor de Sn, $SnCl_2$ presenta un ángulo un poco menor de 120°.

**(d)** Con 5 pares alrededor de Xe, $XeF_2$ es lineal.

**(e)** La fórmula de puntos tiene cuatro pares alrededor de Cl, así que el ion se enlaza con un ángulo de algo menos de 109½°.

**20.4** Prediga la geometría de (*a*) $BrF_3$; (*b*) $GaI_3$; (*c*) $H_3O^+$; (*d*) $PCl_3$.

**(a)** Con 5 pares alrededor de Br, $BrF_3$ tiene forma de T (Figura 20.2b).

**(b)** Tres pares alrededor de Ga. Plana triangular.

**(c)** 4 pares alrededor de O. Pirámide triangular con ángulos un poco menores de 109½°.

**(d)** Cuatro pares alrededor de P. Pirámide triangular con ángulos un poco menores de 109½°.

**20.5** Prediga la geometría de (*a*) $SnH_4$; (*b*) $SeF_4$; (*c*) $XeF_4$; (*d*) $BH_4^-$; (*e*) $BrF_4^-$.

**(a)** 4 pares alrededor de Sn. Tetraédrica.

**(b)** 5 pares alrededor de Se. Forma oscilante.

**(c)** 6 pares alrededor de Xe. Plana cuadrada.

**(d)** 4 pares alrededor de B. Tetraédrica.

**(e)** 6 pares alrededor de Br. Plana cuadrada.

**20.6** Prediga la geometría de (*a*) $AsCl_5$ (*b*) $BrF_5$; (*c*) $SnCl_6^{2-}$

**(a)** 5 pares alrededor de As. Bipiramidal triangular.

**(b)** 6 pares alrededor de Br. Pirámide de base cuadrada.

**(c)** 6 pares alrededor de Sn. Octaédrica.

**20.7** Prediga la geometría de (*a*) $O_3$; (*b*) $NO_3^-$; (*c*) $SO_3$;(*d*) $SO_2$; (*e*) $SO_2Cl_2$; (*f*) $SOCl_2$; (*g*) $IO_3^-$; (*h*) $SOF_4$; (*i*) $XeO_3$; (*j*) $XeOF_4$.

Cada enlace múltiple se contabiliza como un par.

**(a)** "3" pares alrededor de O. Angulada, acodada con un ángulo cercano a 120°.

**(b)** "3" pares alrededor de N. Plana triangular.

**(c)** "3" pares alrededor de S. Plana triangular.

**(d)** "3" pares alrededor de S. Acodada. Angulo cercano a 120°.

**(e)** "4" pares alrededor de S. Aproximadamente tetraédrica.

**(f)** "4" pares alrededor de S. Piramidal con ángulos cercanos a 109½°.

**(g)** "4" pares alrededor de I. Piramidal con ángulos cercanos a 109½°.

**(h)** "5" pares alrededor de S. Bipiramidal triangular.

**(i)** "4" pares alrededor de Xe. Piramidal triangular con ángulos cercanos a 109½°.

**(j)** "6" pares alrededor de Xe. Pirámide de base cuadrada.

**20.8** Estime el ángulo de enlace para: (*a*) $CH_3CN$; (*b*) $CH_2{=}CHCH_3$; (*c*) $CH_3NH_2$; (*d*) $CH_3OH$; (*e*) FOOF.

**(a)** Hay cuatro pares de electrones alrededor del carbono del grupo metilo, así que los ángulos de enlace de HCH y HCC serán de aproximadamente 109½°. (Como los cuatro grupos enlazados al carbono del metilo no son todos iguales, no podemos esperar que los ángulos alrededor de este C sean exactamente de 109½°). Hay "2" pares alrededor del carbono CN, así que el ángulo del CCN será de 180°.

**(b)** Hay "3" pares alrededor del carbono del $CH_2$ y los ángulos de enlace para este carbono serán aproximadamente de 120°. Debido a las mayores repulsiones ejercidas por los electrones del doble enlace, el ángulo de HCH será un poco menor de 120° y los ángulos de HCC un poco mayores que 120°. Los ángulos de enlace para el carbono del CH serán aproximadamente de 120°. Los ángulos para el carbono del $CH_3$ estarán cercanos a los 109½°.

**(c)** Los ángulos del HCH y del HCN para el carbono del grupo metil son de aproximadamente 109½°; hay 4 pares alrededor del N, y los ángulos de HNC son un poco menores que 109½°.

**(d)** Aproximadamente 109½° para los ángulos de HCH y HCO. Algo menos de 109½° para el ángulo de HOC.

**(e)** Un poco menos de 109½° para cada ángulo de FOO.

**20.9** ¿Tiene el $O_3$ momento dipolar? Explique su respuesta.

La estructura de puntos de Lewis es $:\ddot{O}-\ddot{O}=\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}=\ddot{O}-\ddot{O}:$.
El ángulo de enlace es aproximadamente de 120°. El par solitario del el átomo central hace que el momento dipolar sea distinto de cero.

**20.10** Utilice las energías medias de enlace para estimar $\Delta H^\circ_{298}$ para las siguientes reacciones en fase gaseosa: (*a*) $C_2H_2 + 2H_2 \rightarrow C_2H_6$ (*b*) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$. Compárense con los valores verdaderos encontrados a partir de los datos del Apéndice.

**(a)** $\Delta H^\circ_{298} \approx \Delta H^\circ_{298,\text{re}} - \Delta H^\circ_{298,\text{pr}}$ = [2(415) + 812 + 2(436)] kJ/mol − [344 + 6(415)] kJ/mol = −320 kJ/mol. El valor real es [−84.68 − 226.73 − 2(0)] kJ/mol = −311.4 kJ/mol.

**(b)** $\Delta H^\circ_{298} \approx$ [946 + 3(436) − 2(3)391] kJ/mol = −92 kJ/mol.
En realidad, $\Delta H^\circ_{298}$ = 2(−46.1) kJ/mol = −92.2 kJ/mol.

**20.11** Los momentos dipolares del $CH_3F$ y del $CH_3I$ son 1.85 y 1.62 D, respectivamente. Utilice el momento de enlace H–C tabulado en la Sección 20.1 para estimar los momentos de enlace C–F y C–I.

Suponemos ángulos tetraédricos. Como se señala en la Sección 20.1, la suma vectorial de los tres momentos dipolares de los CH, da el momento del grupo $CH_3$, que es igual al momento de un enlace CH. El momento dipolar $H_3CF$ es, por lo tanto, la suma de los momentos $\overset{+}{H}-\overset{-}{C}$ y $\overset{+}{C}-\overset{-}{F}$.
Tenemos 1.85 D = 0.4 D + $\mu_{CF}$ y $\mu_{CF}$ = 1.4$_5$ D.
Asimismo, 1.62 D = 0.4 D + $\mu_{Cl}$ y $\mu_{Cl}$ = 1.2 D.

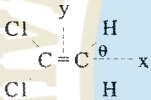
**20.12** Utilice los momentos de enlace para estimar los momentos dipolares de (*a*) $CH_3Cl$; (*b*) $CH_3CCl_3$; (*c*) $CHCl_3$ (*d*) $Cl_2C{=}CH_2$. Suponga ángulos tetraédricos en los carbonos con enlace sencillo y ángulos de 120° en carbonos con doble enlace. Compárelos con los valores experimentales que son (*a*) 1,87 D; (*b*) 1,78 D; (*c*) 1,01 D; (*d*) 1,34 D.

**(a)** El momento neto del grupo $CH_3$ es igual al momento de CH y el momento dipolar es la suma de los momentos $\overset{+}{H}-\overset{-}{C}$ y $\overset{+}{C}-\overset{-}{Cl}$.
Así que $\mu \approx 0{,}4$ D + 1,5 D = 1,9 D.

**(b)** $\mu \approx 0{,}4$ D + 1,5 D = 1,9 D.

**(c)** $\mu \approx 0{,}4$ D + 1,5 D = 1,9 D. (Aquí, la concordancia con el experimento no es buena).

**(d)**



$\mu_x \approx 2\mu_{CCl}\cos\theta + 2\mu_{CH}\cos\theta = 2(1{,}5\text{ D})\cos 60° + 2(0{,}4\text{ D})\cos 60° =$ 1,9 D. $\mu_y = 0$. Por lo tanto, $\mu \approx 1{,}9$ D.

**20.13** ¿Cuál sería el momento de enlace de C≡N si se supone que el momento H–C es 0,4 pero con la polaridad $H^- - C^+$?

Los momentos enumerados en la Sección 20.1 dan el momento $H_3CCN$ como la suma de los momentos de enlace $\overset{+}{H}-\overset{-}{C}$ y $\overset{+}{C}\equiv\overset{-}{N}$, a saber, como $\mu$ = 0,4 D + 3,5 D = 3,9 D. Si ahora suponemos la polaridad $\overset{-}{H}-\overset{+}{C}$, entonces el momento $H_3C$ es directamente opuesto al momento CN, y tendríamos 3,9 D = –0,4 D + $\mu_{C\equiv N}$ y $\mu_{C\equiv N}$ = 4,3 D (en lugar de 3,5 D).

**20.14** Use la Tabla 20.1 para calcular las diferencias de electronegatividad de Pauling para el siguiente par de elementos: (*a*) C, H; (*b*) C, O; (*c*) C, Cl. Compare con las diferencias de electronegatividad obtenidas a partir de los valores de Pauling de la Tabla 20.2. Las discrepancias se deben al uso de distintas energías medias de enlace de las tabuladas en la Tabla 20.1.

**(a)** $\Delta_{CH}$/(kJ/mol) = 415 – $\frac{1}{2}$ (344 + 436) = 25. $|x_C - x_H| = 0{,}102(25)^{1/2} = 0{,}5$ (frente a 0,3 de la Tabla 20.2).

**(b)** $\Delta_{CO}$/(kJ/mol) = 350 – $\frac{1}{2}$ (344 + 143) = 106 $\frac{1}{2}$. $|x_C - x_O| = 0{,}102(106)^{1/2} = 1{,}0_5$ (frente a 0,9 de la Tabla 20.2).

**(c)** $\Delta_{CCl}$/(kJ/mol) = 328 – $\frac{1}{2}$ (344 + 243) = 34 $\frac{1}{2}$. $|x_C - x_{Cl}| = 0{,}102(34\frac{1}{2})^{1/2} = 0{,}6$ (frente a 0,7 de la Tabla 20.2).

**20.15** Calcule las electronegatividades en la escala Allen de (*a*) H; (*b*) Li; (*c*) Be; (*d*) Na.

**(a)** Para H, sólo hay un electrón de valencia y $\langle E_{i,\text{val}} \rangle = 13{,}6$ eV (Sección 19.3), así que $x_H = 0{,}169(13{,}6) = 2{,}30$.

**(b)** Li tiene un electrón de valencia cuya energía de ionización viene dada en la tabla de la Sección 19,8 como 5,4 eV, así que $x_{Li} = 0{,}169(5{,}4) = 0{,}91$.

**(c)** Be tiene configuración electrónica $1s^2 2s^2$ y cada electrón $2s$ tiene una energía de ionización de 9,3 eV (Sección 19.8), así que $x_{Be} = 0{,}169(9{,}3) = 1{,}5_7$.

**(d)** $x_{Na} = 0{,}169(5{,}1) = 0{,}86$.

**20.16** Algunos valores de $\alpha/(4\pi\varepsilon_0 \text{Å}^3)$ son: 0,667 para el H, $24._3$ para el Li, $5{,}6_0$ para el Be, $3{,}0_3$ para el B, $1{,}7_6$ para el C, $1{,}1_0$ para el N, $0{,}80_2$ para el O, y 0,55, para el F. Calcule las electronegatividades de estos elementos en la escala de Nagle.

$x_H = 1{,}66(1/0{,}667)^{1/3} + 0{,}37 = 2{,}27$. $\quad x_{Li} = 1{,}66(1/24{,}3)^{1/3} + 0{,}37 = 0{,}94$.

$x_{Be} = 1{,}66(2/5{,}60)^{1/3} + 0{,}37 = 1{,}55$. $\quad x_B = 1{,}66(3/3{,}0_3)^{1/3} + 0{,}37 = 2{,}0_2$.

$x_C = 1{,}66(4/1{,}7_6)^{1/3} + 0{,}37 = 2{,}5_5$. $\quad$ N: $3{,}1_2$. O: $3{,}6_2$. F: $4{,}2_3$.

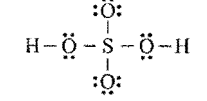
**20.17** (*a*) Si A, B y C son elementos cuyas electronegatividades satisfacen $x_A > x_B > x_C$, demuestre que si la escala de electronegatividades de Pauling es válida, entonces $\Delta_{AC}^{1/2} = \Delta_{AB}^{1/2} + \Delta_{BC}^{1/2}$. (*b*) Pruebe esta relación para C, N y O.

**(a)** $|x_A - x_B| + |x_B - x_C| = x_A - x_B + x_B - x_C = x_A - x_C = |x_A - x_C|$. Sustituyendo la Ecuación (20.3) en esta ecuación da $0{,}102[\Delta_{AB}/(\text{kJ/mol})]^{1/2} + 0{,}102[\Delta_{BC}/(\text{kJ/mol})]^{1/2} = 0{,}102[\Delta_{AC}/(\text{kJ/mol})]^{1/2}$, así que $\Delta_{AB}^{1/2} + \Delta_{BC}^{1/2} = \Delta_{AC}^{1/2}$.

**(b)** La Tabla 20.1 da $\Delta_{ON}/(\text{kJ/mol}) = 175 - \frac{1}{2}(143 + 159) = 24$; $\Delta_{NC}/(\text{kJ/mol}) = 292 - \frac{1}{2}(344 + 159) = 40{,}5$; $\Delta_{OC}/(\text{kJ/mol}) = 350 - \frac{1}{2}(143 + 344) = 106{,}5$. $\Delta_{ON}^{1/2} + \Delta_{NC}^{1/2} = 11._3\ (\text{kJ/mol})^{1/2}$; $\Delta_{OC}^{1/2} = 10._3\ (\text{kJ/mol})^{1/2}$. La relación del apartado (a) se cumple bastante bien.

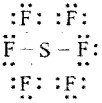
**20.18** (*a*) Escriba la fórmula de Lewis para el $H_2SO_4$ que tiene ocho electrones en torno a S. (*b*) ¿Cuál es la carga formal que da esta fórmula para el átomo de S? (*La carga formal* se encuentra dividiendo por igual los electrones de cada enlace entre los dos átomos enlazados). ¿Es razonable esta carga formal? (*c*) Escriba la fórmula de Lewis para el $SF_6$. (*d*) Escriba una fórmula para el $H_2SO_4$ que dé para el S una carga formal nula. (*e*) Explique por qué las longitudes de enlace observadas azufre-oxígeno en el $SO_4^{2-}$ de sulfatos metálicos son de 1,5 a 1,6 Å, mientras que la suma de los radios del S y O en enlace sencillo es 1,70 Å.

**(a)**

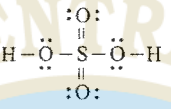


**(b)** En la fórmula de puntos de (a), S tiene ½(8) = 4 electrones de valencia, comparados con 6 electrones de valencia en un átomo de S libre. La carga formal alrededor de S es +2 para esta fórmula de puntos. Éste es un valor improbable para un elemento no metálico.

**(c)**

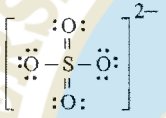


**(d)** La fórmula de puntos de $SF_6$ muestra que S puede compartir hasta 12 electrones de valencia. (Esto es debido a la presencia de orbitales de 3*d* en el S). Una fórmula de puntos para $H_2SO_4$ que da a S una carga formal nula es



Aquí S tiene ½(12) = 6 electrones de valencia, como en un átomo libre de S.

**(e)** Una fórmula de puntos para $SO_4^{2-}$ que da a S una carga formal nula es



Además, hay otras estructuras resonantes en las que se permutan los enlaces dobles y los sencillos. Cada enlace sulfuro-oxígeno es intermedio entre un enlace sencillo y un enlace doble.

**20.19** Dibuje la estructura de Lewis para el CO. ¿Cuál es la carga formal (Problema 20.18*b*) en el carbono?

:C≡O: El carbono tiene 2 + ½(6) = 5 electrones de valencia, comparado con 4 en el átomo de C libre. La carga formal sobre C es –1. (Esta carga formal se opone a la mayor electronegatividad del O y produce un momento dipolar con polaridad $\overset{-}{C}\overset{+}{O}$).

**20.20** Prediga el signo de $\Delta H°$ para cada una de las siguientes reacciones sin usar ningún dato termodinámico o de energía de enlace: (*a*) $H_2(g) + Cl_2(g) \rightarrow 2HCl(g)$; (*b*) $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightarrow CH_3Cl(g) + HCl(g)$.

**(a)** Debido a la diferencia de electronegatividad entre H y Cl, esperamos que la energía del enlace H – Cl sea mayor que el promedio de las energías de los enlaces H – H y Cl – Cl, de modo que $\Delta H°$ es negativa.

**(b)** $\Delta H° < 0$, por razones similares a las de la respuesta en (a).

## Sección 20.2 La aproximación de Born-Oppenheimer

**20.21** ¿Verdadero o falso? (*a*) En la ecuación electrónica de Schrödinger, $V_{AA}$ es una constante. (*b*) $V_{ee}$ está ausente en la ecuación electrónica de Schrödinger. (*c*) $\hat{K}_e$ está ausente en la ecuación electrónica de Schrödinger. (*d*) $\hat{K}_N$ está ausente en la ecuación electrónica de Schrödinger. (*e*) $\hat{K}_N$ está presente en la ecuación de Schrödinger para el movimiento nuclear.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** F. **(d)** V. **(e)** V.

**20.22** Escriba la forma explícita de cada uno de los operadores $\hat{K}_e$, $\hat{K}_N$, $\hat{V}_{NN}$, $\hat{V}_{Ne}$ y $\hat{V}_{ee}$ para la molécula de $H_2$. Utilice letras mayúsculas para el núcleo y números para los electrones. Utilice $r_{1A}$ para indicar la distancia entre el electrón 1 y el núcleo A.

$\hat{K}_e = -(\hbar^2/2m_e)\nabla_1^2 - (\hbar^2/2m_e)\nabla_2^2$; $\hat{K}_N = -(\hbar^2/2m_N)\nabla_A^2 - (\hbar^2/2m_B)\nabla_B^2$;
$\hat{V}_{NN} = Z_A Z_B e^2/4\pi\varepsilon_0 R_{AB}$; $\hat{V}_{Ne} = -Z_A e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{1A} - Z_B e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{1B} -$
$Z_A e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{2A} - Z_B e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{2B}$; $\hat{V}_{ee} = e^2/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$.

**20.23** (*a*) La molécula KF tiene $R_e$ = 2,17 Å. El potencial de ionización del K es 4,34 eV, y la afinidad electrónica del F es 3,40 eV. Utilice el modelo de iones esféricos que no solapan para estimar $D_e$ del KF. (El valor experimental es 5,18 eV). (*b*) Estime el momento dipolar del KF. (El valor experimental es 8,60 D). (*c*) Explique por qué el KCl tiene un momento dipolar mayor que el KF.

**(a)** $KF \xrightarrow{1} K^+ + F^- \xrightarrow{2} K + F$. Según el modelo, la energía necesaria para disociar KF a $K^+ + F^-$ es $\Delta E_1 \approx e^2/4\pi\varepsilon_0 R_e = (1{,}602 \times 10^{-19}\ C)^2/4\pi(8{,}854 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(2{,}17 \times 10^{-10}\ m) = 1{,}06_3 \times 10^{-18}\ J =$ 6,63 eV. El cambio de energía para el proceso 2 es $\Delta E_2 = -4{,}34$ eV + 3,40 eV = −0,94 eV. La $\Delta E$ neta es 6,63 eV − 0,94 eV = 5,69 eV.

**(b)** Según el modelo, $\mu \approx eR_e = (1{,}602 \times 10^{-19}\ C)(2{,}17 \times 10^{-10}\ m) = 3{,}48 \times 10^{-29}\ C\ m = 10{,}4$ D, donde se utilizó (20.2).

**(c)** Ambos compuestos son completamente iónicos con cargas de +1 y −1 en el catión y el anión. El mayor tamaño de $Cl^-$ en comparación con $F^-$ hace que $R_e$ sea mayor en KCl y confiere a KCl el momento dipolar más grande (que es aproximadamente $eR_e$).

**20.24** Para una molécula iónica como el NaCl, la energía electrónica $E_e(R)$ es igual a la energía potencial de la ley de Coulomb $-e^2/4\pi\varepsilon_0 R$ más un término que tiene en cuenta la repulsión del principio de Pauli debido al solapamiento de las densidades de probabilidad de los iones. Este término de repulsión puede ser estimado groseramente por la función $B/R^{12}$, donde $B$ es una constante positiva. (Véase la discusión del potencial de Lennard-Jones en la Sección 22.10). Así, $E \approx B/R^{12} - e^2/4\pi\varepsilon_0 R$ para una molécula iónica. (*a*) Utilice el hecho de que $E_e$ es un mínimo en $R = R_e$ para demostrar que $B = R_e^{11} e^2/48\pi\varepsilon_0$. (*b*) Utilice las expresiones anteriores para $E_e$ y el potencial de ionización, y la afinidad electrónica del Na y Cl para estimar $D_e$ para el NaCl ($R_e$ = 2,36 Å). (*c*) El valor experimental de $D_e$ del NaCl es 4,25 eV. ¿La función $B/R^{12}$ sobrestima o subestima la repulsión de Pauli? ¿Qué valor de $m$ está en acuerdo con el valor observado de $D_e$ si la repulsión de Pauli se toma como $A/R^m$ donde A y $m$ son constantes?

**(a)** En $R_e$, $\partial E_e/\partial R = 0 = -12B/R^{13} + e^2/4\pi\varepsilon_0 R^2$ y $B = e^2 R_e^{11}/12(4\pi\varepsilon_0)$.

**(b)** En equilibrio, la energía electrónica es $E_{e,eq} = B/R_e^{12} - e^2/4\pi\varepsilon_0 R_e = e^2 R_e^{11}/12(4\pi\varepsilon_0)R_e^{12} - e^2/4\pi\varepsilon_0 R_e = -11e^2/12(4\pi\varepsilon_0)R_e = -11(1{,}602 \times 10^{-19}\ C)^2/12(4\pi)(8{,}854 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(2{,}36 \times 10^{-10}\ m) = -8{,}96 \times 10^{-19}\ J = -5{,}59$ eV. Según el modelo, hacen falta 5,59 eV para disociar la molécula NaCl en $Na^+ + Cl^-$. $\Delta E$ para $Na^+ + Cl^- \rightarrow Na + Cl$ es −5,14 eV + 3,61 eV = −1,53 eV (donde los datos se tomaron del Ejemplo 20.1 del libro de texto). El modelo da $D_e$ de NaCl como 5,59 eV − 1,53 eV = 4,06 eV.

**(c)** La repulsión de Pauli hace disminuir $D_e$. Como 4,06 eV es menor que el $D_e$ real, la función $B/R^{12}$ sobreestima la repulsión de Pauli. Para $E_e = A/R^m - e^2/4\pi\varepsilon_0 R$, tenemos en $R_e$, $\partial E_e/\partial R = 0 =$

$-mA/R^{m+1} + e^2/4\pi\varepsilon_0 R^2$ y $A = e^2 R_e^{m-1}/4\pi\varepsilon_0 m$. Por eso $E_{e,eq} = A/R_e^m - e^2/4\pi\varepsilon_0 R_e =$
$e^2 R_e^{m-1}/4\pi\varepsilon_0 m R_e^m - e^2/4\pi\varepsilon_0 R_e = -(1 - 1/m)e^2/4\pi\varepsilon_0 R_e$.
Entonces 4,25 eV = $(1 - 1/m)e^2/4\pi\varepsilon_0 R_e$ – 5,14 eV + 3,61 eV.
Tenemos $e^2/4\pi\varepsilon_0 R_e = (1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{C})^2/4\pi(8{,}854 \times 10^{-12}\ \text{C}^2/\text{N-m}^2)(2{,}36 \times 10^{-10}\ \text{m}) =$
$9{,}77 \times 10^{-19}$ J = 6,10 eV, así que $1 - 1/m = 0{,}948$ y $m = 19$.

## Sección 20.3 La molécula ion de hidrógeno

**20.25** ¿Verdadero o falso? (*a*) No existe repulsión interelectrónica en la molécula de $H_2^+$. (*b*) La función de onda $N(1s_A+1s_B)$ es la función de onda exacta para el estado fundamental de $H_2^+$. (*c*) El estado fundamental del $H_2^+$ es enlazante y el primer estado electrónico excitado es no enlazante. (*d*) El plano perpendicular a la mitad del eje molecular entre los núcleos del $H_2^+$ es un nodo para el primer estado excitado.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** V.

**20.26** En una dimensión, una función par satisface $f(-x) = f(x)$ y una impar satisface $f(-x) = -f(x)$. Determine, si cada una de las siguientes funciones es par, impar o sin paridad. (*a*) $3x^2 + 4$; (*b*) $2x^2 + 2x$; (*c*) $x$; (*d*) la función de onda para el oscilador armónico en $v = 0$; (*e*) la función de onda para el oscilador armónico en $v = 1$.

**(a)** Par; **(b)** Sin paridad; **(c)** impar; **(d)** par; **(e)** impar.

**20.27** Para el estado electrónico fundamental de $H_2^+$ con los núcleos separados a la distancia de equilibrio, utilizando la función de onda aproximada en (20.15) calcule la probabilidad de encontrar al electrón en una caja de volumen $10^{-6}$ Å$^3$, si la misma está localizada en (*a*) uno de los núcleos; (*b*) el punto medio del eje internuclear; (*c*) el eje internuclear a un tercio de la distancia del núcleo A respecto al B. Utilice la Tabla 20.3 y la ecuación $S = e^{-R/a_0}(1 + R/a_0 + R^2/3a_0^2)$ [*Levine*(2000), sec. 13.5].

El tamaño de la caja es lo bastante pequeño como para poder ser considerado "infinitesimal".
La probabilidad es $|\psi|^2\, dV \approx (2 + 2S)^{-1}(1s_A + 1s_B)^2(10^{-6}\ \text{Å}^3)$, donde $S = e^{-R/a_0}(1 + R/a_0 + R^2/3a_0^2)$.
A la distancia de equilibrio de $R = 1{,}06$ Å $= 2{,}00a_0$, encontramos $S = e^{-2}(1 + 2 + 4/3) =$
0,586 y $(2 + 2S)^{-1} = 0{,}315$.

**(a)** En el núcleo A, $r_A = 0$ y $r_B = R = 2{,}00a_0$, así que $1s_A = \pi^{-1/2}(1/a_0)^{3/2}e^0 = 1{,}466$ Å$^{-3/2}$ y
$1s_B = \pi^{-1/2}(1/a_0)^{3/2}e^{-2.00} = 0{,}198$ Å$^{-3/2}$.
Entonces $|\psi|^2\, dV \approx 0{,}315(1{,}466 + 0{,}198)^2$ Å$^{-3}(10^{-6}$ Å$^3) = 8{,}7 \times 10^{-7}$.

**(b)** En el punto medio del eje internuclear, $r_A = r_B = R/2 = 1{,}00a_0$, $1s_A = 1s_B = \pi^{-1/2}(1/a_0)^{3/2}e^{-1.00} =$
$0{,}539$ Å$^{-3/2}$ y $|\psi|^2\, dV \approx 0{,}315(0{,}539 + 0{,}539)^2(10^{-6}) = 3{,}7 \times 10^{-7}$.

**(c)** $r_A = R/3 = 2a_0/3$, $r_B = 2R/3 = 4a_0/3$, $1s_A = 0{,}753$ Å$^{-3/2}$,
$1s_B = 0{,}386$ Å$^{-3/2}$, $|\psi|^2\, dV = 4{,}1 \times 10^{-7}$.

## Sección 20.4 Método simple de OM para moléculas diatómicas

**20.28** Escriba la función de onda OM para el estado electrónico fundamental (repulsivo) del $He_2$.

La configuración electrónica OM es $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2$. Para conseguir la antisimetría, utilizamos un determinante de Slater. Igual las Ecuaciones (19.51), (20.20) y a la función de onda para el Be del Problema 19.51, escribimos donde $N$ es una constante de normalización

$$N\begin{vmatrix} \sigma_g 1s(1)\alpha(1) & \sigma_g 1s(1)\beta(1) & \sigma_u^* 1s(1)\alpha(1) & \sigma_u^* 1s(1)\beta(1) \\ \sigma_g 1s(2)\alpha(2) & \sigma_g 1s(2)\beta(2) & \sigma_u^* 1s(2)\alpha(2) & \sigma_u^* 1s(2)\beta(2) \\ \sigma_g 1s(3)\alpha(3) & \sigma_g 1s(3)\beta(3) & \sigma_u^* 1s(3)\alpha(3) & \sigma_u^* 1s(3)\beta(3) \\ \sigma_g 1s(4)\alpha(4) & \sigma_g 1s(4)\beta(4) & \sigma_u^* 1s(4)\alpha(4) & \sigma_u^* 1s(4)\beta(4) \end{vmatrix}$$

**20.29** Dé las configuraciones electrónicas OM del estado fundamental de las siguientes especies: (*a*) $He_2^+$; (*b*) $Li_2$; (*c*) $Be_2$; (*d*) $C_2$; (*e*) $N_2$; (*f*) $F_2$. ¿Cuál de ellas es paramagnética?

Utilizamos los OMs diatómicos homonucleares de la Figura 20.14.

**(a)** $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)$.

**(b)** $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2$.

**(c)** $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2$.

**(d)** $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4$.

**(e)** $(\sigma_g 1s)^2(\sigma_u^* 1s)^2(\sigma_g 2s)^2(\sigma_u^* 2s)^2(\pi_u 2p)^4(\sigma_g 2p)^2$.

$He_2^+$ tiene un electrón desapareado y por lo tanto es paramagnético. Los demás tienen las subcapas llenas y no son paramagnéticos.

**(f)** El del apartado (*e*) añadiendo $(\pi_g^* 2p)^4$.

**20.30** Señale el orden de enlace de cada una de las moléculas del Problema 20.29.

**(a)** $(2 - 1)/2 = \frac{1}{2}$. **(b)** $(4 - 2)/2 = 1$. **(c)** $(4 - 4)/2 = 0$. **(d)** $(8 - 4)/2 = 2$.

**(e)** $(10 - 4)/2 = 3$ (de acuerdo con la fórmula de puntos :N≡N:). **(f)** 1.

**20.31** Utilice las configuraciones electrónicas OM para predecir qué molécula en cada uno de los siguientes grupos tiene la mayor $D_e$: (*a*) $N_2$ ó $N_2^+$; (*b*) $O_2$, $O_2^-$ ó $O_2^+$.

**(a)** La configuración de OM de $N_2$ se da en el Problema 20.29e. El más alto OM ocupado es un enlazante, así que $N_2^+$ tiene un electrón enlazante menos que $N_2$. Por lo tanto, $N_2$ tiene la $D_e$ mayor.

**(b)** La configuración de OM de $O_2$ se muestra en la Figura 20.17. La capa más alta ocupada $\pi_g^* 2p$, está medio llena y es antienlazante. Por lo tanto, $O_2^+$ tiene un electrón antienlazante menos que $O_2$ y tiene dos electrones antienlazantes menos que $O_2^-$, así que $O_2^+$ tiene la $D_e$ mayor.

**20.32** Sea $\psi$ una función propia de $\hat{H}$: esto es, sea $\hat{H}\psi = E\psi$. Demuestre que $(\hat{H} + c)\psi = (E + c)\psi$, donde $c$ es cualquier constante. Por consiguiente, $\psi$ es una función propia de $\hat{H} + c$ con valor propio $E + c$.

$(\hat{H} + c)\psi = \hat{H}\psi + c\psi = E\psi + c\psi = (E + c)\psi$, donde se utilizó la definición de la suma de los operadores.

**20.33** Para cada una de las especies NCl, $NCl^+$ y $NCl^-$, utilice el método de OM para (*a*) escribir la configuración del electrón de valencia; (*b*) encontrar el orden de enlace; (*c*) decidir si la especie es paramagnética.

**(a)** Introducimos los electrones de valencia en los OMs de la Figura 20.21, donde $n = 2$ y $n' = 2$. NCl tiene $5 + 7 = 12$ electrones de valencia y tiene la siguiente configuración de electrones de valencia $(\sigma s)^2(\sigma^* s)^2(\pi p)^4(\sigma p)^2(\pi^* p)^2$. $NCl^+$ y $NCl^-$ tienen 11 y 13 electrones, respectivamente, y las configuraciones $(\sigma s)^2(\sigma^* s)^2(\pi p)^4(\sigma p)^1(\pi^* p)^0$ y $(\sigma s)^2(\sigma^* s)^2(\pi p)^4(\sigma p)^2(\pi^* p)^1$, respectivamente.

**(b)** $(8 - 4)/2 = 2$ para NCl (que es similar a $O_2$); $(8 - 3)/2 = 2.5$ para $NCl^+$; $(8 - 5)/2 = 1.5$ para $NCl^-$.

**(c)** Cada una de estas especies tiene una sub-capa $\pi^*$ parcialmente llena, así que cada una tiene $S \neq 0$ y cada una es paramagnética.

## Sección 20.5 Funciones de onda SCF y de Hartree-Fock

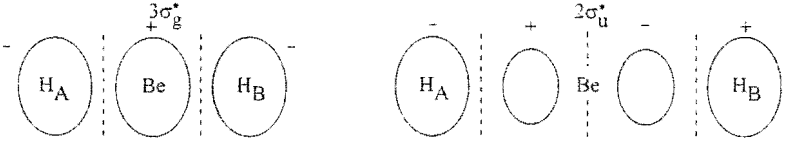
**20.34** (*a*) Para el CO, enumere todos los OA que entran en la base mínima para el cálculo por OM. (*b*) El eje internuclear es el eje $z$, ¿cuál de los OA en (*a*) pueden contribuir a los OM $\sigma$? ¿Cuáles a los OM $\pi$?

**(a)** C1*s*, C2*s*, $C2p_x$, $C2p_y$, $C2p_z$, O1*s*, O2*s*, $O2p_x$, $O2p_y$, $O2p_z$.

**(b)** C1*s*, C2*s*, $C2p_z$, O1*s*, O2*s*, $O2p_z$ contribuyen a los OM $\sigma$. $C2p_x$, $C2p_y$, $O2p_x$, $O2p_y$ contribuyen a los OM $\pi$.

## Sección 20.6 Tratamiento OM de moléculas poliatómicas

**20.35** Represente los dos OM antienlazantes (20.31) del $BeH_2$.



**20.36** Para la molécula lineal $BeH_2$ con el eje $z$ considerado como el eje molecular, clasifique cada uno de los siguientes OA como $g$ ó $u$ y como σ, π ó δ: (*a*) Be3$d_{z^2}$; (*b*) Be3$d_{x^2-y^2}$; (*c*) Be3$d_{xy}$; (*d*) Be3$d_{xz}$.

**(a)** $g$, σ; **(b)** $g$, δ; **(c)** $g$, δ; **(d)** $g$, π.

**20.37** Sea el eje $z$ la línea entre el átomo A y el átomo B de una molécula poliatómica. Para cada uno de los siguientes orbitales atómicos del átomo A, establecer si contribuirán a un OM σ, π o δ localizado en la molécula: (*a*) $s$; (*b*) $p_x$; (*c*) $p_y$; (*d*) $p_z$; (*e*) $d_{z^2}$; (*f*) $d_{x^2-y^2}$; (*g*) $d_{xy}$; (*h*) $d_{xz}$; (*i*) $d_{yz}$.

**(a)** σ, porque no tiene planos nodales que contengan el eje internuclear ($z$).

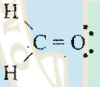
**(b)** π, porque tiene un plano nodal que contiene el eje internuclear. **(c)** π. **(d)** σ.

**(e)** σ (ver Figura 19.6.) **(f)** δ, porque tiene dos planos nodales que contienen el eje internuclear.

**(g)** δ. **(h)** π. **(i)** π.

**20.38** (*a*) Para el $H_2CO$, enumere todos los OA que entran en la base mínima para el cálculo por OM. (*b*) Utilice estos OA para formar OM localizados para el $H_2CO$. Para cada OM localizado, establezca qué OA tendrán la contribución principal en él, establezca si es de capa interior, par solitario o enlazante, y si el OM es σ o π. Tome el eje $z$ a lo largo del enlace CO y el eje x perpendicular a la molécula. Utilice la descripción σ -π del doble enlace.

**(a)** $H_A$1s, $H_B$1s, C1s, C2s, C2$p_x$, C2$p_y$, C2$p_z$, O1$s$, O2$s$, O2$p_x$, O2$p_y$, O2$p_z$.

**(b)** La fórmula de puntos  sugiere la siguiente descripción de los OM ocupados localizados. Utilizamos OA híbridos $sp^2$ de C para formar los enlaces CH y el enlace σ del doble enlace. Estos híbridos $sp^2$ están formados a partir de C2s y los orbitales C2$p_x$ y C2$p_z$ del mismo plano. El OM σ enlazante entre $H_A$ y C es una combinación lineal de $H_A$1s, C2$s$, C2$p_y$ y C2$p_z$. El OM σ enlazante entre $H_B$ y C es una combinación lineal de $H_B$1s, C2s, C2$p_y$, y C2$p_z$. Como hicimos con el carbono, formamos híbridos $sp^2$ de oxígeno en el plano, utilizando O2s, O2$p_y$, y O2$p_z$; estos híbridos tienden a formar el enlace σ del doble enlace y los OA de pares solitarios del oxígeno. Al solaparse C2$p_x$ y O2$p_x$ se forma el enlace π del doble enlace CO. El enlace σ del doble enlace CO se forma por solapamiento de los híbridos $sp^2$ de C y el de O a lo largo del eje $z$ (CO); Los OA C2$p_y$ y O2$p_y$ no contribuyen a estos híbridos $sp^2$ — Los OA C2$p_y$ y O2$p_y$, tienen cada uno un plano nodal que contiene al eje $z$ y no pueden contribuir al OM σ de CO. Por lo tanto el OM localizado σ enlazante de CO es una combinación lineal de C2$s$, C2$p_z$, O2$s$, y O2$p_z$. Los OM de pares solitarios localizados sobre O se forman a partir de los OA O2$s$, O2$p_y$, y O2$p_z$. Hay un OM localizado de capa interna en C que es básicamente idéntico al OA C1$s$ y un OM localizado de capa interna en O que es idéntico a O1$s$.

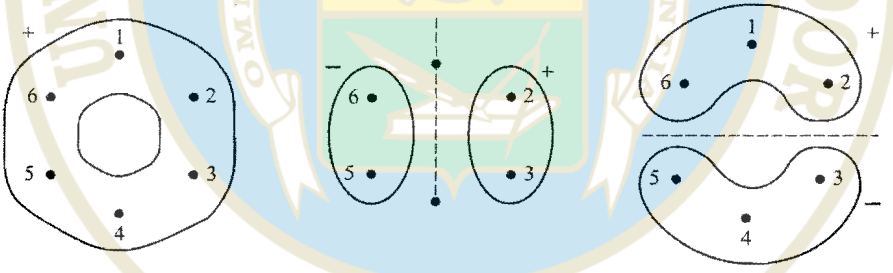
**20.39** (*a*) Utilice los datos de energía media de enlace para el C($g$) y el H($g$) del Apéndice para estimar $\Delta_f H°_{298}$ del $C_6H_6(g)$, suponiendo que el benceno contiene tres enlaces sencillos carbono-carbono y tres dobles enlaces carbono-carbono. Compare el resultado con el valor experimental. (*b*) Repita (*a*) para el ciclohexeno($g$) (un doble enlace).

**(a)** $3H_2(g) + 6C(\text{grafito}) \xrightarrow{a} 6H(g) + 6C(g) \xrightarrow{b} C_6H_6(g)$. Los datos del Apéndice dan $\Delta H^\circ_{a,298} = [6(217{,}96) + 6(716{,}68) - 3(0) - 6(0)]$ kJ/mol = 5607,8 kJ/mol. Al observar que $C_6H_6$ contiene tres enlaces sencillos de CC y tres enlaces dobles de CC, utilizamos las energías de enlace de la Tabla 20.1 para obtener $\Delta H^\circ_{b,298} \approx -[6(415) + 3(344) + 3(615)]$ kJ/mol = –5367 kJ/mol. Entonces $\Delta_f H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{a,298} + \Delta H^\circ_{b,298} \approx 241$ kJ/mol. El Apéndice da un valor experimental de 83 kJ/mol, así que el benceno es mucho más estable de lo que lo sería si estuviese compuesto de enlaces aislados sencillos y dobles.

**(b)** $5H_2(g) + 6C(\text{grafito}) \xrightarrow{a} 10H(g) + 6C(g) \xrightarrow{b} C_6H_{10}(g)$. Los datos del Apéndice dan $\Delta H^\circ_{a,298} = [10(217{,}96) + 6(716{,}68) - 5(0) - 6(0)]$ kJ/mol = 6479,7 kJ/mol. La tabla de energía de enlaces da $\Delta H^\circ_{b,298} \approx -[10(415) + 5(344) + 615]$ kJ/mol = –6485 kJ/mol. Entonces $\Delta_f H^\circ_{298} = \Delta H^\circ_{a,298} + \Delta H^\circ_{b,298} \approx -5{,}3$ kJ/mol. El Apéndice da un valor experimental de –5,4 kJ/mol.

**20.40** Sean $p_1$ ..., $p_6$ los OA $2p_z$ de los carbonos del benceno. La forma sin normalizar de los OM π ocupados del benceno son $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6$, $p_2 + p_3 - p_5 - p_6$ y $2p_1 + p_2 - p_3 - 2p_4 - p_5 + p_6$ (*a*) Represente estos OM. (*b*) ¿Cuál de los tres tiene la energía más baja?

**(a)** Las siguientes representaciones muestran una visión desde la parte superior del plano molecular. Las líneas discontinuas indican planos nodales perpendiculares al plano molecular. El plano molecular es un plano nodal para cada OM. Los lóbulos situados bajo el plano molecular tienen símbolos contrarios a los lóbulos correspondientes a la parte situada por encima del plano.




**(b)** El OM $p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + p_5 + p_6$ es el que tiene menos nodos y acumula la mayor densidad de probabilidad electrónica entre los núcleos; este OM es el que tiene la energía más baja.

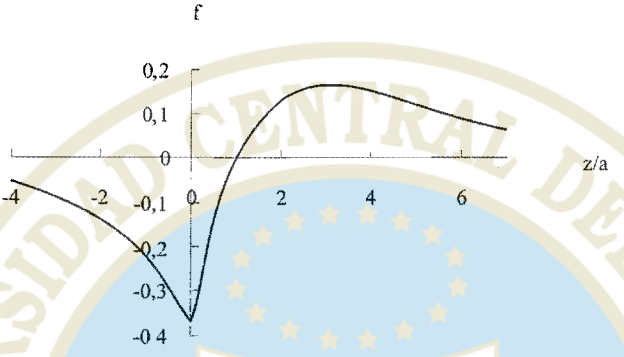
**20.41** Dibuje el valor del orbital híbrido $2s + 2p_z$ de (20.35) a lo largo del eje $z$ en función de $z/a$. Considere la carga nuclear como 1. Tenga en cuenta que la parte externa del orbital 2*s* en (20.35) se supone positiva (como en la Figura 20.27). Este convenio es opuesto al de la Tabla 19.1. Así, multiplique el orbital 2*s* de la Tabla 19.1 por –1 antes de sumarlo al $2p_z$.

Sea $f \equiv (2s + 2p_z)/\sqrt{2}$. A lo largo del eje $z$ tenemos $x = 0$, $y = 0$, $r = (x^2 + y^2 + z^2)^{1/2} = (z^2)^{1/2} = |z|$ y $f = 2^{-1/2}(1/4)(2\pi)^{-1/2} \times [a^{-3/2}(|z|/a - 2)e^{-|z|/2a} + a^{-5/2}ze^{-|z|/2a}] = (1/8\pi^{1/2}a^{3/2})e^{-|w|/2}(w + |w| - 2)$,
donde $w \equiv z/a$. Tenemos $1/8\pi^{1/2}a^{3/2} = 0{,}83$ Å$^{-3/2}$ y encontramos

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| *f* | –0,050 | –0,082 | –0,135 | –0,222 | –0,366 | –0,143 | 0 |
| *z/a* | –4 | –3 | –2 | –1 | 0 | 0,5 | 1 |

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $f$ | 0,086 | 0,135 | 0,163 | 0,149 | 0,120 | 0,091 | 0,066 |
| $z/a$ | 1,5 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |

El gráfico muestra un profundo pico negativo en $z/a = 0$ y una amplia región positiva para $z/a > 1$.




## Sección 20.8 Cálculo de propiedades moleculares

**20.42** ¿Verdadero o falso? (*a*) $D_e$ es siempre mayor que $D_0$. (*b*) La densidad de probabilidad electrónica molecular es observable experimentalmente. (*c*) La función de onda molecular es observable experimentalmente.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F.

**20.43** Para cada una de las siguientes moléculas, indique si especificando la distancia de todos los enlaces y todos los ángulos de enlace, la geometría molecular queda completamente especificada. (*a*) $H_2O$; (*b*) $H_2O_2$; (*c*) $NH_3$; (*d*) $ClCH_2CH_2Cl$; (*e*) $CH_2{=}CH_2$.

**(a)** Sí.

**(b)** No, ya que también ha de especificarse el ángulo diedro HOOH. Cambiando este ángulo diedro sin cambiar ni las distancias de enlace ni los ángulos, cambia la estructura.

**(c)** Sí. Imagine que añadimos los átomos H de uno en uno. Cuando se añade $H_1$ a N, la distancia de enlace $NH_1$ especifica la estructura. Cuando añadimos $H_2$, la estructura está totalmente especificada por las dos distancias de enlace y el ángulo HNH (como ocurre para $H_2O$). Cuando se añade el tercer H, los valores de la distancia del enlace N-$H_3$, el ángulo de enlace $H_1NH_3$ y el ángulo de enlace $H_2NH_3$ dan tres condiciones que determinan las tres coordenadas espaciales del átomo $H_3$.

**(d)** No. Debe especificarse el ángulo diedro ClCCCl.

**(e)** No. Rotando un grupo $CH_2$ con respecto al otro se generan diferentes estructuras, pero no cambian las distancias de enlace ni los ángulos.

**20.44** Calcule la función de densidad de probabilidad $\rho(x)$ de una partícula para un sistema de dos partículas idénticas no interactuantes, cada una de las cuales tiene espín $s = 0$ en un estado estacionario de una caja unidimensional de longitud $a$, si el número cuántico de ambas partículas es distinto ($n_1 \neq n_2$). También calcule $\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)dx$. (*Sugerencia*: Asegúrese de utilizar una función de onda simétrica).

Supongamos que $f_{n_1}(x_1) \equiv (2/a)^{1/2} sen(n_1 \pi x_1/a)$ (para $0 \leq x_1 \leq a$) es una función de onda de una partícula dentro de una caja, donde $n_1$ es el número cuántico y $x_1$ es la coordenada. Para partículas no interaccionantes, la función de onda es el producto de las funciones de onda para cada partícula, y nuestra primera idea podría ser tomar $\psi$ como $f_{n_1}(x_1) f_{n_2}(x_2)$. Sin embargo, esta función no es simétrica cuando $n_1 \neq n_2$, y las partículas de espín-0 son bosones y éstos tienen funciones de onda simétricas. Por lo tanto, la función de onda normalizada [análoga a (19.42)] es $\psi = 2^{-1/2}[f_{n_1}(x_1) f_{n_2}(x_2) + f_{n_1}(x_2) f_{n_2}(x_1)]$. Para obtener $\rho$, integramos $|\psi|^2$ sobre las coordenadas de todas las partículas, excepto una, y multiplicamos por el número de partículas: $\rho = 2(2^{-1})[\int_0^a [f_{n_1}^2(x_1) f_{n_2}^2(x_2) + 2 f_{n_1}(x_1) f_{n_2}(x_2) f_{n_1}(x_2) f_{n_2}(x_1) + f_{n_1}^2(x_2) f_{n_2}^2(x_1)]\, dx_2 =$
$f_{n_1}^2(x_1) \int_0^a f_{n_2}^2(x_2)\, dx_2 + 2 f_{n_1}(x_1) f_{n_2}(x_1) f \int_0^a f_{n_1}(x_2) f_{n_2}(x_2)\, dx_2 + f_{n_2}^2(x_1) \int_0^a f_{n_1}^2(x_2)\, dx_2$. 2
Utilizando la condición de normalización para $f$ y la propiedad de ortogonalidad (18.36), da $\rho(x_1) = f_{n_1}^2(x_1) + 0 + f_{n_2}^2(x_1)$. Eliminando el subíndice innecesario 1, tenemos $\rho(x) = f_{n_1}^2(x) + f_{n_2}^2(x) = (2/a) sen^2(n_1 \pi x/a) + (2/a) sen^2(n_2 \pi x/a)$ para $0 \leq x \leq a$, y $\rho = 0$ en el resto. También, $\int_{-\infty}^{\infty} \rho(x)\, dx = \int_0^a \rho(x)\, dx = 1 + 1 = 2$, debido a la normalización.

## Sección 20.10 Teoría del funcional de la densidad (DFT)

**20.45** ¿Cuáles de las siguientes expresiones son funcionales? (*a*) $\int_1^3 [g(x)]^2 dx$; (*b*) $df(x)/dx$; (*c*) $df(x)/dx|_{x=0}$; (*d*) $\int_0^2 [f(x) + d^2 f/dx^2]dx$.

**(a)** Sí; (b) no; (c) sí; **(d)** sí.

**20.46** ¿Cuáles de los siguientes símbolos son números y cuáles son funciones de $x$, $y$ y $z$? (*a*) $E_e$; (*b*) $\rho$; (*c*) $E_{nn}$; (*d*) $v_{xc}$.

**(a)** $E_e$ en (20.8) depende de las coordenadas de los núcleos; para posiciones nucleares fijas, $E_e$ es una constante.

**(b)** La densidad de probabilidad $\rho$ es una función de las coordenadas espaciales $x$, $y$, $z$. (En una molécula, también depende paramétricamente de las posiciones nucleares).

**(c)** $E_{nn}$ en (20.44) es la suma de las integrales definidas (que son números) y $E_{nn}$ es constante para una configuración nuclear fija. (Por supuesto, cambia cuando las posiciones nucleares cambian).

**(d)** $v_{xc}$ en (20.49) es una función de $x$, $y$, $z$ (y también depende paramétricamente de las coordenadas nucleares).

**20.47** Demuestre que multiplicando la ecuación de Schrödinger $\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e$ por $\psi_e$ e integrando sobre todo el espacio da la ecuación (20.45) para $E_e$.

Multiplicando (20.7) por $\psi_e^*$ e integrando sobre todo el espacio da $\int \psi_e^* \hat{H}_e \psi_e \, d\tau = E_e \int \psi_e^* \psi_e \, d\tau$. Debido a la condición de normalización, la integral del lado derecho es igual a 1 y $\int \psi_e^* \hat{H}_e \psi_e \, d\tau = E_e$. Utilizando (20.6) da $E_e = \int \psi_e^* (\hat{K}_e + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN}) \psi_e \, d\tau = \int \psi_e^* \hat{K}_e \psi_e \, d\tau + \int \psi_e^* \hat{V}_{Ne} \psi_e \, d\tau + \int \psi_e^* \hat{V}_{ee} \psi_e \, d\tau + \int \psi_e^* \hat{V}_{NN} \psi_e \, d\tau = \langle K_e \rangle + \langle V_{Ne} \rangle + \langle V_{ee} \rangle + \langle V_{NN} \rangle$.

**20.48** ¿Verdadero o falso? (*a*) Los cálculos DFT no permiten determinar la función de onda de una molécula. (*b*) Los orbitales KS son para un sistema de referencia de electrones no interactuantes. (*c*) El sistema de referencia para KS tiene la misma energía del estado fundamental que la molécula. (*d*) El sistema de referencia para KS tiene la misma densidad electrónica ρ que el estado fundamental de la molécula. (*e*) La forma exacta de $E_{xc}$ es desconocida.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** V. **(e)** V.

**20.49** Demuestre que $J$ en (20.48) es la expresión clásica para la energía de autorrepulsión electrostática de una distribución de carga eléctrica cuya densidad de carga (carga por unidad de volumen) es $-e\rho$. Comience por escribir la repulsión entre dos elementos infinitesimales de carga $dQ_1$ y $dQ_2$ de una distribución continua.

La energía potencial de interacción entre los elementos de carga infinitesimal $dQ_1$ y $dQ_2$ de la distribución continua de carga viene dada por la Ecuación (19.1) como $dQ_1 \, dQ_2/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$, donde $r_{12}$ es la distancia entre $dQ_1$ y $dQ_2$. Si ρ es la densidad de probabilidad electrónica, entonces $-e\rho$ es la densidad de carga (la carga por unidad de volumen) y multiplicando por el volumen infinitesimal da $dQ_1 = -e\rho(x_1, y_1, z_1) \, dx_1 \, dy_1 \, dz_1$ y $dQ_2 = -e\rho(x_2, y_2, z_2) \, dx_2 \, dy_2 \, dz_2$. Integrando $dQ_1 \, dQ_2/4\pi\varepsilon_0 r_{12}$ sobre las coordenadas $x_2, y_2, z_2$ de $dQ_2$ da la energía de interacción de $dQ_1$ con la distribución continua de carga. Si integramos sobre las coordenadas $x_1, y_1, z_1$ de $dQ_1$, tenemos la energía total de interacción de todos los elementos infinitesimales de carga unos con otros, pero debemos dividir por 2 para evitar contar cada interacción dos veces. Por lo tanto, la energía de interacción viene dada por la Ecuación (20.48).

**20.50** Para el funcional

$$F[\rho] \equiv \int_c^d \int_a^b \int_e^f g(x, y, z, \rho, \rho_x, \rho_y, \rho_z) dx \, dy \, dz$$

donde $\rho_x \equiv \partial\rho/\partial x$, etc., se puede demostrar que el funcional derivado es:

$$\frac{\delta F}{\delta \rho} = \frac{\partial g}{\partial \rho} - \frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial \rho_x} - \frac{\partial}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial \rho_y} - \frac{\partial}{\partial z}\frac{\partial g}{\partial \rho_z}$$

En la aproximación LDA, la parte de intercambio de $E_{xc}$ está dada por

$$E_x^{LDA} = -\tfrac{3}{4}\left(\tfrac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int_a^b \int_c^d \int_e^f [\rho(x, y, z)]^{4/3} dx \, dy \, dz$$

Determine $v_x^{LDA} = \delta E_x^{LDA}/\delta\rho$.

Tenemos $g = -(3/4)(3/\pi)^{1/3}\rho^{4/3}$ así que $\partial g/\partial \rho = -(3/4)(3/\pi)^{1/3}(4/3)\rho^{1/3} = -(3/\pi)^{1/3}\rho^{1/3}$ y $\partial g/\partial \rho_x = 0$. Entonces, como $F = E_x^{LDA}$, tenemos $\delta E_x^{LDA}/\delta\rho = -(3/\pi)^{1/3}\rho^{1/3}$.

## Sección 20.11 Métodos semiempíricos

**20.51** Para ilustrar el método FE MO, considere los iones

$$(CH_3)_2\overset{+}{N} = CH(-CH = CH)_k - \ddot{N}(CH_3)_2 \qquad (20.53)$$

donde $k$ es el número de grupos –CH=CH en el ion; $k$ puede valer 0, 1, 2, ... Cada ion tiene una estructura de Lewis equivalente con la carga en el nitrógeno del lado derecho y todos los enlaces carbono-carbono simples y dobles alternados. Todas las longitudes de enlace carbono-carbono son iguales, y los electrones π, que forman el segundo enlace de cada doble enlace, están razonablemente libres para moverse a lo largo de la molécula. (*a*) Use el método FE MO para calcular la longitud de onda correspondiente a la banda de absorción electrónica de mayor longitud de onda del ion (20.53) con $k = 1$. Suponga que las distancias de enlace carbono-carbono y carbono-nitrógeno (conjugadas) son 1,40 Å (al igual que en el benceno). Sume una distancia de enlace extra en cada extremo del ion para obtener la longitud de la "caja". Empiece considerando cuántos electrones π posee el ion. (Observe que el par solitario sobre el N toma parte en el enlace π .) Asigne dos electrones π a cada OM π y utilice los números cuánticos del OM π ocupado más alto y del vacío más bajo. Compare su resultado con el valor experimental de 312 nm. (*b*) Para el ión (20.53), demuestre que el método FE MO predice que la mayor longitud de onda de absorción se encuentra a $\lambda = (2k + 4)^2(64{,}4\text{ nm})/(2k + 5)$.

Hay 2 electrones pi en cada enlace doble, más el par solitario en N, para un total de $2k + 4$ electrones pi. Estos llenan el OM $k + 2$ pi de más baja energía, y la transición es desde $n = k + 2$ a $n = k + 3$. Hay $2k + 2$ enlaces simples dobles conjugados, y sumando una longitud extra de enlace a cada lado da una longitud de caja de $(2k + 4)(1{,}40\text{ Å}) = a$. Entonces $|\Delta E| = (h^2/8ma^2)[(k + 3)^2 - (k + 2)^2] = (2k + 5)(h^2/8ma^2)$. $|\Delta E| = h\nu = hc/\lambda$ y $\lambda = hc/|\Delta E| = 8ma^2c/(2k + 5)h = 8m(2k + 4)^2(1{,}40\text{ Å})^2c/(2k + 5)h =$ $8(9{,}11 \times 10^{-31}\text{ kg})(2k + 4)^2(1{,}40)^2 \times (10^{-10}\text{ m})^2(3{,}00 \times 10^8\text{ m/s})/(2k + 5)(6{,}63 \times 10^{-34}\text{ J s}) =$ $(64{,}6\text{ nm})(2k + 4)^2/(2k + 5)$. Para $k = 1$, $\lambda = (64{,}6\text{ nm})(2 + 4)^2/(2 + 5) = 332$ nm.

**20.52** Si bien los cálculos *ab initio* SCF no dan las energías de disociación exactas, algunos métodos semiempíricos sí dan unas muy buenas estimaciones de los valores de $\Delta_f H°$ en fase gaseosa. Entonces se pueden combinar los resultados de un cálculo *ab initio* SCF con los parámetros empíricos para obtener el valor de $\Delta_f H°_{298}$ en fase gaseosa, que usualmente es más exacto que los que se obtienen a partir de los cálculos semiempíricos. La ecuación que se utiliza es:

$$\Delta_f H°_{298} = N_A\left(E_e - \sum_a n_a\alpha_a\right)$$

donde el número de Avogadro $N_A$ convierte las unidades de molécula a mol. $E_e$ es la energía electrónica *ab initio* SCF de la molécula, la suma se realiza sobre las diferentes clases de átomos en la molécula, $n_a$ es el número $a$ de átomos en la molécula y los $\alpha_a$ son los parámetros empíricos para varias clases de átomos. Los valores $\alpha_a$ se calculan ajustando los valores conocidos de $\Delta_f H°$ y dependen levemente del conjunto de base utilizado. Algunos valores de $\alpha_a$ en hartrees (1 hartree=27,2114 eV=4,35974 × $10^{-18}$ J) para los cálculos HF/6-31G* son:

$\alpha_H = -0{,}57077$; $\alpha_C = -37{,}88449$

$\alpha_N = -54{,}46414$; $\alpha_O = -74{,}78852$

Algunas energías HF/6-31G* en hartree son –40,19517 para $CH_4$ y –150,76479 para $H_2O_2$. Utilice estos resultados para estimar el $\Delta_f H°_{298}$ del $CH_4(g)$ y del $H_2O_2(g)$. Los valores experimentales son –74,8 kJ/mol para $CH_4(g)$ y –136,3 kJ/mol para $H_2O_2(g)$.

Para $CH_4(g)$, $\Delta_f H^\circ_{298} \cong N_A(E_e - \sum_a n_a\alpha_a) = (6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})[-40{,}19517 - 1(-37{,}88449) - 4(-0{,}57077)]$ hartrees $\times$ $(4{,}35974 \times 10^{-18}$ J/hartree) = −72,5 kJ/mol. Para $H_2O_2(g)$, $E_e - \sum_a n_a\alpha_a$ = [−150,76479 − 2(−0,57077) − 2(−74,78852)] hartrees = −0,04621 hartrees y $\Delta_f H^\circ_{298} \cong$ −121,3 kJ/mol.

## Sección 20.12 Realizando cálculos en química cuántica

**20.53** Dibuje la conformación de la molécula descrita por la siguiente matriz *Z*:

```
C1
C2  1  1,54
H3  2  1,09  1  120,0
H4  1  1,09  2  109,5  3  180,0
H5  1  1,09  2  109,5  3  -60,0
H6  1  1,09  2  109,5  3   60,0
O7  2  1,23  1  120,0  4    0,0
```

La molécula es $CH_3CHO$, con H4, H5 y H6 enlazados a C1 y H3, y O enlazado a C2. Los átomos C1, C2, H3 y O están en el mismo plano. El átomo H4 eclipsa el átomo O y H3 está colocado entre H5 y H6.

**20.54** (*a*) Desarrolle la matriz Z para cada uno de los dos confórmeros planos del ácido fórmico, HC(=O)OH. (*b*) Para evitar los ángulos de 180° (los cuales están prohibidos en la matriz Z), se incluye un átomo *falso*, simbolizado por X, en la matriz Z. *Gaussian* utiliza el átomo falso para definir la ubicación de los átomos verdaderos pero ignora X en un cálculo mecano-cuántico. Desarrolle una matriz Z para el $CO_2$ que tiene un átomo falso ubicado a 1,0 Å del C con la línea XC haciendo un ángulo de 90° con el eje molecular. (Se permite un ángulo diedro 4-2-1-3 con los átomos 4 y 3 enlazados ambos al átomo 2).

**(a)** El hidrógeno del OH está en el mismo lado del enlace C—O que el oxígeno del grupo carbonilo en un confórmero, y está en el otro lado en el otro confórmero. Para el primer confórmero mencionado, una posible matriz Z es

```
C1
O2  1  1,43
O3  1  1,23  2  120,0
H4  2  0,96  1  108,0  3   0,0
H5  1  1,07  2  120,0  4  180,0
```

donde las longitudes de los enlaces se calcularon a partir de los radios de enlace de la Sección 20.1. La matriz Z del segundo confórmero es la misma, excepto en que los ángulos diedros de la cuarta y quinta fila se cambian de 0,0 y 180,0 a 180,0 y 0,0 respectivamente.

**(b)** Una respuesta posible es

```
C1
X2  1  1,0
O3  1  1,23  2  90,0
```

O4 1 1,23 2 90,0 3 180,0

**20.55** (*a*) Utilizando un software disponible, realice una optimización de geometría HF/6-31G* y HF/6-31** para el metanol y compare con la geometría HF/3-21G. También compare los momentos dipolares calculados con estos tres conjuntos de base. (*b*) Realice una geometría de optimización B3LYP/6-31G* para el $CH_3OH$.

Para la versión Windows de *Gaussian*, pueden utilizarse los datos de entrada de la Figura 20.37, apropiadamente modificados. Para la parte (a), sólo es necesario cambiar el conjunto de datos base. Para la parte (b), debería cambiarse HF/3-21G en la Route Section por B3LYP/6-31G*. Al utilizar *Gaussian*, se le pide que especifique un nombre de archivo para los resultados. Advierta que están prohibidos los nombres de archivo con asterisco. Los resultados son (átomos como los de la Figura 20.38):

| | HF/3-21G | HF/6-31G* | HF/6-31G** | B3LYP/6-31G* |
|---|---|---|---|---|
| μ/D | 2,12 | 1,87 | 1,83 | 1,69 |
| *R*(CO)/Å | 1,441 | 1,399 | 1,398 | 1,419 |
| *R*(OH)/Å | 0,966 | 0,946 | 0,942 | 0,969 |
| *R*(CH4)/Å | 1,085 | 1,088 | 1,088 | 1,101 |
| *R*(CH5)/Å | 1,079 | 1,081 | 1,082 | 1,093 |
| ∠COH/° | 110,3 | 109,4 | 109,6 | 107,7 |
| ∠OCH4/° | 112,2 | 112,0 | 112,1 | 112,7 |
| ∠OCH5/° | 106,3 | 107,2 | 107,3 | 106,7 |
| *D*(H6COH3) | 61,4° | 61,2° | 61,2° | 61,5° |
| *D*(H5COH3) | 180° | 180° | 180° | 180° |

**20.56** (*a*) Utilizando un software disponible, realice la optimización de geometría HF/6-31G* para cada uno de los dos confórmeros planos del HCOOH y calcule la diferencia de energía HF/6-31G* en kcal/mol (No tenga en cuenta el cero de energía). (*b*) Repita (*a*) utilizando cálculos B3LYP/6-31G*.

**(a)** Se utilizan las matrices Z del Problema 20.54a. Encontramos –188,7623096 hartrees para el confórmero con el hidrógeno del OH cerca del O del carbonilo y –188,7525454 hartrees para el otro confórmero. Esto supone una diferencia de energía de 0,0097642 hartrees. A partir de la Ecuación (20.1) y de la Ecuación que aparece después de (19.18), un hartree se corresponde con 27,211(23,061 kcal/mol) = 627,51 kcal/mol, así que es previsible que el confórmero con el hidrógeno del OH cercano al oxígeno del CO sea más estable en 6,1 kcal/mol.

**(b)** Las energías calculadas son –189,7554562 hartrees para el confórmero con el hidrógeno del OH cercano al O del carbonilo. y –189,7471663 hartrees para el otro confórmero. Esto es una diferencia de energía de 0,0082899 hartrees o 5,2 kcal/mol.

## Sección 20.13 Método de mecánica molecular (MM)

**20.57** Utilizando un software disponible y tantos campos de fuerza diferentes como tenga acceso, realice la optimización de geometría MM para el $CH_3OH$.

CS Chem 3D Net Version 4.0 da $R$(CO) = 1,427 Å, $R$(OH) = 0,942 Å, todas las distancias CH = 1,112 Å, ∠COH = 107,2°, ∠HCO = 108,6°.

**20.58** (*a*) Realice la optimización de geometría MM para calcular la diferencia de energía entre los confórmeros gauche y trans del butano.

CS Chem 3D Net Version 4.0 da una energía estérica de 2,174 kcal/mol para el confórmero trans (anti) geométricamente optimizado y 3,049 kcal/mol para el confórmero gauche optimizado. La diferencia de energía prevista es 0,88 kcal/mol, siendo el trans el de menor energía.

**20.59** Realice la optimización de geometría para calcular la diferencia de energía de los isómeros cis y trans del 1,2-difluoretileno.

CS Chem 3D Net Version 4.0 da una energía estérica de 1,311 kcal/mol para el isómero cis, y 2,509 kcal/mol para el isómero trans. Es previsible que el isómero cis sea más estable que el trans por 1,2 kcal/mol, lo que no se espera desde un punto de vista intuitivo. [Para referencias sobre este "efecto cis", ver N. C. Craig et al., *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6745 (1998)].

**20.60** Para el $C_2Cl_6$, ¿cuántos términos hay en cada una de las siguientes funciones?: (*a*) $V_{str}$; (*b*) $V_{bend}$; (*c*) $V_{tors}$; (*d*) $V_{vdW}$; (*e*) $V_{es}$.

**(a)** Hay siete enlaces y por lo tanto 7 términos en $V_{str}$.

**(b)** Hay 6 ángulos de enlace en cada átomo de carbón y por lo tanto un total de 12 ángulos de enlace y 12 términos en $V_{bend}$. [Cada carbono está enlazado a cuatro átomos y el ángulo de enlace en un carbono se describe especificando los dos átomos de los extremos del ángulo; el número de formas de seleccionar dos objetos entre cuatro objetos es ½(4)(3) = 6].

**(c)** Cada Cl en un carbono tiene una relación 1,4 con tres átomos Cl en el segundo carbono. Por lo tanto hay un total de 3(3) = 9 términos en $V_{tors}$.

**(d)** No hay interacciones 1,5 o mayores y como en (c), hay 9 pares de átomos que tienen una relación 1,4, así que hay 9 términos en $V_{vdW}$.

**(e)** 9, como en (d).

## Problemas Generales

**20.61** Ordene las siguientes energías moleculares en orden creciente: (*a*) la energía típica de un enlace covalente simple; (*b*) la energía cinética molecular media de un fluido a temperatura ordinaria; (*c*) la barrera rotacional en $C_2H_6$; (*d*) la energía típica de un doble enlace; (*e*) el potencial de ionización del H.

**(a)** ≈ 400 kJ/mol; **(b)** $=(3/2)RT \approx 4$ kJ/mol; **(c)** ≈ 12 kJ/mol;
**(d)** ≈ 600 kJ/mol; **(e)** = 1300 kJ/mol, que se corresponde con 13,6 eV/molécula.
Así que (b) < (c) < (a) < (d) < (e).

**20.62** ¿Verdadero o falso? (*a*) La máxima densidad de probabilidad electrónica en el estado fundamental del $H_2^+$ está en los núcleos. (*b*) Si se toman suficientes funciones base podrá la función de onda de Hartree-Fock para una molécula polielectrónica ser la función de onda verdadera. (*c*) En una molécula diatómica molecular la combinación de dos OA 2*p* siempre conduce a un OM $\pi$. (*d*) Un cálculo *ab initio* da una predicción precisa de todas las propiedades moleculares. (*e*) En las moléculas diatómicas homonucleares todos los OM *u* son antienlazantes. (*f*) El estado electrónico fundamental del $H_2^+$ tiene el número cuántico de espín $S = 0$. (*g*) El estado electrónico fundamental del $H_2$ tiene número cuántico de espín $S = 0$. (*h*) Dos electrones, con el mismo espín, tienen probabilidad cero de encontrarse en el mismo punto del espacio. (*i*) Todas las moléculas triatómicas son planas.

**(a)** V. **(b)** F. **(c)** F. **(d)** F. **(e)** F. **(f)** F. **(g)** V. **(h)** V. **(i)** V.

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

# ESPECTROSCOPIA Y FOTOQUÍMICA

# 21

## Sección 21.1 Radiación electromagnética

**21.1** ¿Verdadero o falso? (*a*) La radiación electromagnética siempre viaja a la velocidad de la luz *c*. (*b*) En una onda electromagnética que viaja en la dirección *y*, el vector del campo eléctrico **E** siempre siempre se sitúa en la misma dirección para cada localización sobre la onda. (*c*) Los campos **E** y **B** son perpendiculares a la dirección del recorrido de una onda electromagnética y perpendiculares entre sí. (*d*) Las microondas tienen mayor frecuencia que la luz visible. (*e*) Un fotón infrarrojo tiene menor energía que un fotón ultravioleta.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** F. **(e)** V.

**21.2** Calcule la frecuencia, longitud de onda y número de ondas de la luz con fotones de energía de 1,00 eV por fotón.

$E = (1{,}00\ \text{eV})(1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J}/1\ \text{eV}) = 1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J} = h\nu$, así que

$\nu = (1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J})/(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s}) = 2{,}42 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$.

$\lambda = c/\nu = (2{,}998 \times 10^{10}\ \text{cm/s})/(2{,}42 \times 10^{14}/\text{s}) = 1{,}24 \times 10^{-4}\ \text{cm}$.

$\sigma = 1/\lambda = (1{,}24 \times 10^{-4}\ \text{cm})^{-1} = 8{,}06 \times 10^{3}\ \text{cm}^{-1}$.

**21.3** Calcule la velocidad y longitud de onda de la luz de la línea D del sodio en agua a 25°C. Para los datos, véase el material que sigue a la Ecuación (21.4).

$c_{H_2O} = c/n_{H_2O} = (2{,}998 \times 10^{10}\ \text{cm/s})/1{,}33 = 2{,}25 \times 10^{10}\ \text{cm/s}$. La frecuencia no cambia en el agua y

$\lambda_{H_2O} = c_{H_2O}/\nu = c_{H_2O}\lambda_{vac}/c = \lambda_{vac}/n_{H_2O} = (589\ \text{nm})/1{,}33 = 443\ \text{nm}$.

$\nu = \nu_{vac} = c/\lambda_{vac} = (2{,}9979 \times 10^{8}\ \text{m/s})/(589 \times 10^{-9}\ \text{m}) = 5{,}09 \times 10^{14}\ \text{Hz}$.

## Sección 21.2 Espectroscopia

**21.4** ¿Verdadero o falso? (*a*) Cuando una molécula absorbe fotones se produce una transición a un estado estacionario de energía $E_k$, la frecuencia de absorción $\nu$ satisface $E_k = h\nu$. (*b*) Cuando una molécula emite un fotón de frecuencia $\nu$, experimenta un cambio de energía que viene dado por $\Delta E = h\nu$. (*c*) Cuando una molécula absorbe un fotón de frecuencia $\nu$, experimenta un cambio de energía que viene dado por $\Delta E = h\nu$. (*d*) La longitud de onda mayor de una transición corresponde con la menor diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición. (*e*) Exponiendo una molécula en el estado *n* a una radiación electromagnética de frecuencia $\nu = (E_n - E_m)/h$ se incrementará la probabilidad de que la molécula tenga una transición hasta el estado de menor energía *m* con la emisión de un fotón de frecuencia $\nu$.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** V. **(e)** V.

**21. 5** Proporcione las unidades en el SI de: *(a)* frecuencia, *(b)* longitud de onda, *(c)* velocidad, *(d)* absorbancia, *(e)* coeficiente de absorción molar.

**(a)** $s^{-1}$ ó Hz: **(b)** $m^{-1}$; **(c)** m/s; **(d)** sin unidades; **(e)** $m^2$/mol.

**21.6** Verifique la Ecuación (21.6) para el momento de transición de la partícula en una caja.

Utilizando las identidades anteriores a la Ecuación (21.6), obtenemos $\mu_{mn} =$
$(2Q/a)^{\frac{1}{2}} \int_0^a [x \cos[(m-n)\pi x/a] - x \cos[(m+n)\pi x/a]]\, dx =$

$$\frac{Q}{a}\left[\frac{a^2}{(m-n)^2\pi^2}\cos\frac{(m-n)\pi x}{a} + \frac{xa}{(m-n)\pi}\operatorname{sen}\frac{(m-n)\pi x}{a} - \frac{a^2}{(m+n)^2\pi^2}\cos\frac{(m+n)\pi x}{a} - \frac{xa}{(m+n)\pi}\operatorname{sen}\frac{(m+n)\pi x}{a}\right]\Bigg|_0^a$$

que se reduce a la Ecuación (21.6), ya que sen $j\pi = 0$ para $j$ entero y cos 0 = 1.

**21.7** Utilice la regla de selección del oscilador armónico $\Delta v = \pm 1$ para calcular la frecuencia o las frecuencias de la luz absorbida por un oscilador armónico con frecuencia vibracional $\nu_{vib}$.

$$\nu_{luz} = |\Delta E|/h = [(\upsilon_2 + \tfrac{1}{2})h\nu_{vib} - (\upsilon_1 + \tfrac{1}{2})h\nu_{vib}]/h = (\upsilon_2 - \upsilon_1)\nu_{vib} = \nu_{vib}.$$

**21.8** Utilice la Figura 18.18 y la Tabla 15.1 para evaluar la integral del momento de transición (21.15) para cada uno de los siguientes pares de estados de un oscilador armónico cargado: *(a)* $\upsilon = 0$ y $\upsilon = 1$; *(b)* $\upsilon = 0$ y $\upsilon = 2$; *(c)* $\upsilon = 0$ y $\upsilon = 3$. ¿Son consistentes los resultados con la regla de selección $\Delta v = \pm 1$?

**(a)** $\hat{\mu} = Qx$, ya que es una partícula en un sistema unidimensional.
$Q\int \psi_0^* x \psi_1\, dx = Q(\alpha/\pi)^{1/4}(4\alpha^3/\pi)^{1/4}\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\alpha x^2}\, dx = Q\alpha(2/\pi)^{1/2}2(2!)\pi^{1/2}/2^3 1!\alpha^{3/2} = Q/(2\alpha)^{1/2}$, donde se utilizaron las integrales 1 y 3 de la Tabla 15.1.

**(b)** $Q(\alpha/\pi)^{1/4}(\alpha/4\pi)^{1/4}\int_{-\infty}^{\infty}(2\alpha x^3 - x)e^{-\alpha x^2}\, dx = 0$, donde se usó la integral 4.

**(c)** $Q(\alpha/\pi)^{1/4}(\alpha/9\pi)^{1/4}\int_{-\infty}^{\infty}(2\alpha^{3/2}x^4 - 3\alpha^{1/2}x^2)e^{-\alpha x^2}\, dx =$
$Q(\alpha/3\pi)^{1/2}[2\alpha^{3/2}2(4!)\pi^{1/2}/2^5 2!\alpha^{5/2} - 3\alpha^{1/2}2(2!)\pi^{1/2}/2^3 1!\alpha^{3/2}] = 0$. Los resultados (a)–(c) son consistentes con $\Delta\upsilon = \pm 1$.

**21.9** Para un determinado sistema mecano-cuántico, la longitud de onda de la absorción para una transición desde el nivel A al C es 485 nm y la longitud de onda de la absorción para una transición del nivel B al C es 884 nm. Encuentre $\lambda$ para una transición entre los niveles A y B.

$E_C - E_A = hc/\lambda_{AC}$, $E_C - E_B = hc/\lambda_{BC}$, $E_B - E_A = hc/\lambda_{AB} =$
$(E_C - E_A) - (E_C - E_B) = hc/\lambda_{AC} - hc/\lambda_{BC}$, así que $1/\lambda_{AB} = 1/\lambda_{AC} - 1/\lambda_{BC} =$
$(485\text{ nm})^{-1} - (884\text{ nm})^{-1} = 0.000931\text{ nm}^{-1}$ y $\lambda_{AB} = 1075$ nm.

**21.10** Un sistema hipotético mecano-cuántico tiene los niveles de energía $E = bn(n+2)$, donde $n = 1, 2, 3....$, y $b$ es una constante positiva. La regla de selección para transiciones radiativas es $\Delta n = \pm 2$. Para una colección de tales sistemas distribuidos entre muchos niveles de energía, la transición de frecuencia de absorción más pequeña se observa a 80 GHz. Calcule la frecuencia de absorción siguiente.

Ya que $E$ aumenta como $n^2 + n$, el espacio entre niveles aumenta a medida que $n$ aumenta. Por eso la frecuencia más baja de absorción se debe a la transición desde $n = 1$ hasta $n = 3$. Tenemos $\nu_{\text{más baja}} = 80\ \text{GHz} = |\Delta E|/h = [b(3)(5) - b(1)(3)]/h = 12b/h$ y $b = (80\ \text{GHz})h/12$. La siguiente frecuencia más baja de absorción es la que va de $n = 2$ a $n = 4$ y su frecuencia es $\nu = |\Delta E|/h = [4(6)b - 2(4)b]/h = 16b/h = 16(80\ \text{GHz})h(12)^{-1}/h = (16/12)(80\ \text{GHz}) = 107\ \text{GHz}$.

**21.11** *(a)* Para un electrón confinado en una caja monodimensional de longitud 2,00 Å, calcule las tres frecuencias de absorción posibles más bajas para transiciones que empiecen en el estado fundamental. *(b)* Repita *(a)* sin suponer que el estado inicial es el estado fundamental.

**(a)** $\nu = |\Delta E|/h = (h^2/8ma^2)(n_2^2 - n_1^2)/h = (h/8ma^2)(n_2^2 - n_1^2) =$ $(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})(n_2^2 - n_1^2)/8(9{,}109 \times 10^{-31}\ \text{kg})(2{,}00 \times 10^{-10}\ \text{m})^2 = (2{,}273 \times 10^{15}/\text{s})(n_2^2 - n_1^2)$. La regla de selección es que $\Delta n$ es impar, así que las frecuencias más bajas resultan de $n = 1 \rightarrow 2$, $n = 1 \rightarrow 4$, y $n = 1 \rightarrow 6$. Las frecuencias son $(2{,}273 \times 10^{15}/\text{s})(4 - 1) = 6{,}82 \times 10^{15}$ Hz, $3{,}41 \times 10^{16}$ Hz, y $7{,}96 \times 10^{16}$ Hz.

**(b)** Los valores más pequeños de $n_2^2 - n_1^2$ con $n_2 - n_1$ impar corresponden a $n = 1 \rightarrow 2$, $n = 2 \rightarrow 3$, y $n = 3 \rightarrow 4$. Obtenemos $6{,}82 \times 10^{15}$ Hz, $1{,}14 \times 10^{16}$ Hz, y $1{,}59 \times 10^{16}$ Hz.

**21.12** Un sistema hipotético mecano-cuántico tiene los nieveles de energía $E = an(n+4)$, donde $n = 0, 1, 2, \ldots$ y $a$ es una constante positiva. La regla de selección para una transición radiativa es $\Delta n = \pm 3$. Encuentre la fórmula para calcular las frecuencias de las absorción permitidas en función de $n_{\text{inferior}}$, $a$ y $h$.

$\nu = (E_{\text{superior}} - E_{\text{inferior}})/h = [an_{\text{superior}}(n_{\text{superior}} + 4) - an_{\text{inferior}}(n_{\text{inferior}} + 4)]/h =$
$a[(n_{\text{inferior}} + 3)(n_{\text{inferior}} + 3 + 4) - n_{\text{inferior}}(n_{\text{inferior}} + 4)]/h = (6n_{\text{inferior}} + 21)a/h$, donde $n_{\text{inferior}} = 0, 1, 2, \ldots$

**21.13** Un sistema hipotético mecano-cuántico tiene unos niveles de energía $E = AK(K+3)$; $K = 1, 2, 3, \ldots$; $A>0$. La regla de selección para una transición radiativa es $\Delta K = \pm 1$. La transición $K = 2$ a 3 ocurre a 60 GHz. Se observa una transición a 135 GHz. ¿Cuáles son los niveles entre los que se produce dicha transición?

Usando $u$ y $\ell$ para superior e inferior, tenemos
$\nu = h^{-1}A[K_u(K_u + 3) - K_\ell(K_\ell + 3)] = Ah^{-1}[(K_\ell + 1)(K_\ell + 4) - K_\ell(K_\ell + 3)] =$
$2Ah^{-1}(K_\ell + 2)$, donde $K_\ell = 1, 2, 3, \ldots$. Entonces $60\ \text{GHz} = 2Ah^{-1}(4)$;
$A = 7{,}5h$ GHz; $\nu = (15\ \text{GHz})(K_\ell + 2)$. $135\ \text{GHz} = (15\ \text{GHz})(K_\ell + 2)$ y
$K_\ell = 7$.

**21.14** Para cada uno de los valores de absorbancia 0,1, 1, 2 y 10, calcule la transmitancia y el porcentaje de radiación absorbida.

$T = 10^{-A}$. Para $A = 0{,}1$, $T = 10^{-0{,}1} = 0{,}79$ y se absorbe el 21%. Para $A = 1$, $T = 0{,}10$ y el 90% es absorbido. Para $A = 10$, $T = 10^{-10}$ y se absorbe el 99,99999999%.

**21.15** El etileno tiene un pico de absorción en el UV a 162 nm, con $\varepsilon = 1{,}0 \times 10^4\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$. Calcule la transitancia de la radiación de 162 nm a través de una muestra de etileno gaseoso a 25°C y 10 torr, para una longitud de celda de: *(a)* 1,0 cm; *(b)* 10 cm.

$c = n/V = P/RT$ y $T = I_b/I_{b,0} = 10^{-\varepsilon_b c l} = 10^{-\varepsilon_b P l/RT}$

**(a)** $\varepsilon_\lambda P_B \ell/RT = (10^4\ \text{dm}^3/\text{mol-cm})[(10/760)\ \text{atm}](1{,}0\ \text{cm})/(0{,}08206\ \text{dm}^3\text{-atm/mol-K})(298\ \text{K}) = 5{,}3_8$. $T = 10^{-5.38} = 4{,}2 \times 10^{-6}$.

**(b)** $T = 10^{-53.8} = 1{,}6 \times 10^{-54}$.

**21.16** El metanol tiene un pico de absorción en el UV a 184 nm, con $\varepsilon$=150 dm$^3$ mol$^{-1}$ cm$^{-1}$. Calcule la transmitancia de la radiación de 184 nm a través de una disolución de metanol de 0,0010 mol dm$^{-3}$, en un disolvente que no absorbe, para una longitud de celda de : *(a)* 1,0 cm; *(b)* 10 cm.

$T = I_\lambda/I_{\lambda,0} = 10^{-\varepsilon_\lambda c_B \ell}$.

**(a)** $\varepsilon_\lambda c_B \ell = (150\ \text{dm}^3/\text{mol-cm})(10^{-3}\ \text{mol/dm}^3)(1{,}0\ \text{cm}) = 0{,}15$ y $T = 10^{-0.15} = 0{,}71$.

**(b)** $T = 10^{-1.5} = 0{,}03_2$.

**21.17** Una cierta disolución de la enzima lisozima (masa molecular 14600) en $D_2O$ con una concentración de 80 mg/cm$^3$ en una celda de absorción de 0,10 mm de longitud tiene una transmitancia del 8,3% para radiación infrarroja de longitud de onda de 6000 nm. Calcule la absorbancia de la disolución y el coeficiente de absorción molar de la lisozima a esta longitud de onda.

$A = \log(I_0/I) = \log(T^{-1}) = \log(1/0{,}083) = 1{,}08_1$.
$c = (0{,}080\ \text{g/cm}^3)(1\ \text{mol}/14600\ \text{g})(10^3\ \text{cm}^3/1\ \text{dm}^3) = 0{,}0055\ \text{mol/dm}^3$. $T = I/I_0 = 10^{-\varepsilon c l}$ y $\varepsilon = -(1/cl)\log T = -(0{,}0055\ \text{mol/dm}^3)^{-1}(0{,}010\ \text{cm})^{-1}\log 0{,}083 = 2{,}0 \times 10^4\ \text{dm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$.

**21.18** Una disolución de 2,00 g de un compuesto transmite el 60,0 % de la luz incidente a 430 nm, en una celda de 3,00 cm de largo. ¿Qué porcentaje de la luz a 430 nm será transmitida por una disolución de 4,00 g de este compuesto en la misma celda?

$A_2/A_1 = [\log(I_{\lambda,0}/I_\lambda)_2]/[\log(I_{\lambda,0}/I_\lambda)_1] = \varepsilon_\lambda c_{B,2} l_2/\varepsilon_\lambda c_{B,1} l_1 = c_{B,2}/c_{B,1} = 2$. Así que $\log(I_{\lambda,0}/I_\lambda)_2 = 2\log(1/0{,}60) = 0{,}444$ y $I_{\lambda,0}/I_\lambda = 2{,}78$. Tenemos $T = 1/2.78 = 0.36$ y se transmite el 36% de la luz.

**21.19** A 330 nm, el ion $Fe(CN)_6^{3-}$ (ac) tiene $\varepsilon$ = 800 dm$^3$ mol$^{-1}$ cm$^{-1}$, y el $Fe(CN)_6^{4-}$ (ac) tiene $\varepsilon$ = 320 dm$^3$ mol$^{-1}$ cm$^{-1}$. La reducción de $Fe(CN)_6^{3-}$ a $Fe(CN)_6^{4-}$ es seguida espectrofotométricamente en una celda de 1,00 cm de longitud. La disolución tiene una concentración inicial de $Fe(CN)_6^{3-}$ de 1,00 x 10$^{-3}$ mol dm$^{-3}$ y no tiene $Fe(CN)_6^{4-}$. Después de 340 s, la absorbancia es 0,701. Calcule el porcentaje de $Fe(CN)_6^{3-}$ que ha reaccionado.

Consideremos que los subíndices 3 y 4 denotan $Fe(CN)_6^{3-}$ y $Fe(CN)_6^{4-}$, respectivamente.
Usando $A = (\varepsilon_3 c_3 + \varepsilon_4 c_4)l$ y $c_3 + c_4 = 1{,}00 \times 10^{-3}$ mol/dm$^3$ da $0{,}701 = [(800\ \text{dm}^3/\text{mol-cm})c_3 + (320\ \text{dm}^3/\text{mol-cm})(0{,}00100\ \text{mol/dm}^3 - c_3)](1{,}00\ \text{cm})$. Encontramos $c_3 = 7{,}94 \times 10^{-4}$ mol/dm$^3$.
Entonces $c_3/c_{3,0} = 0{,}000794/0{,}00100 = 0{,}794$. El % que ha reaccionado es 20,6%.

## Sección 21.3 Rotación y vibración de moléculas diatómicas

**21.20** ¿Verdadero o falso? *(a)* Los espaciados entre niveles moleculares adyacentes traslacionales, rotacionales y vibracionales satisfacen $\Delta\varepsilon_{tr} < \Delta\varepsilon_{rot} < \Delta\varepsilon_{vib}$. *(b)* A temperatura ambiente, muchos niveles rotacionales de moléculas en fase gaseosas están significativamente poblados. *(c)* A temperatura ambiente, muchos niveles vibracionales del $O_2$ *(g)* están significativamente poblados. *(d)* Los niveles vibracionales de una molécula diatómica vienen

dados con precisión por la expresión del oscilador armónico $(v + \frac{1}{2})\ h\nu$. *(e)* Un estado electrónico enlazante de una molécula diatómica tiene un número finito de niveles vibracionales. *(f)* Como el número cuántico vibracional crece, el espaciado entre niveles vibracionales adyacentes de una molécula diatómica decrece. *(g)* $D_0 > D_e$. *(h)* Como el número cuántico rotacional $J$ crece, el espaciado entre niveles rotacionales adyacentes de una molécula diatómica crece.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** F. **(e)** V. **(f)** V. **(g)** F. **(h)** V.

## Sección 21.4 Espectros rotacionales y vibracionales de moléculas biatómicas

**21.21** ¿Verdadero o falso? *(a)* Las bandas de absorción de vibración-rotación en moléculas diatómicas siempre tienen $\Delta v = 1$. *(b)* Para espectros de absorción rotacional puros de moléculas diatómicas, sólo aparecen las líneas con $\Delta J = 1$. *(c)* Debido a que sólo las líneas con $\Delta J = 1$ están permitidas en espectros de rotación pura de moléculas diatómicas, dichos espectros sólo contienen una línea.

**(a)** F. **(b)** V. **(c)** F.

**21.22** Use los datos de la Tabla 21.1 en la Sección 21.4 para calcular $D_0$ para el estado electrónico fundamental del: *(a)* $^{14}N_2$; *(b)* $^{12}C^{16}O$.

Dividiendo la Ecuación (21.25) por $hc$ da $D_0/hc = D_e/hc - \frac{1}{2}\tilde{\nu}_e + \frac{1}{4}\tilde{\nu}_e\chi_e$.

**(a)** $D_0/hc = [79890 - \frac{1}{2}(2359) + \frac{1}{4}(14)]\ \text{cm}^{-1} = 78714\ \text{cm}^{-1}$;
$D_0 = (78714\ \text{cm}^{-1})(100\ \text{cm/m})(6{,}6261 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2{,}9979 \times 10^8\ \text{m/s}) = 1{,}5636 \times 10^{-18}\ \text{J} = 9{,}759\ \text{eV}$.

**(b)** $D_0/hc = [90544 - \frac{1}{2}(2170) + \frac{1}{4}(13)]\ \text{cm}^{-1} = 89462\ \text{cm}^{-1}$;
$D_0 = 1{,}7771 \times 10^{-18}\ \text{J} = 11{,}092\ \text{eV}$.

**21.23** *(a)* Explique por qué $D_e$ y $k_e$ para el $D^{35}Cl$ son esencialmente los mismos que $D_e$ y $k_e$ para el $H^{35}Cl$, pero los $D_0$ para estas dos especies son diferentes. *(b)* Use los datos de la Tabla 21.1 en la Sección 21.4 para calcular $D_0$ para cada una de estas dos especies. Desprecie la diferencia en $\tilde{\nu}_e\chi_e$ para estas dos especies.

**(a)** $D_e$ es la profundidad de la curva de energía electrónica $E_e$ y $k_e$ es igual a $E_e''(R_e)$. En la aproximación de Born–Oppenheimer, $E_e(R)$ se encuentra resolviendo la ecuación de Schrödinger (20.7) en la que los núcleos son fijos; las masas nucleares no aparecen en (20.7) y (20.6). Por lo tanto, $E_e(R)$ es el mismo para $^2H^{35}Cl$ y $^1H^{35}Cl$, que tienen las mismas cargas nucleares. A partir de la Ecuación (21.25), $D_0$ difiere de $D_e$ en la energía vibracional de punto cero. La frecuencia vibracional $\nu_e$ es igual a $(1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$. Las masas reducidas $\mu$ de $^2H^{35}Cl$ y $^1H^{35}Cl$ son muy diferentes, así que sus $\nu_e$ y sus $D_0$ también son diferentes.

**(b)** Para $^1H^{35}Cl$, $D_0/hc = D_e/hc - \frac{1}{2}\tilde{\nu}_e + \frac{1}{4}\tilde{\nu}_e\chi_e = [37240 - \frac{1}{2}(2990{,}9) + \frac{1}{4}(52{,}8)]\ \text{cm}^{-1} = 35758\ \text{cm}^{-1}$;
$D_0 = 7{,}103_1 \times 10^{-19}\ \text{J} = 4{,}433_4\ \text{eV}$. A partir de las Ecuaciones (21.23) y (18.79):
$\nu_{e,DCl}/\nu_{e,HCl} = (\mu_{HCl}/\mu_{DCl})^{1/2}$; $\mu_{HCl} = 1{,}00782(34{,}969)(\text{g/mol})/35{,}977N_A = (0{,}97959\ \text{g/mol})/N_A$;
$\mu_{DCl} = (1{,}9044\ \text{g/mol})/N_A$. Así que $\tilde{\nu}_{e,DCl} = (2990{,}9\ \text{cm}^{-1})(0{,}97959/1{,}9044)^{1/2} = 2145{,}1\ \text{cm}^{-1}$.
También, $D_{e,DCl} = D_{e,HCl}$. Para $^2H^{35}Cl$ entonces tenemos $D_0/hc = [37240 - \frac{1}{2}(2145) + \frac{1}{4}(53)]\ \text{cm}^{-1} = 36181\ \text{cm}^{-1}$ y $D_0 = 7{,}187 \times 10^{-19}\ \text{J} = 4{,}486\ \text{eV}$ (donde despreciamos el cambio en $\nu_e\chi_e$).

**21.24** Como se indicó antes de la Ecuación (21.20), la coordenada vibracional $x$ para una molécula diatómica es igual a $R - R_e$. Podemos estimar la desviación típica de $A$ de la longitud de enlace de una molécula diatómica de su valor de equilibrio correspondiente al punto cero de la vibración igualando la energía del estado vibracional fundamental del oscilador armónico a la expresión mecanoclásica de la energía potencial máxima de un oscilador armónico. Demuestre que esto da $A = (h / 4\pi^2\nu_e\mu)^{1/2}$. Utilice la Tabla 21.1 en la Sección 21.4 para calcular la desviación típica para el $H^{35}Cl$ y $^{14}N_2$.

$\frac{1}{2}h\nu_e = \frac{1}{2}kA^2$. Pero $\nu_e = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$, así que $k = 4\pi^2\mu\nu_e^2$; $\frac{1}{2}h\nu_e = 2\pi^2\mu\nu_e^2A^2$ y $A = (h/4\pi^2\mu\nu_e)^{1/2}$. Para $H^{35}Cl$, $\mu = (1,0)(35,0)g/(36,0)(6,02 \times 10^{23}) = 1,6 \times 10^{-24}$ g y $\nu_e = (2,998 \times 10^{10}$ cm/s)(2991 cm$^{-1}$) = $9,0 \times 10^{13}$ s$^{-1}$, así que $A = [(6,63 \times 10^{-34}$ J s)/$4\pi^2(1,6 \times 10^{-27}$ kg)$(9,0 \times 10^{13}$/s)$]^{1/2} = 1,1 \times 10^{-11}$ m = 0,11 Å. Para $^{14}N_2$, $\mu = 14(14)g/28N_A = 1,16 \times 10^{-23}$ g, $\nu_e = 7,1 \times 10^{13}$ s$^{-1}$ y $A = 0,045$ Å.

**21.25** Si la transición rotacional $J = 2$ a 3 para una molécula diatómica ocurre a $\lambda = 2$ cm, calcule $\lambda$ para la transición $J = 6$ a 7 de esta molécula.

Usando (21.31) da $\lambda = c/\nu = c/2(J + 1)B$, así que 2,00 cm $= c/2(3)B$ y $B = c/(12,0$ cm). Entonces tenemos $\lambda = c/2(J + 1)c(12,0$ cm$)^{-1} = (6,0$ cm$)/(J + 1)$. $\lambda_{6\rightarrow7} = (6,0$ cm$)/7 = 0,86$ cm.

**21.26** La transición $J = 0 \rightarrow 1$, $v = 0 \rightarrow 0$ para el $^1H\,^{79}Br$ ocurre a 500,7216 GHz, y para el $^1H^{81}Br$ a 500,5658 GHz. *(a)* Calcular la distancia de enlace $R_0$ en cada una de estas moléculas. Utilice la Tabla 21.2. Desprecie la distorsión centrífuga. *(b)* Prediga la frecuencia de la transición $J = 1 \rightarrow 2$, $v = 0 \rightarrow 0$ para el $^1H\,^{79}Br$. *(c)* Prediga la frecuencia de la transición $J = 0 \rightarrow 1$, $v = 0 \rightarrow 0$ para el $^2H\,^{79}Br$. [Realmente, cada transición rotacional pura de estas especies se desdobla en varias líneas, debido al momento cuadrupolar eléctrico (*Levine* (1975), pág. 224) de los núcleos $^{79}Br$ y $^{81}Br$. Las frecuencias dadas corresponden a los centros de las transiciones $J = 0 \rightarrow 1$].

Partiendo de las Ecuaciones (21.31), (21.33), y (21.15): $\nu_{J\rightarrow J+1} = 2(J + 1)B_0 = 2h/8\pi^2I_0 = h/4\pi^2\mu R$ y $R_0 = (h/\mu\nu)^{1/2}/2\pi$.

**(a)** Usando la tabla de masas atómicas da $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2) = (1,0078250)(78,91834)g/(79,92616_5)(6,02214 \times 10^{23}) = 1,652431 \times 10^{-24}$ g para $^1H^{79}Br$ y $\mu = 1,652945 \times 10^{-24}$ g para $^1H^{81}Br$.
Para $^1H^{79}Br$, $R_0 = [(6,62607 \times 10^{-34}$ J s)/$(1,652431 \times 10^{-27}$ kg)$(500,7216 \times 10^9$/s)$]^{1/2}/2\pi = 1,424257$ Å.
Para $^1H^{81}Br$, obtenemos $R_0 = 1,424257$ Å.

**(b)** Para $J = 1 \rightarrow 2$, $\nu = 2(J + 1)B_0 = 4B_0 = 2\nu_{J=0\rightarrow1} = 2(500,7216$ GHz) = 1001,4432 GHz despreciando la distorsión centrífuga.

**(c)** Para la transición de $J = 0$ a 1, $\nu_{DBr}/\nu_{HBr} = 2B_{0,DBr}/2B_{0,HBr} = \mu_{HBr}/\mu_{DBr}$, ya que $R_0$ no cambia esencialmente por sustitución isotópica.
$\mu_{DBr} = (2,014102)(78,91834)g/(80,93244_2)(6,02214 \times 10^{23}) = 3,261264 \times 10^{-24}$ g. $\mu_{HBr}/\mu_{DBr} = 1,652431/3,261264 = 0,506684$ y $\nu_{DBr} = 0,506684(500,7216$ GHz) = 253,708 GHz.

**21.27** La transición $J = 2 \rightarrow 3$ rotacional pura para el estado vibracional fundamental del $^{39}K^{37}Cl$ ocurre a 22.410 MHz. Despreciando la distorsión centrífuga, prediga la frecuencia de la transición rotacional pura $J = 0 \rightarrow 1$ del: *(a)* $^{39}K^{37}Cl$; *(b)* $^{39}K^{35}Cl$.

A partir de la Ecuación (21.31), $\nu_{J\to J+1} = 2B_0(J+1)$, así que $B_0(^{39}K^{37}Cl) = (22410\ MHz)/2(3) = 3735\ MHz$.

**(a)** $\nu = 2(3735\ MHz)1 = 7470\ MHz$.

**(b)** El razonamiento del Problema 21.23a muestra que $R_e$ para dos especies isotópicas es el mismo; además, $R_0$ debería diferir sólo ligeramente para las dos especies (ver, por ejemplo, el Problema 21.26). Las Ecuaciones (21.33) y (21.15) entonces dan $B_0(^{39}K^{35}Cl)/B_0(^{39}K^{37}Cl) = I_0(^{39}K^{37}Cl)/I_0(^{39}K^{35}Cl) = \mu(^{39}K^{37}Cl)/\mu(^{39}K^{35}Cl) = 18{,}9693/18{,}4292 = 1{,}02931$, donde las masas reducidas se calculan como $m_Am_B/(m_A + m_B)$. Entonces $B_0(^{39}K^{35}Cl) = 1{,}02931(3735\ MHz) = 3844\ \bar{3}\ MHz$ y $\nu_{J=0\to1} = 2(3844\ \bar{3}\ MHz) = 7689\ MHz$ para $^{39}K^{35}Cl$.

**21.28** Verifique que si no se considera la interacción vibración-rotación, se obtiene la Ecuación (21.38) para $\tilde{\nu}_P$.

La Ecuación anterior a (21.37) es $\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_{origen} + \tilde{B}_e J'(J'+1) - \tilde{B}_e J''(J''+1)$. Para las líneas de la rama $P$, $J' = J'' - 1$ y $J'(J'+1) - J''(J''+1) =$
$(J''-1)J'' - J''(J''+1) = -2J''$, así que $\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_{origen} - 2\tilde{B}_e J''$.

**21.29** Verifique las Ecuaciones (21.39) y (21.40) para los números de onda de las ramas $R$ y $P$.

Operando la Ecuación (21.39) da $\tilde{\nu}_R = \tilde{\nu}_{origen} + 2\tilde{B}_e(J''+1) -$
$\tilde{\alpha}_e\upsilon'(J''^2 + 3J'' + 2) + \tilde{\alpha}_e\upsilon''(J''^2 + J'') - \tilde{\alpha}_e(J''+1)$. Despreciando la distorsión centrífuga, la Ecuación (21.26) da $\tilde{\nu}_R = (E_{J''+1,\upsilon'} - E_{J'',\upsilon''})/hc = \tilde{\nu}_e(\upsilon' + \frac{1}{2}) - \tilde{\nu}_e x_e(\upsilon' + \frac{1}{2})^2 + \tilde{B}_e(J''+1)(J''+2) -$
$\tilde{\alpha}_e(\upsilon' + \frac{1}{2})(J''+1)(J''+2) - \tilde{\nu}_e(\upsilon'' + \frac{1}{2}) + \tilde{\nu}_e x_e(\upsilon'' + \frac{1}{2})^2 - \tilde{B}_e J''(J''+1) + \tilde{\alpha}_e(\upsilon'' + \frac{1}{2})J''(J''+1) = \tilde{\nu}_e$
$(\upsilon' - \upsilon'') - \tilde{\nu}_e x_e(\upsilon'^2 + \upsilon' - \upsilon''^2 - \upsilon'') + \tilde{B}_e(2J''+2) + \tilde{\alpha}_e\upsilon''(J''^2 + J'') - \tilde{\alpha}_e\upsilon'(J''^2 + 3J'' + 2) -$
$\tilde{\alpha}_e(J''+1)$, que teniendo en cuenta la Ecuación (21.34) tiene la misma forma de la Ecuación (21.39).
Cuando se opera (21.40) es $\tilde{\nu}_P = \tilde{\nu}_{origen} - 2B_eJ'' + \tilde{\alpha}_e\upsilon'(J'' - J''^2) + \tilde{\alpha}_e\upsilon''(J'' + J''^2) + \tilde{\alpha}_eJ''$.
Entonces $\tilde{\nu}_P = (E_{J''-1,\upsilon'} - E_{J'',\upsilon''})/hc$ y usando (21.26) se obtiene la forma operada de (21.40).

**21.30** Para el $^{16}O_2$, $\tilde{\nu}_e = 1580\ cm^{-1}$. Calcule $k_e$ para el $^{16}O_2$.

$\nu_e = (1/2\pi)(k_e/\mu)^{1/2}$ y $k_e = 4\pi^2\nu_e^2\mu = 4\pi^2c^2\tilde{\nu}_e^2\mu = 4\pi^2(2.998 \times 10^{10}\ cm/s)^2 \times$
$(1580\ cm^{-1})^2(15{,}99491\ g/2(6{,}0221 \times 10^{23}) = 1{,}176 \times 10^6\ din/cm =$
$11{,}76\ mdin/Å = 1176\ N/m$, donde utilizamos $\mu = m_Am_A/(m_A + m_A) = m_A/2$.

**21.31** *(a)* A partir de los datos de IR que siguen a la Ecuación (21.36), calcule $\tilde{\nu}_e$ y $\tilde{\nu}_e\chi_e$ para el $^1H^{35}Cl$. *(b)* Use los resultados de *(a)* para predecir $\tilde{\nu}_{origen}$ para la transición $\nu = 0 \to 6$ de esta molécula.

**(a)** Partiendo de la Ecuación (21.34), $\tilde{\nu}_{origen}(0 \to 1) = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e$ y $\tilde{\nu}_{origen}(0 \to 2) = 2\tilde{\nu}_e - 6\tilde{\nu}_e x_e$.
Por lo tanto, $3\tilde{\nu}_{origen}(0 \to 1) - \tilde{\nu}_{origen}(0 \to 2) = \tilde{\nu}_e = 3(2886{,}0\ cm^{-1}) - 5668{,}0\ cm^{-1} = 2990{,}0\ cm^{-1}$.
Entonces $\tilde{\nu}_e x_e = \frac{1}{2}[\tilde{\nu}_e - \tilde{\nu}_{origen}(0 \to 1)] = \frac{1}{2}(2990{,}0 - 2886{,}0)cm^{-1} = 52{,}0\ cm^{-1}$.

**(b)** A partir de (21.34), $\tilde{\nu}_{origen}(0 \to 6) = 6(2990{,}0\ cm^{-1}) - 42(52{,}0\ cm^{-1}) = 15756\ cm^{-1}$.

**21.32** En la banda $\nu = 0 \to 1$ del espectro IR del $^{12}C^{16}O$, las cuatro líneas cercanas a la banda origen están en 2150,858; 2147,084; 2139,427 y 2135,548 $cm^{-1}$, situándose la banda origen entre la segunda y tercera de estas bandas. *(a)* Calcule los valores iniciales y finales de $J$ para cada una de esas líneas sin mirar las figuras del

texto, y explicando el razonamiento. *(b)* Encuentre $\tilde{\alpha}_e$, $\tilde{\beta}_e$ y $\tilde{\nu}_{origen}$. Un buen método es minimizar la suma de los cuadradros de las desviaciones calculadas en los números de onda observados mediante el programa Excel Solver. *(c)* Encuentre $R_e$ para $^{12}C^{16}O$.

**(a)** La distancia de una línea a la banda origen es el cambio de energía rotacional para la transición. La regla de selección es $\Delta J = \pm 1$ y los espacios entre niveles rotacionales aumentan cuando $J$ aumenta. Por lo tanto las dos líneas más cercanas a la banda origen corresponden a los niveles $J = 0$ y 1. La línea de 2139 $cm^{-1}$ es más baja en frecuencia y energía que la banda origen, y por tanto debe ser la línea que va asociada al salto $J = 1 \rightarrow 0$, donde la energía rotacional decrece. La línea 2147 $cm^{-1}$ corresponde al cambio $J = 0 \rightarrow 1$. La línea 2151 $cm^{-1}$ corresponde al salto $J = 1 \rightarrow 2$. La línea 2135.5 $cm^{-1}$ corresponde al salto $J = 2 \rightarrow 1$.

**(b)** Sean $a$, $b$, $c$, $d$ los cuatro números de onda en orden de números de onda crecientes. Considerando (21.40) y (21.39), tenemos

$$a = \tilde{\nu}_{origen} - (2\tilde{B}_e - 2\tilde{\alpha}_e)2 - 4\tilde{\alpha}_e = \tilde{\nu}_{origen} - 4\tilde{B}_e$$
$$b = \tilde{\nu}_{origen} - (2\tilde{B}_e - 2\tilde{\alpha}_e)1 - \tilde{\alpha}_e = \tilde{\nu}_{origen} - 2\tilde{B}_e + \tilde{\alpha}$$
$$c = \tilde{\nu}_{origen} + (2\tilde{B}_e - 2\tilde{\alpha}_e)1 - \tilde{\alpha}_e = \tilde{\nu}_{origen} + 2\tilde{B}_e - 3\tilde{\alpha}$$
$$d = \tilde{\nu}_{origen} + (2\tilde{B}_e - 2\tilde{\alpha}_e)2 - 4\tilde{\alpha}_e = \tilde{\nu}_{origen} + 4\tilde{B}_e - 8\tilde{\alpha}$$

Se asignan tres celdas de una hoja de cálculo para $\tilde{\nu}_{origen}$, $\tilde{B}_e$, y $\tilde{\alpha}_e$. Los valores iniciales para $\tilde{\nu}_{origen}$ pueden tomarse como el promedio de $b$ y $c$, es decir 2143.25 $cm^{-1}$. Los valores iniciales de $\tilde{B}_e$ y $\tilde{\alpha}_e$ pueden considerarse cero. Las cuatro fórmulas para los valores $a$, $b$, $c$, y $d$ se introducen en cuatro celdas y se calculan y se suman los cuadrados de las desviaciones de los valores de las fórmulas $a$, $b$, $c$, y $d$ con respecto a los valores observados. Se programa el Solver para que minimice la suma de los cuadrados de las desviaciones variando $\tilde{\nu}_{origen}$, $\tilde{B}_e$, y $\tilde{\alpha}_e$, con la condición de que $\tilde{B}_e$ y $\tilde{\alpha}_e$ sean positivas. Se encuentra un ajuste excelente con las líneas observadas con $\tilde{\nu}_{origen} = 2143{,}2695\ cm^{-1}$, $\tilde{B}_e = 1{,}93023\ cm^{-1}$, y $\tilde{\alpha}_e = 0{,}016411$.

**(c)** Partiendo de (21.16) y (21.15), $B_e = h/8\pi^2\mu R_e^2$ y $R_e = (h/8\pi^2\mu B_e)^{1/2}$.
$\mu = [(12)(15{,}994915)/27{,}994915]g/(6{,}02214 \times 10^{23}) = 1{,}138500 \times 10^{-23}$ g.
$B_e = \tilde{B}_e c = (1{,}93023\ cm^{-1})(2{,}997925 \times 10^{10}\ cm/s) = 5{,}78668 \times 10^{10}\ s^{-1}$.
$R_e = [(6{,}62607 \times 10^{-34}\ J\ s)/8\pi^2(1{,}138500 \times 10^{-26}\ kg)(5{,}78668 \times 10^{10}\ s^{-1})]^{1/2} = 1{,}12863 \times 10^{-10}$ m = 1,12863 Å, que es menor que $R_0$ en el ejemplo 21.3.

**21.33** Use los datos de la Tabla 21.1 para calcular las poblaciones relativas, a 300 K, de los niveles rotacionales desde $J = 0$ hasta $J = 6$, del nivel vibracional $v = 0$ para el $^1H^{35}Cl$.

Despreciando la distorsión centrífuga, la Ecuación (21.26) da los niveles de rotación-vibración $\upsilon = 0$ como $E_{vib\text{-}rot} = \frac{1}{2}h\nu_e - \frac{1}{4}h\nu_e x_e + hB_e J(J+1) - \frac{1}{2}h\alpha_e J(J+1)$. Para $J = 0$, $E_{vib\text{-}rot}(0) = \frac{1}{2}h\nu_e - \frac{1}{4}h\nu_e x_e$. Tenemos $E_{vib\text{-}rot}(J) - E_{vib\text{-}rot}(0) = h(B_e - \frac{1}{2}\alpha_e)J(J+1) = (\tilde{B}_e - \frac{1}{2}\tilde{\alpha}_e)hcJ(J+1)$. $(\tilde{B}_e - \frac{1}{2}\tilde{\alpha}_e)hc/kT = [10{,}594 - \frac{1}{2}(0{,}31)]\ cm^{-1}(100\ cm/m)(6{,}6261 \times 10^{-34}\ J\ s)(2{,}9979 \times 10^8\ m/s)/(1{,}3807 \times 10^{-23}\ J/K)(300\ K) = 0{,}05006_4$. La degeneración de cada nivel es $2J + 1$, así que la ley de distribución de Boltzmann da la población relativa como $N_J/N_0 = (2J+1)e^{-\Delta E/kT} = (2J+1)\exp[-(\tilde{B}_e - \frac{1}{2}\tilde{\alpha}_e)hcJ(J+1)/kT] = (2J+1)e^{-0.05006 4J(J+1)}$. Encontramos

| $J$ | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_J/N_0$ | 1 | 2,714 | 3,703 | 3,839 | 3,307 | 2,450 | 1,588 |

**21.34** Relacione cada uno de los símbolos $B_e$, $\alpha_e$, D, $\nu_e\chi_e$ con uno de estos términos: anarmonicidad, interacción, vibración-rotación, distorsión centrífuga, constante rotacional.

$B_e$—constante rotacional; $\alpha_e$—interacción vibración-rotación;
$D$—distorsión centrífuga; $\nu_e x_e$—anarmonicidad.

**21.35** *(a)* Para el $O_2$, $O_2^+$, y $O_2^-$, ¿qué especie tiene la mayor $k_e$ en el estado electrónico fundamental y cuál la menor? *(b)* Para el $N_2$ y $N_2^+$, ¿qué especie tiene mayor $\nu_e$ en el estado electrónico fundamental? *(c)* Para el $N_2$ y $O_2$, ¿qué molécula tiene la mayor $k_e$ en el estado electrónico fundamental? *(d)* Para el $Li_2$ y $Na_2$, ¿qué molécula tiene mayor energía rotacional en el nivel $J = 1$?

**(a)** Partiendo de la Figura 20.17, $O_2$ tiene 4 electrones enlazantes más que electrones antienlazantes, $O_2^+$ tiene 5 electrones netos enlazantes, y $O_2^-$ tiene 3 electrones netos enlazantes. Por lo tanto $O_2^+$ tiene el enlace más fuerte y la mayor $k_e$ y $O_2^-$ tiene la $k_e$ más pequeña.

**(b)** Utilizando la Figura 20.14 se muestra que $N_2$ tiene 6 electrones netos enlazantes y $N_2^+$ tiene 5 electrones netos enlazantes, así que $N_2$ tiene el enlace más fuerte, la mayor $k_e$ y el mayor $\nu_e$ ya que $\nu_e = (1/2\pi)(k_e/\mu)^{1/2}$.

**(c)** $N_2$ tiene un triple enlace y $O_2$ un enlace doble. El enlace $N_2$ es más fuerte y tiene la $k_e$ mayor.

**(d)** $E_{rot} = J(J+1)\hbar^2/2I$, donde $I = \mu R_e^2$. Un átomo Na es más pesado y más grande que un átomo Li, así que $Na_2$ tiene $\mu$ y $R_e$ más grandes. Entonces $E_{rot,J=1}$ es mayor para $Li_2$.

## Sección 21.5 Simetría molecular

**21.36** ¿Verdadero o falso? (a) $\hat{C}_4^2 = \hat{C}_2$; (b) $\hat{C}_3^4 = \hat{C}_3$; (c) $\hat{\sigma}^3 = \sigma$; (d) $\hat{S}_3^3 = \hat{E}$.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** V. **(d)** F.

**21.37** Enumere todos los elementos de simetría presentes en: *(a)* $H_2S$; *(b)* $CF_3Cl$; *(c)* $XeF_4$; *(d)* $PCl_5$; *(e)* $IF_5$; *(f)* *p*-dibromobenceno; *(g)* HCl; *(h)* $CO_2$.

**(a)** Un eje $C_2$ y dos planos de simetría.

**(b)** Un eje $C_3$ (a través del enlace CCl) y tres planos de simetría (conteniendo cada uno C, Cl, y un F).

**(c)** La molécula es plana cuadrada. Un eje $C_4$ perpendicular al plano molecular; un eje $S_4$ y un eje $C_2$, cada uno coincidente con el eje $C_4$; un plano de simetría coincidente con el plano molecular; cuatro planos de simetría perpendiculares al plano molecular; cuatro ejes $C_2$ en el plano molecular (dos que pasan a través de pares de F contrarios y dos entre los F); un centro de simetría.

**(d)** La estructura es bipiramidal trigonal. Un eje $C_3$; un eje $S_3$ coincidente con el eje $C_3$; un plano (horizontal) de simetría que contiene el ecuatorial de Cl; tres planos de simetría, conteniendo cada uno dos axiales de Cl; tres ejes $C_2$, situado cada uno en el plano de simetría horizontal.

**(e)** El método VSEPR muestra que la estructura es una pirámide de base cuadrada. Un eje $C_4$ y cuatro planos de simetría.

**(f)** Un eje $C_2$ perpendicular al plano molecular; un centro de simetría; dos ejes $C_2$ en el plano molecular; tres planos de simetría — uno coincidente con el plano molecular y dos perpendiculares a él. Ver Problema 21.39c.

**(g)** Un eje $C_\infty$ que pasa a través de los núcleos y un número infinito de planos de simetría, conteniendo cada uno el eje $C_\infty$.

**(h)** Un eje $C_\infty$ (que también es un eje $S_\infty$); un número infinito de planos de simetría a través de este eje; un plano de simetría perpendicular a este eje; un centro de simetría y un número infinito de ejes $C_2$ perpendiculares al eje molecular.

**21.38** Enumere todas las operaciones de simetría para *(a)* $H_2S$; *(b)* $CF_3Cl$.

**(a)** Los elementos de simetría (Problema 21.37a) son un eje $C_2$ y dos planos de simetría, a los que llamamos $\sigma_a$ y $\sigma_b$. Las operaciones de simetría son $\hat{E}$, $\hat{C}_2$, $\hat{\sigma}_a$, $\hat{\sigma}_b$.

**(b)** $\hat{E}$, $\hat{C}_3$, $\hat{C}_3^2$, $\hat{\sigma}_a$, $\hat{\sigma}_b$, $\hat{\sigma}_c$.

**21.39** La operación de inversión $\hat{i}$ mueve un núcleo de x, y z a –x, –y, –z. ¿Qué efecto causa cada una de las siguientes operaciones de simetría sobre un núcleo en x, y, z?: *(a)* Una rotación $\hat{C}_2$ en torno al eje z; *(b)* una reflexión en el plano x,y; *(c)* una rotación $\hat{S}_2$ en torno al eje z. Sobre la respuesta de *(c)*, ¿qué puede establecerse sobre la operación $\hat{S}_2$?

**(a)** Mueve un núcleo de $(x, y, z)$ a $(-x, -y, z)$.

**(b)** Desde $(x, y, z)$ a $(x, y, -z)$.

**(c)** La rotación $\hat{S}_2$ sobre el eje $z$ consiste en una rotación $\hat{C}_2$ sobre $z$ seguida por una reflexión en el plano $xy$. Partiendo de las respuestas a los apartados *(a)* y *(b)* esto mueve un punto en $(x, y, z)$ a $(-x, -y, -z)$. Vemos que $\hat{S}_2 = \hat{i}$.

## Sección 21.6 Rotación de moléculas poliatómicas

**21.40** Sin hacer ningún cálculo, describa lo más completamente que pueda la localización de los ejes principales de inercia de: *(a)* $BF_3$; *(b)* $H_2O$; *(c)* $CO_2$.

**(a)** Los tres ejes principales se cortan en el núcleo B (que es el centro de masas). Un eje principal es perpendicular al plano molecular (y coincide con el eje $C_3$). Los otros dos ejes principales están en el plano molecular; puede hacerse que uno de ellos coincida con un enlace BF, y el otro es perpendicular a éste. (Como en $XeF_4$, la orientación de los ejes principales no es única).

**(b)** Los tres ejes principales se cortan en el centro de masas, que está en el eje $C_2$. Un eje principal coincide con el eje $C_2$. El segundo está en el plano molecular y es perpendicular al eje $C_2$. El tercero es perpendicular al plano molecular.

**(c)** Los tres ejes principales se cortan en el núcleo C. Un eje principal coincide con el eje molecular (que es un eje $C_\infty$); los otros dos pueden tomarse como dos ejes cualesquiera a través de C que sean perpendiculares al eje molecular y perpendiculares el uno al otro.

**21.41** Clasifique como trompo esférico, simétrico o asimétrico cada una de las siguientes moléculas: *(a)* $SF_6$; *(b)* $IF_5$; *(c)* $H_2S$; *(d)* $PF_3$; *(e)* benceno; *(f)* $CO_2$; *(g)* $^{35}ClC^{37}Cl_3$ *(h)* $BF_3$.

**(a)** $SF_6$ tiene más de un eje $C_3$ no coincidente y es un trompo esférico.

**(b)** $IF_5$ (que es una pirámide de base cuadrada) tiene un eje $C_4$ y es un trompo simétrico.

**(c)** Un eje $C_2$. Trompo asimétrico.

**(d)** Un eje $C_3$. Trompo simétrico.

**(e)** Un eje $C_6$. Trompo simétrico.

**(f)** Un eje $C_\infty$. Trompo simétrico.

**(g)** Un eje $C_3$. Trompo simétrico.

**(h)** Simétrico.

**21.42** La longitud de enlace en el $BF_3$ es 1,313 Å. Calcule los momentos principales de inercia del $^{11}B^{19}F_3$.

Los ejes principales se cortan en el centro de masas, que es el núcleo B. Un eje principal es el eje $C_3$. Para este eje, $I_c = \sum_i m_i r_{i,c}^2 = 3(18{,}998 \text{ uma})(1{,}313 \text{ Å})^2 = 98{,}3 \text{ uma Å}^2$. Los otros dos ejes principales están en el plano molecular y podemos tomar uno de ellos coincidente con un enlace B–F. Por lo tanto, $I_a = \sum_i m_i r_{i,a}^2 = 2(18{,}998 \text{ uma})[(1{,}313 \text{ Å})(\text{sen } 60°)]^2 = 49{,}1 \text{ uma Å}^2$. Con un eje $C_3$, $BF_3$ es un trompo simétrico, así que $I_b = I_a = 49{,}1 \text{ uma Å}^2$. $I_b$ puede calcularse también tomando las distancias desde los átomos F a una línea dentro del plano a través de B y perpendicular a un enlace B–F: $I_b = (19{,}0 \text{ uma})(1{,}313 \text{ Å})^2 + 2[(\cos 60°)(1{,}313 \text{ Å})]^2(19{,}0 \text{ uma}) = 49{,}1 \text{ uma Å}^2$.

**21.43** Para el $PCl_5$, las dos longitudes de enlace axial son 2,12 Å y las tres ecuatoriales son 2,02 Å. Calcular $I_a$, $I_b$ e $I_c$ para el $^{31}P^{35}Cl_5$.

Un eje principal de este trompo simétrico es el eje $C_3$ a través de los enlaces axiales. Para este eje, $I = 3(34{,}97 \text{ uma})(2{,}02 \text{ Å})^2 = 428 \text{ uma Å}^2$. Otro eje principal puede tomarse para que coincida con un enlace ecuatorial P–Cl, y para este eje $I = 2(34{,}97 \text{ uma})(2{,}12 \text{ Å})^2 + 2(34{,}97 \text{ uma})[(2{,}02 \text{ Å})(\text{sen } 60°)]^2 = 528 \text{ uma Å}^2$. Como este es un trompo simétrico, los momentos de inercia sobre los ejes principales que son perpendiculares al eje $C_3$ son iguales, y el tercer momento principal es 528 uma Å$^2$.

**21.44** Para el $CF_3I$, las constantes rotacionales son $\tilde{A} = 0{,}1910 \text{ cm}^{-1}$ y $\tilde{B} = 0{,}05081 \text{ cm}^{-1}$. *(a)* Calcule $E_{rot}/h$ para los niveles rotacionales $J = 0$ y $J = 1$. *(b)* Calcule las dos frecuencias de absorción más bajas en microondas.

La molécula es un trompo simétrico con $I_a \neq I_b = I_c$. Partiendo de la Ecuación (21.45), $E_{rot}/h = BJ(J+1) + (A - B)K^2 = [\tilde{B}J(J+1) + (\tilde{A} - \tilde{B})K^2]c$.

**(a)** Para $J = 0$, $K = 0$ y $E_{rot}/h = 0$. Para $J = 1$, $K = -1, 0, 1$. Para $J = 1$ y $K = 0$, $E_{rot}/h = 2\tilde{B}c = 2(0{,}05081 \text{ cm}^{-1})(2{,}9979 \times 10^{10} \text{ cm/s}) = 3{,}046 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$. Para $J = 1$ y $|K| = 1$, $E_{rot}/h = [2\tilde{B} + (\tilde{A} - \tilde{B})]c = (\tilde{B} + \tilde{A})c = (0{,}2418 \text{ cm}^{-1})c = 7{,}249 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

**(b)** Partiendo de la Ecuación (21.47), $\nu = 2B(J+1) = 2\tilde{B}c\,(J+1) = 2\tilde{B}c\,,\ 4\tilde{B}c\,,\ldots = 3{,}046 \times 10^9\ s^{-1}$, $6{,}093 \times 10^9\ s^{-1}, \ldots = 3046$ MHz, 6093 MHz.

**21.45** Las longitudes de enlace $R_0$ en la molécula lineal OCS son $R_{OC} = 1{,}160$ Å y $R_{CS} = 1{,}560$ Å. *(a)* La coordenada $z$ del centro de masas (com) de una serie de partículas con masas $m_i$ y $z$ coordenadas $z_i$ es $z_{com} = (\Sigma_i\, m_i z_i)/(\Sigma_i\, m_i)$. Calcule la posición del centro de masas del $^{16}O\,^{12}C\,^{32}S$. *(b)* Calcule el momento de inercia del $^{16}O^{12}C^{32}S$ en torno a un eje que pase por el centro de masas y sea perpendicular al eje molecular. *(c)* Calcule las tres frecuencias de absorción más bajas del $^{16}O^{12}C^{32}S$ en microondas.

**(a)** Consideremos que la molécula está en la mitad positiva del eje $z$ con el origen en el núcleo del oxígeno. Entonces, $z_{com} = [12(1{,}160\ Å) + 31{,}972071(2{,}720\ Å)]/59{,}966986 = 1{,}682$ Å.

**(b)** $I_0 = \sum_i m_i r_i^2 = [(15{,}994915)(1{,}682)^2 + 12(1{,}682 - 1{,}160)^2 + 31{,}972071(2{,}720 - 1{,}682)^2]$(g Å)$^2$/$(6{,}02214 \times 10^{23}) = 1{,}377_7 \times 10^{-22}$ g Å$^2$ $= 1{,}377_7 \times 10^{-45}$ kg m$^2$.

**(c)** $\nu_{J \to J+1} = 2(J+1)B_0$. $B_0 = h/8\pi^2 I_0 = (6{,}62608 \times 10^{-34}\ J\ s)/8\pi^2(1{,}377_7 \times 10^{-45}\ kg\ m^2) = 6{,}091_2 \times 10^9\ s^{-1}$. $\nu_{0 \to 1} = 2B_0 = 12{,}18$ GHz; $\nu_{1 \to 2} = 4B_0 = 24{,}36$ GHz; $\nu_{2 \to 3} = 6B_0 = 36{,}55$ GHz.

**21.46** El análisis del espectro de infrarrojo del $^{12}C^{16}O_2$ da la constante rotacional $\tilde{B}_0 = 0{,}39021\ cm^{-1}$. Calcule la distancia de enlace CO en $CO_2$.

$B_0 = \tilde{B}_0 c = (0{,}39021\ cm^{-1})(2{,}99792 \times 10^{10}\ cm/s) = 1{,}16982 \times 10^{10}\ s^{-1}$.
$I_0 = h/8\pi^2 B_0 = (6{,}62607 \times 10^{-34}\ J\ s)/8\pi^2(1{,}16982 \times 10^{10}\ s^{-1}) = 7{,}1738 \times 10^{-46}$ kg m$^2$.
El centro de masas está en el átomo de carbono y los ejes principales pasan a través de este átomo.
Si $d$ es la longitud del enlace CO, entonces $I_0 = \sum_i m_i r_i^2 = m_O d^2 + m_O d^2 = 2m_O d^2$, así que $d = (I_0/2m_O)^{1/2} = [(7{,}1738 \times 10^{-46}\ kg\ m^2)(6{,}02214 \times 10^{23})/2(15{,}994915 \times 10^{-3})kg]^{1/2} = 1{,}162 \times 10^{-10}$ m $= 1{,}62$ Å.

## Sección 21.8 Vibración de moléculas poliatómicas

**21.47** Dé el número de modos normales de vibración del: *(a)* $SO_2$; *(b)* $C_2F_2$; *(c)* $CCl_4$.

**(a)** Siguiendo el método VSEPR, $SO_2$ es no lineal; $3N - 6 = 9 - 6 = 3$.

**(b)** Lineal. $3N - 5 = 7$. **(c)** $3N - 6 = 9$.

**21.48** El vapor de $H_2O$ tiene una banda de absorción en IR a $\sigma_0 = 7252\ cm^{-1}$. El nivel vibracional más bajo para esta banda es 000. ¿Cuáles son las posibilidades para el nivel vibracional superior?

Buscamos grupos de números enteros $i$, $j$, $k$ de modo que $3657i + 1595j + 3756k$ sea ligeramente mayor que 7252. Por un método sistemático de ensayo y error (mejor estableciendo primero que $j = 0$ y buscando para $i$ y $k$ valores adecuados, después estableciendo que $j = 1$ y buscando $i$ y $k$, luego estableciendo que $j = 2$, etc.) da las posibilidades $v_1 v_2^l v_3$ para la banda 7252 cm$^{-1}$ como (entre paréntesis las frecuencias calculadas): 200 (7314), 101 (7413), 002 (7512).

**21.49** Utilice los datos de la Sección 21.8 para calcular el punto cero de energía vibracional de: (a) $CO_2$; (b) $H_2O$.

**(a)** $\frac{1}{2}\sum_i h\nu_i = \frac{1}{2}hc\sum_i \tilde{\nu}_i = \frac{1}{2}hc(1340 + 667 + 667 + 2349)\ \text{cm}^{-1} = 4{,}99 \times 10^{-20}\ \text{J} = 0{,}311\ \text{eV}.$

**(b)** $\frac{1}{2}hc(3657 + 1595 + 3756)\ \text{cm}^{-1} = 8{,}95 \times 10^{-20}\ \text{J} = 0{,}558\ \text{eV}.$

**21.50** A continuación se describen dos de los modos normales de vibración del $BF_3$. Determine si cada uno de ellos es activo o inactivo en IR. *(a)* Tensión simultanea de cada enlace. *(b)* Cada átomo moviéndose perpendicularmente al plano molecular, con B moviéndose en dirección opuesta a los átomos F.

**(a)** Inactivo, ya que el momento dipolar no cambia.

**(b)** Activo, ya que el momento dipolar cambia.

## Sección 21.9 Espectroscopia infrarroja

**21.51** Establezca cuál de los siguientes pares de vibraciones tiene la frecuencia vibracional más alta: *(a)* tensión C=C, tensión C≡C; *(b)* tensión C–H, tensión C–D; *(c)* tensión C–H, flexión $CH_2$.

$\nu = (1/2\pi)\sqrt{k/\mu}$ .

**(a)** El enlace C≡C es más fuerte y tiene la mayor $k$ y el mayor $\nu$.

**(b)** C—H tiene el $\mu$ más pequeño y el mayor $\nu$.

**(c)** Las vibraciones de flexión tienen generalmente menos frecuencia que las de tensión, así que el enlace C—H tiene el $\nu$ mayor.

**21.52** Las vibraciones de tensión C–H en compuestos orgánicos aparecen cercanas a los 2900 $\text{cm}^{-1}$. ¿Cercano a qué número de ondas podría aparecer la vibración de tensión C–D?

$\tilde{\nu} = \nu/c = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}/c$. La sustitución isotópica no afecta a los electrones y por lo tanto, no afecta a $k$. Tenemos $\mu = m_1m_2/(m_1 + m_2) \approx m_1m_2/m_2 = m_1$, donde $m_1 = m_H$ (o $m_D$) y $m_2$ es la masa del resto de la molécula, y utilizamos $m_2 >> m_1$. Por lo tanto $\mu_{CD} \approx 2\mu_{CH}$ y $\tilde{\nu}_{CD} \approx \tilde{\nu}_{CH}/2^{1/2} = (2900\ \text{cm}^{-1})/2^{1/2} = 2050\ \text{cm}^{-1}$.

**21.53** A partir de las frecuencias de tensión del CH y C=O de la Sección 21.9, estime las constantes de fuerza para las vibraciones de tensión de estos enlaces.

$\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$ y $k = 4\pi^2\nu^2\mu = 4\pi^2\tilde{\nu}^2c^2\mu$. $\mu_{CH} = 12(1)\ \text{g}/13(6{,}02 \times 10^{23}) = 1{,}53 \times 10^{-24}\ \text{g}$, y $\mu_{CO} = 12(16)\ \text{g}/28(6{,}02 \times 10^{23}) = 1{,}14 \times 10^{-23}\ \text{g}$.
Así que $k_{CH} = 4\pi^2(3000\ \text{cm}^{-1})^2(100\ \text{cm/m})^2(3{,}00 \times 10^8\ \text{m/s})^2(1{,}53 \times 10^{-27}\ \text{kg}) = 489\ \text{N/m}$.
También, $k_{CO} = 4\pi^2(1750\ \text{cm}^{-1})^2(100\ \text{cm/m})^2(3{,}00 \times 10^8\ \text{m/s})^2 \times (1{,}14 \times 10^{-26}\ \text{kg}) = 1240\ \text{N/m}$.

## Sección 21.10 Espectroscopia Raman

**21.54** ¿Verdadero o falso? *(a)* El desplazamiento Raman de una línea espectral Raman dada no cambia si la frecuencia de la radiación incidente $\nu_0$ cambia. *(b)* Las líneas Stokes tienen un desplazamiento Raman positivo. *(c)*

Las reglas de selección para una transición Raman de rotación pura son las mismas que para una transición correspondiente a la absorción ordinaria de rotación pura. *(d)* Una molécula sin momento dipolar eléctrico no mostrará espectro de absorción rotacional puro, pero puede mostrar líneas de rotación pura en el espectro Raman. *(e)* Todas las moléculas tienen espectro de vibración Raman. *(f)* En espectros vibracionales Raman, las líneas Stokes son más intensas que las anti-Stokes. *(g)* Un modo normal que es inactivo en IR debe ser activo en Raman.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** V (si no es un trompo esférico); **(e)** V. **(f)** V. **(g)** F.

**21.55** *(a)* Deduzca la fórmula de los desdoblamientos de las líneas Raman de rotación pura de una molécula lineal. ¿Cuál es el espaciado entre líneas Raman de rotación pura adyacentes? *(b)* El espectro Raman de rotación pura del $^{14}N_2$ muestra un espaciado de 7,99 $cm^{-1}$ entre líneas rotacionales adyacentes. Calcule la distancia de enlace del $N_2$. *(c)* ¿Cuál es el espaciado entre la línea sin desdoblar a $\nu_0$ y cada una de las líneas de rotación pura cercanas a $\nu_0$ en moléculas lineales? *(d)* Si se usa radiación de 540,8 nm de un láser de argón como radiación de excitación, calcule las longitudes de onda de las dos líneas Raman de rotación pura del $^{14}N_2$ más cercanas a la línea sin desdoblar.

**(a)** Los niveles rotacionales de una molécula lineal son $E_{rot} = BhJ(J + 1)$ [Ecuación (21.45) con $K = 0$] y la regla de selección de rotación pura de Raman es $\Delta J = \pm 2$. Así que $\nu_0 - \nu_{disp} = \Delta E/h = \pm(Bh/h)[(J + 2)(J + 3) - J(J + 1)] = \pm(4J + 6)B$, donde $J = 0, 1, 2, \ldots$ . El espaciado entre líneas adyacentes es $[4(J + 1) + 6]B - (4J + 6)B = 4B$.

**(b)** $4\tilde{B} = 7{,}99\ cm^{-1}$ y $\tilde{B} = 1{,}998\ cm^{-1} = 199{,}8\ m^{-1}$. Tenemos $\tilde{B} = B/c = h/8\pi^2 Ic = h/8\pi^2 c\mu R^2$ y $R = (h/8\pi^2 c\mu\tilde{B})^{1/2}$. También, $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2) = m_1^2/2m_1 = m_1/2$ y $R =$

$$\left[\frac{2(6{,}626\times10^{-34}\ J\ s)(6{,}022\times10^{23}\ mol^{-1})}{8\pi^2(2{,}998\times10^{8}\ m/s)(0{,}01401\ kg/mol)(199{,}8\ m^{-1})}\right]^{1/2} =$$

$1{,}098 \times 10^{-10}$ m = 1,098 Å (como en la Tabla 21.1).

**(c)** El $J$ más bajo es **0 y** $\nu_0 - \nu_{disp} = [4(0) + 6]B = 6B$.

**(d)** $\nu_0 = c/\lambda_0 = (2{,}9979 \times 10^8\ m/s)/(540{,}8 \times 10^{-9}\ m) = 5{,}543_5 \times 10^{14}\ s^{-1}$.
$\nu_0 - \nu_{disp} = \pm 6B = \pm 6\tilde{B}c = \pm 6(199{,}8\ m^{-1})(2{,}998 \times 10^8\ m/s) = \pm 0{,}00359 \times 10^{14}\ s^{-1}$.
$\nu_{disp} = 5{,}543_5 \times 10^{14}\ s^{-1} \pm 0{,}00359 \times 10^{14}\ s^{-1} = 5{,}547_1 \times 10^{14}\ s^{-1}$ y $5{,}539_9 \times 10^{14}\ s^{-1}$.
Entonces, $\lambda_{disp} = c/\nu_{disp} = 540{,}4_5$ nm y $541{,}1_3$ nm.

## Sección 21.11 Fluorescencia

**21.56** ¿Verdadero o falso? *(a)* Las transiciones entre estados electrónicos de absorción o emisión ocurrirán siempre que $\Delta S = 0$. *(b)* La mayoría de la radiación emitida por un fluoróforo se produce normalmente a mayor longitud de onda que la de la radiación con la que se excita la fluorescencia. *(c)* Los estados electrónicos excitados de una molécula tienen un equilibrio geométrico muy cercano al del estado electrónico fundamental.

**(a)** F. **(b)** V. **(c)** F.

**21.57** Calcule la longitud de onda del límite de las líneas de la serie Balmer del espectro del átomo de hidrógeno.

Para la serie de Balmer, $n_b = 2$ en la Ecuación (21.50); para el límite de la serie, $n_a = \infty$ y $1/\lambda = R/4 = (109678\ cm^{-1})/4$. Entonces $\lambda = 3{,}647 \times 10^{-5}$ cm = 364,7 nm.

**21.58** Calcule las longitudes de onda de las tres primeras líneas de la serie de Paschen del espectro del átomo de hidrógeno.

Para la serie de Paschen, $n_b = 3$ en la Ecuación (21.50); las primeras tres líneas tienen $n_a = 4$, 5, y 6. Así que $1/\lambda = R(1/9 - 1/16)$, $R(1/9 - 1/25)$, $R(1/9 - 1/36)$. Obtenemos $\lambda = 1{,}8756 \times 10^{-4}$ cm, $1{,}2822 \times 10^{-4}$ cm, $1{,}0941 \times 10^{-4}$ cm.

**21.59** Calcule la longitud de onda de la transición n =2 →1 del $Li^{2+}$.

$Li^{2+}$ es un átomo hidrogenoide y la Ecuación (19.14) da los niveles de energía. El núcleo Li es sustancialmente más pesado que el núcleo H, así que podemos tomar $\mu$ igual a la masa electrónica. Así que $E = -9[2\pi^2 me^4/(4\pi\varepsilon_0)^2 n^2 h^2]$ y $1/\lambda = \nu/c = |\Delta E|/hc = 9[2\pi^2 me^4/(4\pi\varepsilon_0)^2 ch^3](1/n_b^2 - 1/n_a^2) = 9(109736\ \text{cm}^{-1})(1/1 - 1/4) = 7{,}4072 \times 10^5\ \text{cm}^{-1}$. Entonces $\lambda = 1{,}3500 \times 10^{-6}$ cm.

**21.60** Las bandas Schumann-Runge del $O_2$ son debidas a transiciones entre el estado electrónico fundamental y un estado electrónico excitado designado como estado *B*. El $O_2$ en su estado electrónico fundamental se disocia en dos átomos de O en su estado fudamental. El estado *B* del $O_2$ se disocia en un estado excitado a 1,790 eV por encima del estado fundamental del O. La banda $v' = 0$ a $v'' = 0$ de las bandas de Schumann-Runge está a 202,60 nm y las bandas convergen a una absorción continua que empieza a 175,05 nm. Calcule $D_0$ para el estado fundamental del $O_2$ y para el estado *B*.

Teniendo en cuenta la anotación de la Figura 21.38 y la Ecuación (21.52), tenemos $D_0$ del estado *B* como $D_0' = h\nu_{\text{cont}} - h\nu_{00} = (6{,}6261 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2{,}998 \times 10^8\ \text{m/s}) \times [(1750{,}5 \times 10^{-10}\ \text{m})^{-1} - (2026{,}0 \times 10^{-10}\ \text{m})^{-1}] = 1{,}543 \times 10^{-19}\ \text{J} = 0{,}963\ \text{eV}$.
$D_0$ del estado fundamental viene dado por (21.52) como $D_0'' = (6{,}6261 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2{,}9979 \times 10^8\ \text{m/s})(1750{,}5 \times 10^{-10}\ \text{m})^{-1} \times (1\ \text{eV})/(1{,}60218 \times 10^{-19}\ \text{J}) - 1{,}970\ \text{eV} = 5{,}11\ \text{eV}$.

**21.61** Para las moléculas de $^{12}C^{16}O$ en un cierto haz, la relación de población entre los niveles $J = 0$ y $J = 1$ es 0,181. Calcule la temperatura rotacional de las moléculas de $^{12}C^{16}O$. Véase la tabla 21.1.

$N_{J=1}/N_{J=0} = 0{,}181 = (3/1)e^{-\Delta\varepsilon/kT}$ y $\Delta\varepsilon/kT = -\ln(0{,}181/3) = 2{,}81$. Así que $T = 0{,}356\Delta\varepsilon/k$.
Partiendo de (21.15), (21.33), y (21.32), $\Delta\varepsilon = 1(2)\hbar^2/2I - 0 = h^2/4\pi^2 I = 2\tilde{B}_0 hc = 2(\tilde{B}_e - \frac{1}{2}\tilde{\alpha}_e)hc = 2(1{,}931 - 0{,}009)\ \text{cm}^{-1}(1\ \text{cm}/0{,}01\ \text{m}) \times (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2{,}9979 \times 10^8\ \text{m/s}) = 7{,}63_0 \times 10^{-23}$ J. $T = 0{,}356\ \Delta\varepsilon/k = 0{,}356(7{,}63_0 \times 10^{-23}\ \text{J})/(1{,}3807 \times 10^{-23}\ \text{J/K}) = 1{,}97$ K.

## Sección 21.12 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

**21.62** ¿Verdadero o falso? *(a)* El estado del protón con espín $M_I = +\frac{1}{2}$ tiene menor energía en un campo magnético que con $M_I = -\frac{1}{2}$. *(b)* Los estados del protón con espín $M_I = +\frac{1}{2}$ y $M_I = -\frac{1}{2}$ tienen la misma energía en ausencia de un campo magnético. *(c)* Para todo núcleo con $I = \frac{1}{2}$, el estado con espín $M_I = +\frac{1}{2}$ tiene menor energía en un campo magnético que el estado con $M_I = -\frac{1}{2}$. *(d)* Un núcleo como el $^{12}C$ o el $^{16}O$ con $I = 0$ no muestran espectro de RMN. (e) $\gamma$ es una constante que tiene el mismo valor para cada núcleo. *(f)* $g_N$ tiene el mismo valor para todos los núcleos. *(g)* El magnetón nuclear $\beta_N$ tiene el mismo valor para todos los núcleos. *(h)* El desplazamiento químico $\delta_i$ no cambia cuando $B_0$ y $\nu_{\text{espec}}$ cambian. *(i)* El desplazamiento en frecuencia $\nu_i - \nu_{\text{ref}}$ no cambia cuando $B_0$ cambia. *(j)* $J_{ij}$ no cambia cuando cambia $B_0$. *(k)* El tratamiento de primer orden ajusta con precisión la prácticamente todas las moléculas estudiadas en espectroscopia de RMN. *(l)* Un espectrómetro pulsado de RMN-TF usa un campo magnético fijo $B_0$.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** F. **(d)** V. **(e)** F. **(f)** F. **(g)** V. **(h)** V. **(i)** F. **(j)** V. **(k)** F. **(l)** V.

**21.63** Calcule la fuerza sobre un electrón moviéndose a $3,0 \times 10^{-8}$ cm/s a través de un campo magnético de 1,5 T si el ángulo entre el vector de velocidad del electrón y el campo magnético es: *(a)* 0°; *(b)* 45°; *(c)* 90°; *(d)* 180°.

$F = BQ\upsilon \text{ sen } \theta = (1,5 \text{ T})(1,60 \times 10^{-19} \text{ C})(3,0 \times 10^{6} \text{ m/s}) \text{ sen } \theta = (7,2 \times 10^{-13} \text{ N}) \text{ sen } \theta.$

**(a)** $F = 0$. **(b)** $F = (7,2 \times 10^{-13} \text{ N}) \text{ sen } 45° = 5,1 \times 10^{-13} \text{ N}.$

**(c)** $7,2 \times 10^{-13}$ N. **(d)** 0.

**21.64** Calcule el momento dipolar magnético de una partícula con carga $2,0 \times 10^{-16}$ C que se mueve en un círculo de 25 Å de radio con velocidad $2,0 \times 10^{7}$ cm/s.

Considerando el párrafo anterior a (21.61),
$|\mathbf{m}| = Q\upsilon r/2 = (2,0 \times 10^{-16} \text{ C})(2,0 \times 10^{5} \text{ m/s})(25 \times 10^{-10} \text{ m})/2 = 5,0 \times 10^{-20} \text{ J/T}.$

**21.65** *(a)* Verifique la Ecuación (21.63) para $\gamma$. *(b)* Verifíquela para el valor $\gamma/2\pi$ en el átomo de $^{1}H$ tomando después (21.67).

**(a)** $e/2m_p = (1,602176 \times 10^{-19} \text{ C})/2(1,672622 \times 10^{-27} \text{ kg}) = 4,78942 \times 10^{7} \text{ Hz/T}$, donde se utilizó (21.54).

**(b)** $\gamma/2\pi = (4,78942 \times 10^{7} \text{ Hz/T})5,58569/2\pi = 42,5775 \times 10^{6} \text{ Hz/T}.$

**21.66** El núcleo $^{11}B$ tiene $I = \frac{3}{2}$ y $g_N = 1,792$. Calcule los niveles de energía de un núcleo de $^{11}B$ en un campo magnético de: *(a)* 1,50 T; *(b)* 15000 G.

**(a)** Las Ecuaciones (21.65) y (21.63) dan $E = -\gamma\hbar BM_I =$
$-1,792(4,7894 \times 10^{7} \text{ s}^{-1}\text{/T})1,792(6,626 \times 10^{-34} \text{ J s})(2\pi)^{-1}(1,50 \text{ T})M_I = -(1,35_6 \times 10^{-26} \text{ J})M_I.$
Como $I = 3/2$, $M_I = 3/2, 1/2, -1/2$, y $-3/2$.
Los niveles son $-2,04 \times 10^{-26}$ J, $-0,679 \times 10^{-26}$ J, $0,679 \times 10^{-26}$ J, $2,04 \times 10^{-26}$ J.

**(b)** 15000 G = 1,50 T; las energías son las mismas que en el apartado *(a)*.

**21.67** Utilice los datos del Problema 21.66 para calcular la frecuencia de absorción de RMN del $^{11}B$ en un campo magnético de: *(a)* 1,5 T; *(b)* 2,00 T.

**(a)** Partiendo de (21.67) y (21.63), $\nu = |\gamma|B/2\pi =$
$(4,7894 \times 10^{7} \text{ s}^{-1}\text{/T})1,792(1,50 \text{ T})/2\pi = 2,049 \times 10^{7}\text{/s} = 20,49 \text{ MHz}.$

**(b)** 27,32 MHz.

**21.68** Calcule la frecuencia de absorción de $^{13}C$ en un espectrómetro de RMN en el que la frecuencia de absorción del protón es 600 MHz.

Partiendo de (21.67), $\nu_A/\nu_B = |\gamma_A|/|\gamma_B|$ y $\nu(^{13}C) = (10,708/42,577)(600 \text{ MHz}) = 151 \text{ MHz}.$

**21.69** Calcule el valor de B en un espectrómetro de resonancia magnética de protón que tiene $\nu_{espec}$ igual a: *(a)* 60 MHz; *(b)* 300 MHz.

**(a)** Las Ecuaciones (21.67) y (21.63) dan $B = 2\pi\nu/|\gamma| = 2\pi(60 \times 10^6\ s^{-1})/[5{,}5857(4{,}7894 \times 10^7\ s^{-1}/T)] = 1{,}41$ T.

**(b)** $(300/60)(1{,}41\ T) = 7{,}05$ T.

**21.70** *(a)* Calcule la relación de poblaciones de los dos niveles de energía de espín nuclear de un protón en un campo de 1,41 T (campo correspondiente a un espectrómetro de 60 MHz) a 25 °C. *(b)* Explique por qué un aumento del campo aplicado $B_0$ aumenta la intensidad de las líneas de absorción en RMN.

**(a)** $M_I = +½$ y $-½$. La separación de energía se obtiene de (21.65) como $\Delta E = |\gamma|\hbar B = (4{,}7894 \times 10^7\ s^{-1}/T)5{,}5857(6{,}626 \times 10^{-34}\ J\ s)(2\pi)^{-1}(1{,}41\ T) = 3{,}98 \times 10^{-26}$ J. Los niveles no son degenerados y el ratio de población es $e^{-\Delta E/kT} = \exp[-(3{,}98 \times 10^{-26}\ J)/(1{,}381 \times 10^{-23}\ J/K)(298\ K)] = \exp(-0{,}00000967) = 0{,}9999903$.

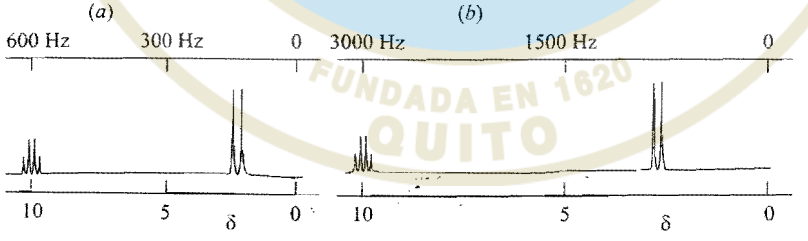
**(b)** Un aumento del campo aplicado, $B$, aumenta la separación entre los niveles de energía, produciendo por lo tanto una mayor diferencia de población entre los estados inicial y final. De ahí que la intensidad de las líneas de absorción aumente.

**21.71** Para un campo aplicado a 1,4 T (en un espectrómetro de 60 MHz), calcule la diferencia en las frecuencias de absorción de RMN para dos protones cuyos valores de δ difieren en 1,0.

Partiendo de (21.72), $\nu_i - \nu_j = 10^{-6}(60 \times 10^6\ Hz)(1{,}0) = 60$ Hz.

**21.72** *(a)* Dibuje el espectro de RMN de protón del acetaldehído, $CH_3CHO$, para un espectrómetro de 60 MHz. Incluya las escalas de δ y ν. Estime δ y $J$ a partir de las tablas de este capítulo. *(b)* Repita *(a)* para un espectrómetro de 300 MHz.

Siguiendo las tablas del texto, δ es de 2 a 3 para los protones $CH_3$ y es de 9 a 11 para el protón CHO; $J$ es de 1 a 3 Hz. El doblete $CH_3$ tiene tres veces la intensidad total del cuarteto CHO. Por lo tanto (todas las separaciones son de aproximadamente 2 Hz)




**21.73** En un espectro convencional de RMN con el desplazamiento químico $\delta_i$ creciendo hacia la izquierda. Estudiar como los siguientes sucesos modifican el espectro hacia la izquierza o la derecha. (a) La absorción de frecuencia $\nu_i$ para una campo magnético fijo $B_0$. (b) El desplazamiento de frecuencia $\nu_i - \nu_{ref}$. (c) Un desplazamiento constante $\sigma_i$. (d) El campo magnético $B_{0,i}$ para el que la absorción ocurre en una frecuencia fija del espectrómetro de RMN.

**(a)** Partiendo de (21.70) y (21.68), el aumento de $\delta_i$ implica la disminución de $\sigma_i$ y el aumento de $\nu_i$, así que $\nu_i$ aumenta hacia la izquierda.

**(b)** Hacia la izquierda.

**(c)** Hacia la derecha.

**(d)** Partiendo de (21.70) y (21.69), el aumento de $\delta_i$ supone la disminución de $\sigma_i$ y $B_{0,i}$, así que $B_{0,i}$ aumenta hacia la derecha.

**21.74** Para cada uno de los siguientes estados calcule cuántos picos de RMN de protón aparecen, la intensidad relativa de cada pico y si cada pico es un singlete, doblete, triplete, etc. Para : *(a)* benceno; *(b)* $CH_3F$; *(c)* $C_2H_6$; *(d)* $CH_3CH_2OCH_2CH_3$; *(e)* $(CH_3)_2CHBr$; *(f)* acetato de metilo; *(g)* $CH_2 = CH_2$ en un campo magnético lo suficientemente grande como para producir un espectro de primer orden. *(h)* $C_2H_5CHO$.

**(a)** Un pico singlete.

**(b)** Un pico de protón RMN que se parte en un doblete por el F.

**(c)** Un pico singlete.

**(d)** Los cuatro protones metilenos dan un cuarteto de intensidad relativa 2; los seis protones metilo dan un triplete de intensidad 3.

**(e)** Los protones $(CH_3)_2$ dan un doblete de intensidad relativa 6; el protón CH da un septeto de intensidad relativa 1.

**(f)** Dos singletes de la misma intensidad. Los grupos $CH_3$ no son equivalentes y no se separan uno del otro.

**(g)** Tres cuartetos de igual intensidad. En cada uno de los tres cuartetos, las 4 líneas tienen la misma intensidad pero sólo dos de los 3 espaciados son iguales.

**(h)** Los protones $CH_3$ dan un triplete de intensidad relativa 3; el protón CHO da un triplete de intensidad relativa 1; los protones $CH_2$ dan un octeto de intensidad relativa 2.

**21.75** Para cada una de las siguientes moléculas establezca si se cumple el requisito 2 (sólo hay una constante de acoplamiento entre cada dos series de núcleos de espín ½ químicamente equivalentes): *(a)* $CH_2{=}CF_2$; *(b)* $CH_2{=}C{=}CF_2$.

**(a)** Esta molécula tiene dos constantes diferentes de acoplamiento del protón $-^{19}F$: una para los núcleos $^1H$ y $^{19}F$ que están en cis, y una constante de acoplamiento diferente para los núcleos $^1H$ y $^{19}F$ que están en trans.

**(b)** En esta molécula, los átomos F están en un plano que es perpendicular al plano que contiene el grupo $CH_2$, y sólo hay una constante de acoplamiento $^1H$-$^{19}F$.

**21.76** Repita el Problema 21.74 para el espectro de RMN de la abundancia natural de $^{13}C$, eliminados los acoplamientos espín-espín entre el protón y el $^{13}C$ por doble resonancia.

Todos los picos excepto los de (b) son singletes.

**(a)** Un pico.

**(b)** Un pico que se separa en un doblete por el F.

**(c)** Un pico.

**(d)** Dos picos de igual intensidad.

**(e)** Dos picos con un ratio de intensidad 2:1.

**(f)** Tres picos de igual intensidad.

**(g)** Dos picos de igual intensidad.

**(h)** Tres picos de igual intensidad.

**21.77** Calcule el número de líneas en el desdoblamiento de espín para el espectro RMN de $^{13}C$ del *(a)* *o*-xileno $[C_6H_4(CH_3)_2]$; *(b)* *m*-xileno; *(c)* *p*-xileno.

**(a)** 4 (hay 4 clases de carbonos); **(b)** 5; **(c)** 3.

**21.78** Utilice la Figura 21.44 para estimar $J$ para los protones del $CH_2$ y del $CH_3$ en etanol.

En la Figura 21.44, 100 Hz corresponden a una longitud de 28 mm y $J$ corresponde a una longitud de $2\frac{1}{4}$ mm, así que $J = (2\frac{1}{4}/28)(100\text{ Hz}) = 8\text{ Hz}$.

**21.79** Suponga que el espectro de RMN de protón del $CH_3CH_2OH$ se observa utilizando un espectrómetro de 60 MHz y un espectrómetro de 600 MHz. Establezca cuál de las siguientes cantidades es la misma o diferente para los dos espectrómetros. Si es diferente, ¿en qué factor cambia dicha cantidad cuando se pasa de 60 a 600 MHz? *(a)* $\delta_{CH_2} - \delta_{CH_3}$; *(b)* $\nu_{CH_2} - \nu_{CH_3}$; *(c)* $J_{CH_2CH_3}$.

**(a)** No cambia; ver Ecuación (21.70) y el párrafo siguiente.

**(b)** Cada ν y la diferencia entre las ν se multiplica por 10; ver Ecuaciones (21.68) y (21.72).

**(c)** No cambia, como se apunta en (21.73).

**21.80** Verifique la Ecuación (21.71) (utilice el hecho de que $\sigma << 1$).

Partiendo de la Ecuación (21.69), $\sigma_i = 1 - 2\pi\nu_{espec}/|\gamma_i|B_{0,i}$. Como $\delta_i = 10^6(\sigma_{ref} - \sigma_i) = 10^6(-2\pi\nu_{espec}/|\gamma_i|)(1/B_{0,ref} - 1/B_{0,i}) = 10^6 B_0(B_{0,ref} - B_{0,i})/B_{0,ref}B_{0,i}$. Ya que $\sigma_i << 1$, tenemos $B_{0,i} \approx 2\pi\nu_{espec}/|\gamma_i| = B_0$, y $\delta_i = 10^6(B_{0,ref} - B_{0,i})/B_{0,ref}$.

**21.81** *(a)* Para un proceso de primer orden como la rotación interna de la dimetilformamida, donde no hay acoplamiento de espín-espín entre los protones que se están intercambiando, y donde las dos líneas singlete tienen la misma intensidad, se puede demostrar que la constante de velocidad $k_c$ a la temperatura a la cuál las líneas solapan satisface $k_c = \pi |\nu_2 - \nu_1| / 2^{1/2}$, donde $\nu_2 - \nu_1$ es la diferencia de frecuencias entre las líneas en ausesncia de intercambio. Utilice los datos del texto para calcular $k_c$ (a 120 °C) para el intercambio de protón en la dimetilformamida. *(b)* Si se aumenta la frecuencia del espectrómetro, $\nu_{espec}$, ¿La temperatura de solapamiento para este proceso aumentará, disminuirá o permanecerá constante?

**(a)** Para un espectrómetro de 60 MHz, la coalescencia tiene lugar a 120°C y la fórmula da $k_c$ a 120°C, siendo $k_c = \pi|\nu_2 - \nu_1|/2^{1/2}$. Partiendo de (21.72), $\nu_2 - \nu_1 = 10^{-6}(60\ \text{MHz})(2{,}94 - 2{,}79) = 9{,}0$ Hz y $k_c = \pi(9{,}0\ s^{-1})/2^{1/2} = 20\ s^{-1}$.

**(b)** La Ecuación (21.72) y el hecho de que $\delta_j$ es independiente de $\nu_{espec}$ muestra que un aumento de $\nu_{espec}$ aumenta $\nu_j - \nu_j$. La coalescencia tiene lugar cuando $\nu_{interc} >> |\nu_1 - \nu_2|$, y el aumento de $|\nu_1 - \nu_2|$ y el hecho de que $\nu_{interc}$ aumente a medida que $T$ aumenta significa que la temperatura de coalescencia aumentará cuando $\nu_{espec}$ aumente.

## Sección 21.3 Espectroscopia de resonancia de espín electrónico

**21.82** Calcular la frecuencia de RSE en un campo de 2,500 T para el $\cdot CH_3$, siendo $g = 2{,}0026$.

$$\nu = g\beta_e B_0/h = 2{,}0026(9{,}274 \times 10^{-24}\ \text{J/T})(2{,}50\ \text{T})/(6{,}6261 \times 10^{-34}\ \text{J s}) = 7{,}01 \times 10^{10}\ s^{-1} = 70{,}1\ \text{GHz}.$$

**21.83** ¿Cuántas líneas tendrá el espectro de RSE del ion negativo del naftaleno $C_{10}H_8^-$?

Hay un grupo de 4 protones equivalentes y un segundo grupo de 4 protones equivalentes, así que hay 5(5) = 25 líneas.

**21.84** Calule el número de líneas del espectro de RSE para cada uno de los siguientes casos; suponga que solamente los protones de los carbonos α y β originan el desdoblamiento: *(a)* $(CH_3)_2CH\cdot$; *(b)* $CH_3CH_2CH_2CH_2\cdot$; *(c)* $(CH_3)_3\cdot$; *(d)* $(CH_3)_2CHCH_2\cdot$

**(a)** 2(7) = 14; **(b)** 3(3) = 9; **(c)** 10; **(d)** 3(2) = 6.

## Sección 21.4 Dispersión de rotación óptica y dicroísmo circular

**21.85** Una disolución del amino ácido L-lisina en agua a 20° C conteniendo 6,50 g de soluto por 100 mL en un tubo de 2,00 dm de longitud tiene una rotación óptica observada de +1,90° para luz de 589,3 nm. Calcule la rotación específica a esta longitud de onda.

$$[\alpha] = \alpha/[\rho_B/(\text{g/cm}^3)](l/\text{dm}) = 1{,}90°/(0{,}0650)(2{,}00) = 14{,}6°.$$

**21.86** Para una disolución acuosa de α-D-glucosa recientemente preparada, $[\alpha]_D^{20} = +112{,}2°$, donde el subíndice y el superíndice en la rotación específica indican luz correspondiente a la línea D del sodio (589,3 nm) y 20°C. Para una disolución acuosa de β-D-glucosa recientemente preparada $[\alpha]_D^{20} = +17{,}5°$. A medida que pasa el tiempo, $[\alpha]_D^{20}$ varía para cada disolución y alcanza un valor límite de 52,7°, que corresponde a la mezcla en equilibrio de α-β-D-glucosa. Calcule el porcentaje de α-D-glucosa presente en el equilibrio en agua a 20°C.

El $\alpha$ observado de la mezcla es la suma de los $\alpha$ de los isómeros $\alpha$ y $\beta$: $\alpha = \alpha_\alpha + \alpha_\beta = [\alpha]_\alpha \rho_\alpha l(\text{cm}^3/\text{dm g}) + [\alpha]_\beta \rho_\beta l(\text{cm}^3/\text{dm g})$ (1).La masa diluida total $m$ es $m = m_\alpha + m_\beta$ y la división por el volumen de disolución da $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$. Dividiendo la Ecuación (1) por $\rho l(\text{cm}^3/\text{dm g})$ da $[\alpha] = [\alpha]_\alpha w_\alpha + [\alpha]_\beta w_\beta$ (2), donde $w_\alpha = \rho_\alpha/(\rho_\alpha + \rho_\beta) = m_\alpha/(m_\alpha + m_\beta)$ y $w_\beta$ son las fracciones de la masa (y también las fracciones molares) de los isómeros $\alpha$ y $\beta$. La Ecuación (2) da $52{,}7° = w_\alpha 112{,}2° + (1 - w_\alpha)17{,}5°$ y $w_\alpha = 0{,}372$, o 37,2% $\alpha$-D-glucosa.

## Sección 21.15 Espectroscopía fotoelectrónica

**21.87** *(a)* Cuando se utiliza radiación de 30,4 nm para producir el espectro fotoelectrónico del benceno, los fotoelectrones de más alta energía tienen una energía cinética de 31,5 eV. Calcule la energía de ionización del OM más energético del benceno (que es un OM $\pi$). *(b)* ¿Cuál sería la energía cinética de los fotoelectrones más energéticos emitidos por el benceno si se utilizase radiación de 58,4 nm?.

**(a)** La energía de los fotones es $h\nu = hc/\lambda = [(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2{,}998 \times 10^8\ \text{m/s})/(30{,}4 \times 10^{-9}\ \text{m})] \times (1\ \text{eV}/1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J}) = 40{,}8\ \text{eV}$.
Por lo tanto la energía utilizada para ionizar la molécula es 40,8 eV – 31,5 eV = 9,3 eV.

**(b)** Sustituyendo 30,4 nm por 58,4 nm en el cálculo de (a) da una energía de fotón de 21,2 eV; restando de estos los 9,3 eV de la energía de ionización, da que la energía de los fotoelectrones es 11,9 eV.

**21.88** El estado electrónico fundamental del $N_2$ tiene $\tilde{\nu}_0 = 2330\ \text{cm}^{-1}$. El espaciado entre líneas adyacentes en la banda de 17 eV del espectro fotoelectrónico del $N_2$ es aproximadamente $1800\ \text{cm}^{-1}$. Explique por qué este espaciado es menor que $2330\ \text{cm}^{-1}$.

Como se analiza en la Sección 21.15, la banda de 17 eV resulta de la pérdida de un electrón $\pi_u 2p$. Como éste es un electrón de enlace, el ion $N_2^+$ producido tiene enlaces más débiles que $N_2$ y tiene una constante de fuerza $k$ más pequeña, y, por lo tanto, una frecuencia de vibración menor $\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$.

**21.89** Para cada una de las siguientes moléculas, establezca el número y las intensidades relativas de los picos de EEAQ de carbono 1*s*, y haga lo mismo para los picos de EEAQ de oxígeno 1*s*: *(a)* $C_2H_5OH$; *(b)* $CH_3OCH_3$; *(c)* $CH_3COOCH_3$; *(d)* $C_6H_5OH$ (fenol).

**(a)** Dos picos de carbono de igual intensidad. Un pico de oxígeno.

**(b)** Un pico de C. Un pico de O.

**(c)** Tres picos de C de igual intensidad. Dos picos de O de igual intensidad.

**(d)** Tres picos de C de intensidades relativas 2:2:1. Un pico de O.

## Sección 21.16 Fotoquímica

**21.90** Compruebe los cálculos de la energía fotónica y energía molar en (21.79).

$E = h\nu = hc/\lambda$.

El primer dato de la tabla (21.79) es

$E = (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s}) \times (2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m/s})/(200 \times 10^{-9}\ \text{m}) = 9{,}93 \times 10^{-19}\ \text{J} = 6{,}20\ \text{eV}$; etc.

El primer dato de la segunda línea es

$N_A h\nu = N_A hc/\lambda = (6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol}) \times (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})(2{,}998 \times 10^{8}\ \text{m/s})/(200 \times 10^{-9}\ \text{m}) =$
$5{,}98 \times 10^{5}\ \text{J/mol}$; etc.

**21.91** *(a)* Demuestre que en un haz de luz cuya intensidad es $I$, el número de fotones por unidad de volumen es $I/lrvc'$, donde $c'$ es la velocidad de la luz en el medio a través del cual pasa el haz. (*Sugerencia:* Empiece con la definición de $I$. *(b)* Un láser pulsado de argón trabajando a 488 nm puede producir un haz enfocado con $I = 10^{15}\ \text{W/m}^2$, donde W indica vatios. Si este haz pasa a través de agua con un índice de reflexión de 1,34, calcule el número de fotones por unidad de volumen y compárelo con el número de moléculas de agua por unidad de volumen.

**(a)** $I$ es la energía por unidad de tiempo que atraviesa una sección de área perpendicular al haz. En un tiempo $t$, el haz recorre una distancia $c't$ y los fotones que cruzan la sección $A$ en un tiempo $t$ están contenidos en un volumen $Ac't$. Cada fotón tiene una energía $h\nu$. Si $N$ es el número de fotones del volumen $Ac't$, la energía de los fotones en este volumen es $Nh\nu$. La intensidad es igual a esta energía dividida por el tiempo $t$ y el área de la sección $A$: así que $I = Nh\nu/tA$. Por lo tanto $N = ItA/h\nu$. Entonces el número de fotones por unidad de volumen es $N/V = N/Ac't = (ItA/h\nu)/Ac't = I/h\nu c'$.

**(b)** $c' = c/1{,}34 = 2{,}24 \times 10^{8}\ \text{m/s}$. $\nu = c/(488 \times 10^{-9}\ \text{m}) = 6{,}14 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. $N/V = I/h\nu c' = (10^{15}\ \text{W/m}^2)/[(6{,}63 \times 10^{-34}\ \text{J s})(6{,}1 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1})(2{,}2 \times 10^{8}\ \text{m/s})] = 1 \times 10^{25}\ \text{fotones/m}^3 = 1 \times 10^{19}\ \text{fotones/cm}^3$. 18 g de agua contienen $6 \times 10^{23}$ moléculas en un volumen de 18 $\text{cm}^3$, y el número de moléculas por $\text{cm}^3$ es $3 \times 10^{22}$.

**21.92** En cierta reacción fotoquímica usando radiación de 464 nm, la potencia de la luz incidente fue de 0,00155 W, y el sistema absorbió el 74 % de la luz incidente; se produjeron $6{,}80 \times 10^{-6}$ moles de producto durante una exposición de 110 s. Calcule el rendimiento cuántico.

La energía absorbida es $0{,}744(0.00155\ \text{J/s})(110\ \text{s}) = 0{,}126_9\ \text{J}$. El número de moles de fotones absorbido es $(0{,}1269\ \text{J})/(N_A hc/\lambda) = 4.92 \times 10^{-7}$. Así que $\Phi = (6{,}80 \times 10^{-6}\ \text{moles})/(4{,}92 \times 10^{-7}\ \text{moles}) = 13{,}8$.

**21.93** La descomposición fotoquímica del HI sigue el siguiente mecanismo:

$$\text{HI} + h\nu \rightarrow \text{H} + \text{I}$$
$$\text{H} + \text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + \text{I}$$
$$\text{I} + \text{I} + \text{M} \rightarrow \text{I}_2 + \text{M}$$

donde la velocidad del primer paso es $\phi\mathscr{I}_a$ con $\phi = 1$. *(a)* Demuestre que $-\text{d[HI]}/\text{dt} = 2\mathscr{I}_a$. Por tanto, el rendimiento cuántico con respecto al HI es 2. *(b)* ¿Cuántas moléculas de HI se descompondrán cuando sea absorbida 1 kcal de radiación de 250 nm?.

**(a)** $d[\text{HI}]/dt = -\phi\mathscr{I}_a - k_2[\text{H}][\text{HI}]$. La aproximación de estado estacionario para H da $d[\text{H}]/dt = 0 = \phi\mathscr{I}_a - k_2[\text{H}][\text{HI}]$ y $k_2[\text{H}][\text{HI}] = \phi\mathscr{I}_a$. Así que $d[\text{HI}]/dt = -2\phi\mathscr{I}_a = -2\mathscr{I}_a$, ya que $\phi = 1$.

**(b)** El número $N$ de fotones absorbidos satisface $4184\ J = Nh\nu = Nhc/\lambda$ y
$N = (4184\ J)(250 \times 10^{-9}\ m)/(6{,}626 \times 10^{-34}\ J\ s)(2{,}998 \times 10^{8}\ m/s) = 5{,}27 \times 10^{21}$.
El número de moléculas HI descompuestas es $2(5{,}27 \times 10^{21}) = 1{,}05 \times 10^{22}$.

**21.94** En la dimerización del antraceno, la velocidad de la reacción directa es despreciable en ausencia de radiación, pero supongamos una reacción bimolecular directa con una constante de velocidad $k_5$ en ausencia de radiación:

$$(5)\ 2A \rightarrow A_2 \quad r_5 = k_5[A]^2$$

junto con las reacciones (1) a (4) que preceden a la Ecuación (21.84). Incluyendo el paso 5, exprese la velocidad de la reacción $r$ en términos de [A], $[A_2]$ y $\varphi_a$. Haga $r = 0$ para calcular la concentración del estado fotoestacionario $A_2$. Compare con la concentración de $A_2$ en el equilibrio en ausencia de radiación.

Incluyendo la reacción (5), la Ecuación (21.84) se convierte en $r = k_2[A^*][A] - k_4[A_2] + k_5[A]^2$. La reacción (5) no implica a A*, así que (21.85) todavía se mantiene y tenemos $r = k_2[A]I_a/(k_2[A] + k_3) - k_4[A_2] + k_5[A]^2$. Para el estado fotoestacionario, $r = 0$ y obtenemos $[A_2] = k_5[A]^2/k_4 + k_2[A]I_a/(k_4k_2[A] + k_2k_4)$. En ausencia de radiación, $I_a = 0$ y la última ecuación se convierte en $[A_2] = k_5[A]^2/k_4$. La concentración de $A_2$ es mayor en presencia de radiación.

## Sección 21.17 Teoría de grupos

**21.95** ¿Cual de los siguientes casos son grupos? *(a)* Los números 1 y –1 con la regla de combinación de la multiplicación ordinaria. *(b)* El conjunto de todos los enteros, positivos, negativos y el cero con la multiplicación como regla de combinación. *(c)* Los números 1, 0 y –1 con la regla de combinación de la suma.

**(a)** Sí. **(b)** No. **(c)** No. (1 + 1 no es un miembro del conjunto).

**21.96** ¿Cual de las siguientes operaciones aritméticas es asociativa? *(a)* Suma. *(b)* Resta. *(c)* Multiplicación. *(d)* División.

**(a)** Sí. **(b)** No. **(c)** Sí. **(d)** No.

**21.97** *(a)* Un grupo de orden dos tiene dos elementos $A$ e $I$, donde $I$ es el elemento identidad. Halle la tabla de multiplicación del grupo. *(b)* Para un grupo de orden tres con los elementos $A$, $B$ e $I$, encuentre todas las posibles formas de la tabla de multiplicación.

**(a)** Tenemos $AI = IA = A$, ya que $I$ es el elemento de identidad. Como cada elemento del grupo aparece exactamente una vez en cada fila de la tabla de multiplicación, debemos tener $AA = I$. Por lo tanto, la tabla de multiplicación es

| | $I$ | $A$ |
|---|---|---|
| $I$ | $I$ | $A$ |
| $A$ | $A$ | $I$ |

**(b)** Utilizando la propiedad del elemento de identidad, empezamos con

| | *I* | *A* | *B* |
|---|---|---|---|
| ***I*** | *I* | *A* | *B* |
| ***A*** | *A* | *w* | *x* |
| ***B*** | *B* | *y* | *z* |

donde deben determinarse *w*, *x*, *y*, *z*. *w* no puede ser igual a *A* porque esto situaría dos *A* en la fila 2. Así que *w* tiene que ser igual a *I* ó a *B*. Si ponemos $w = I$, entonces el teorema de que cada elemento del grupo aparece exactamente una vez en cada fila significa que $x = B$. Pero con $x = B$, tenemos que *B* aparece dos veces en la columna tres, lo que no está permitido. Por lo tanto, $w = B$. Rellenando el resto de la tabla, tenemos

| | *I* | *A* | *B* |
|---|---|---|---|
| ***I*** | *I* | *A* | *B* |
| ***A*** | *A* | *B* | *I* |
| ***B*** | *B* | *I* | *A* |

Esta tabla muestra que cada elemento tiene un inverso, y utilizando la tabla, encontramos que se cumple la asociatividad, así que ésta es la tabla de multiplicación del grupo.

**21.98** ¿Verdadero o falso? *(a)* Los elementos de simetría de una molécula son los miembros (elementos) de los grupos puntuales de simetría molecular. *(b)* Las operaciones de simetría de una molécula son los miembros (elementos) de los grupos puntuales de simetría molecular.

**(a)** F. **(b)** V.

**21.99** Dibujar la molécula octaédrica de $SF_6$ con el eje *z* atravesando dos átomos flúor en posición trans y con los ejes *x* e *y* biseccionando los ángulos FSF. Después numere los átomos de flúor. Aplicando operaciones de simetría al $SF_6$, encontrar cuáles de los siguientes pares conmutan entre sí: *(a)* $\hat{C}_4(z)$ y $\hat{C}_2(x)$; *(b)* $\hat{C}_4(z)$ y $\hat{\sigma}(xz)$; *(c)* $\hat{i}$ y $\hat{\sigma}(xy)$

Como en la Figura 21.55, los ejes de coordenadas no se mueven cuando se aplica una operación de simetría.

**(a)** No conmutan. **(b)** No conmutan. **(c)** Conmutan.

**21.100** Calcule la inversa de cada una de las siguientes operaciones: *(a)* $\hat{E}$; *(b)* $\hat{\sigma}$; *(c)* $\hat{i}$; *(d)* $\hat{C}_5$; (e) $\hat{C}_5^2$; *(f)* $\hat{S}_3$.

**(a)** $\hat{E}$; **(b)** $\hat{\sigma}$; **(c)** $\hat{i}$; **(d)** $\hat{C}_5^4$; **(e)** $\hat{C}_5^3$; **(f)** $\hat{S}_3^5$. (Ya que $\hat{S}_3^2$ supone dos reflexiones y da como resultado ninguna reflexión, no es la inversa de $\hat{S}_3$).

**21.101** ¿Verdadero o falso?. *(a)* $\hat{C}_6^3 = \hat{C}_2$ ; *(b)* $\hat{S}_6^3 = \hat{S}_2$; *(c)* $\hat{S}_2 = \hat{i}$ ; *(d)* $\hat{S}_1 = \hat{\sigma}$ .

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** V. (Si tomamos como eje de rotación el eje $z$, entonces la parte de rotación de 180° de $\hat{S}_2$ convierte las coordenadas $x$ e $y$ en sus negativos y la reflexión convierte la coordenada $z$ en su negativo). **(d)** V.

**21.102** Para el $PCl_3$, *(a)* enumere todos los elementos de simetría; *(b)* enumere todas las operaciones de simetría.

**(a)** La estructura es piramidal triangular. Un eje $C_3$ y tres planos de simetría (cada uno de los cuales contiene uno de los enlaces).

**(b)** $\hat{C}_3$, $\hat{C}_3^2$, $\hat{E}$, $\hat{\sigma}_a$, $\hat{\sigma}_b$, $\hat{\sigma}_c$.

**21.103** Para el Benceno, *(a)* enumere todos los elementos de simetría; *(b)* enumere todas las operaciones de simetría.

Elementos de simetría: Un eje $C_6$ que es también un eje $S_6$, un eje $S_3$ y un eje $C_2$. Un centro de simetría. Siete planos de simetría, seis perpendiculares al plano molecular y uno coincidente con él. Seis ejes $C_2$ en el plano molecular. Operaciones de simetría: $\hat{E}$ , $\hat{C}_6$, $\hat{C}_6^2$, $\hat{C}_6^3$, $\hat{C}_6^4$, $\hat{C}_6^5$, $\hat{S}_6$, $\hat{S}_6^5$, $\hat{S}_3$, $\hat{S}_3^2$, $\hat{i}$, seis rotaciones $\hat{C}_2$, y siete reflexiones $\hat{\sigma}$ ,para un total de 24 operaciones. (La operación $\hat{S}_6^3$ es la misma que $\hat{i}$ ; ver la respuesta al Problema 21.101c.)

**21.104** Para el $CH_4$, enumere todos los elementos de simetría.

Cuatro ejes $C_3$ (uno a lo largo de cada enlace). Tres ejes $S_4$ (que también son ejes $C_2$), uno a través de cada par de caras contrarias del cubo de la Figura 21.20. Seis planos de simetría, cada uno conteniendo dos enlaces.

**21.105** Encuentre el grupo puntual al que pertenece cada una de las siguientes moléculas. *(a)* $CF_4$; *(b)* HCN; *(c)* $N_2$; *(d)* $BF_3$; *(e)* $SF_6$; *(f)* $IF_5$; *(g)* $XeF_4$; *(h)* $PCl_3$; *(i)* $PCl_5$; *(j)* $C_2H_4$; *(k)* $CHCl_3$; *(l)* $SF_5Br$; *(m)* CHFClBr; *(n)* 1-fluoro-2-clorobenceno.

**(a)** $T_d$. **(b)** $C_{\infty v}$. **(c)** $D_{\infty h}$. **(d)** $D_{3h}$. (e) $O_h$. **(f)** $C_{4v}$. **(g)** $D_{4h}$. **(h)**$C_{3v}$. **(i)** $D_{3h}$. (j) $D_{2h}$. (k) $C_{3v}$. **(l)** $C_{4v}$. **(m)** $C_1$. **(n)** $C_s$.

**21.106** El grupo $C_n$ (donde n puede valer 2, 3, 4,...) tiene un eje $C_n$ como único elemento de simetría. Halle las operaciones de simetría de este grupo y el orden del grupo.

$\hat{C}_n$, $\hat{C}_n^2$, $\hat{C}_n^3$,... , $\hat{C}_n^{n-1}$, $\hat{E}$. Orden $n$.

**21.107** El grupo $C_{nh}$ (donde $n$ puede valer 2, 3, 4,...) contiene un eje $C_n$ y un plano de simetría $\sigma_h$ perpendicular a este eje, y un centro de simetría si $n$ es par, pero no tiene ejes $C_2$ perpendiculares al eje $C_n$. Para el $C_{nh}$, *(a)* ¿Es el eje $C_n$ lo mismo que un eje $S_n$? *(b)* ¿Cuándo es el eje $C_n$ lo mismo que un eje $C_2$? *(c)* Halle el grupo puntual de cada una de las siguientes moléculas: *cis*-dicloroetileno; *trans*-dicloroetileno; 1,1-dicloroetileno.

**(a)** Sí, ya que el producto $\hat{C}_n\sigma_h$ es una operación de simetría.

**(b)** Cuando $n$ es par, ya que $\hat{C}_n^{n/2} = \hat{C}_2$ es entonces una operación de simetría.

**(c)** $C_{2v}$; $C_{2h}$; $C_{2v}$.

**21.108** El grupo $D_{nd}$ ($n = 2, 3, 4, ...$) tiene un eje $C_n$, $n$ ejes $C_2$ perpendiculares al eje $C_n$, y $n$ planos verticales de simetría (llamados planos diagonales $\sigma_d$) conteniendo cada uno el eje $C_n$ y biseccionando los ángulos formados por ejes $C_2$ adyacentes. El eje $C_n$ es también un eje $S_n$. ( Un error común es obviar los ejes $C_2$ en una molécula $D_{nd}$). Encuentre el grupo puntual para cada una de las siguientes moléculas: $C_2H_6$ con los hidrógenos enfrentados; aleno (cuando se ve a la molécula con dos partes similares una respecto de la otra, pensando en el grupo $D_{nd}$).

$D_{3d}$; $D_{2d}$

**21.109** *(a)* La matriz suma $\mathbf{F} = \mathbf{A} + \mathbf{B}$ (la cual existe si **A** y **B** tienen el mismo número de filas y tienen el mismo número de columnas) es la matriz en la cual cada uno de sus elementos es la suma de los elementos correspondiente de **A** y **B**; que es, $f_{ij} = a_{ij} + b_{ij}$. Encuentre la suma de **A** y **B** en (21.89). *(b)* La matriz $k\mathbf{A}$, donde $k$ es un escalar, es la matriz en la que cada uno de los elementos es $k$ veces el correspondiente elemento de **A**. Encuentre 3**A**, donde **A** puede tomarse de (21.89).

**(a)** $\begin{pmatrix} 0 & 11 \\ 6 & 6 \end{pmatrix}$ **(b)** $\begin{pmatrix} 3 & 15 \\ 9 & 12 \end{pmatrix}$

**21.110** Si $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0,2 & 4 \\ -1 & 3 \end{pmatrix}$ y $\mathbf{B} = \begin{pmatrix} 4 & 1 \\ 5 & 8 \end{pmatrix}$, encuentre **AB** y **BA**.

$$\mathbf{AB} = \begin{pmatrix} 0.2(4)+4(5) & 0.2(1)+4(8) \\ -1(4)+3(5) & -1(1)+3(8) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 20.8 & 32.2 \\ 11 & 23 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{BA} = \begin{pmatrix} -0.2 & 19 \\ -7 & 44 \end{pmatrix}$$

**21.111** Si $\mathbf{A} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}$ y $\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 2 \\ 6 \end{pmatrix}$, encuentre **AW**.

$$\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 3 & 4 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2 \\ 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1(2)+2(6) \\ 3(2)+4(6) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 14 \\ 30 \end{pmatrix}$$

**21.112** Si $\mathbf{T} = \mathbf{RS}$, exprese los elementos $t_{mn}$ de la matriz en términos de cierta suma de elementos de las matrices **R** y **S**.

Sea $k$ el número de columnas en R y el número de filas en S. (Estas cantidades deben ser iguales o el producto de la matriz no está definido). El elemento $t_{mn}$ se calcula utilizando la fila $m$ de **R** y la columna $n$ de **S**. Así que $t_{mn} = \sum_{i=1}^{k} r_{mi} s_{in}$.

**21.113** Verifique la ecuación bloque-diagonal (21.92) para las matrices de (21.91).

$$\mathbf{M}_1\mathbf{N}_1 = \begin{pmatrix} -1 & 5 \\ 3 & 8 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2 & 9 \\ 4 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 18 & -4 \\ 38 & 35 \end{pmatrix} \qquad \mathbf{M}_2\mathbf{N}_2 = (7)(6) = (42)$$

$$\mathbf{MN} = \begin{pmatrix} -1 & 5 & 0 \\ 3 & 8 & 0 \\ 0 & 0 & 7 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} 2 & 9 & 0 \\ 4 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 18 & -4 & 0 \\ 38 & 35 & 0 \\ 0 & 0 & 42 \end{pmatrix}$$

**21.114** Verifique que las matrices en (21.94) se multiplican del mismo modo que el correspondiente a las operaciones de simetría. Para ahorrar tiempo, fíjese que el producto de dos matrices diagonales es una matriz diagonal cuyos elementos son el producto de los correspondientes elementos de las matrices.

Por ejemplo, el producto de las matrices $\hat{\sigma}(xz)$ y $\hat{\sigma}(yz)$ (en cualquier orden) es

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

, que es la matriz que corresponde a $\hat{C}_2(z)$, de acuerdo con el producto de la Tabla 21.2.

**21.115** Encuentre la matriz que produce el efecto de las siguientes operaciones de simetría en el punto (x, y, z); *(a)* $\hat{C}_4(z)$ (asumiendo la rotación en el sentido de las agujas del reloj cuando se ve a la molécula desde la parte positiva del eje z); *(b)* $\hat{i}$; *(c)* $\hat{\sigma}(xy)$;

**(a)** $\hat{C}_4(z)$ mueve el punto en $(x, y, z)$ a $(-y, x, z)$ y la Ecuación (21.93) se convierte en

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

**(b)** $\hat{i}$ mueve el punto en $(x, y, z)$ a $(-x, -y, -z)$ y la matriz que hace esto es

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

**(c)** $\hat{\sigma}(xy)$ mueve el punto en $(x, y, z)$ a $(x, y, -z)$ y la matriz es

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

**21.116** *(a)* Si **AC=F**, pruebe que $(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{AP})(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{CP}) = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{FP}$. (Puede demostrarse que la multiplicación de matrices es asociativa.) *(b)* Explique por qué si **A**, **B**, **C**, ... forman una representación de un grupo entonces $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{AP}$, $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{BP}$, $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{CP}$, ... son una representación del grupo.

**(a)** Utilizando la propiedad asociativa, tenemos $(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{AP})(\mathbf{P}^{-1}\mathbf{CP}) = (\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A})(\mathbf{PP}^{-1})(\mathbf{CP}) = (\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A})(\mathbf{I})(\mathbf{CP}) = (\mathbf{P}^{-1}\mathbf{A})(\mathbf{CP}) = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{ACP} = \mathbf{P}^{-1}\mathbf{FP}$, ya que la multiplicación por una matriz unidad no tiene efecto.

**(b)** El resultado de la parte (a) de este problema muestra que las matrices transformadas $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{AP}$, $\mathbf{P}^{-1}\mathbf{BP}$,... se multiplican de la misma forma que las matrices originales **A**, **B**,...; como las matrices originales se multiplican igual que los miembros del grupo, también lo hacen las matrices transformadas.

**21.117** Use (21.96) para probar que todas las representaciones irreducibles no equivalentes de un grupo conmutativo

son unidimensionales.

Como se apunta un par de párrafos antes de (21.96), cada elemento de un grupo conmutativo es una clase por sí mismo, así que el número de clases $c$ es igual al número de elementos $h$ en un grupo conmutativo. Por lo tanto, hay $h$ términos en el lado izquierdo de (21.96). El valor más pequeño posible de cada término del lado izquierdo de (21.96) es 1, y si alguna representación tuviese una dimensión mayor que 1, entonces el valor del lado izquierdo de (21.96) sería mayor que $h$ y (21.96) no se mantendría. Así que todas las representaciones irreducibles de un grupo conmutativo son unidimensionales.

**21.118** Verifique que (21.97) es una representación de $C_{2v}$.

Por ejemplo, los productos de las matrices que corresponden a $\hat{C}_2(z)$ y $\hat{\sigma}(xz)$ son $(1)(-1) = (-1)$ y $(-1)(1) = (-1)$, y $(-1)$ es la matriz que corresponde a $\hat{\sigma}(yz)$, que, de acuerdo con la Tabla 21.2 es el producto correcto. Los otros productos se verifican de forma similar.

**21.119** Pruebe que la operación identidad $\hat{E}$ es siempre una clase por sí misma.

Para encontrar los elementos de la misma clase de $E$, formamos los productos $A^{-1}EA$, $B^{-1}EA$,... . Pero $A^{-1}EA = A^{-1}A = E$ para cada elemento $A$, así que el elemento de identidad $E$ es una clase por sí misma.

**21.120** En qué función se transformará un OA $2p_y$ al aplicarle las siguientes operaciones (tome todas las rotaciones en el sentido de las agujas del reloj cuando se mira desde la parte positiva del eje de rotación): *(a)* $\hat{C}_2(y)$ ; *(b)* $\hat{C}_2(z)$ ; *(c)* $\hat{C}_4(y)$ ; *(d)* $\hat{C}_4(z)$ ; *(e)* $\hat{\sigma}(xz)$ ; *(g)* $\hat{i}$ ; *(h)* $\hat{S}_4(y)$ .

**(a)** $2p_y$; **(b)** $-2p_y$, ya que los lóbulos positivo y negativo están intercambiados; **(c)** $2p_x$; **(d)** $-2p_x$; **(e)** $2p_z$; **(f)** $-2p_z$; **(g)** $-2p_y$; **(h)** $-2p_y$.

**21.121** Algunos OM ocupados del estado electrónico fundamental del $H_2O$ se describen en este problema. Para cada OM, examine el comportamiento de la simetría de los OA del oxígeno y el de la combinación de OA del hidrógeno, y entonces halle las especies de simetría (representaciones irreducibles) del OM. El eje $z$ es el eje $C_2$ y el plano molecular es el plano $yz$. *(a)* Cuando el OM contiene una contribución importante de los OA $O2s$, $O2p_z$ y $H_1 1s + H_2 1s$. *(b)* Cuando el OM tiene una contribución importante del $O2p_y$ y el $H_1 1s - H_2 1s$.

**(a)** Los orbitales $O2s$, $O2p_z$, y $H_1 1s + H_2 1s$ no cambian por las cuatro operaciones de simetría y la tabla de carácter de $C_{2v}$ (Tabla 21.3) da las especies de simetría como $a_1$.

**(b)** El orbital $O2p_y$ no cambia por $\hat{E}$ ni por $\hat{\sigma}(yz)$ y se transforma en $-O2p_y$ por $\hat{C}_2(z)$ y por $\hat{\sigma}(xz)$ y $H_1 1s - H_2 1s$ muestra el mismo comportamiento. La tabla de carácter da las especies de simetría como $b_2$.

**21.122** Calcule las especies de simetría de cada uno de los siguientes modos normales de vibración. *(a)* En el $H_2CO$, el modo en el cual todos los átomos se mueven perpendicularmente al plano molecular $yz$ con el carbono moviéndose en la dirección opuesta que los otros tres átomos. *(b)* En el $NH_3$, el modo en el que los átomos de H vibran en la dirección del enlace mientras que el átomo de N vibra a lo largo del eje $C_3$ (el eje $z$) con la componente vertical $z$ del movimiento de los tres hidrógenos en la dirección opuesta que la componente $z$ del movimiento del N.

**(a)** Examinamos los efectos de cada operación de simetría sobre los vectores que muestran los movimientos de modos normales de los átomos. El grupo es $C_{2v}$ y el eje $z$ coincide con el eje $C_2$ que pasa a través de los átomos C y O. La operación $\hat{C}_2(z)$ invierte la dirección de un vector que señala la dirección $+x$ o la dirección $-x$ (y también intercambia los vectores sobre los átomos H), así que para este modo normal el carácter de $\hat{C}_2(z)$ es $-1$. Para $\hat{\sigma}(yz)$, la dirección de un vector que señala la dirección $+x$ o $-x$ se invierte y el carácter es $-1$. La operación $\hat{\sigma}(xz)$ intercambia los vectores en los átomos H pero no cambia la dirección de los vectores que señalan en la dirección $\pm x$ y el carácter es $+1$. La tabla de carácter (Tabla 21.2) da las especies de simetría como $b_1$.

**(b)** El grupo es $C_{3v}$. El vector de vibración del átomo N apunta en la dirección del eje $z$ y no se ve afectado por las seis operaciones de simetría enumeradas en la tabla de carácter (Tabla 21.3). Los vectores de vibración del átomo H apuntan en la dirección de los enlaces y aunque las operaciones de simetría pueden intercambiar o permutar estos vectores, la dirección de cada vector en cada H no cambia por cada operación de simetría. Por lo tanto, los caracteres son todos $+1$ para este modo y el modo tiene especie $a_1$.

**21.123** Use (21.98) para verificar que la representación (21.94) es la suma directa de $A_1$, $B_1$ y $B_2$.

La representación $\Gamma$ consiste en las matrices de (21.94), y el grupo es $C_{2v}$ con orden $h = 4$. Los caracteres de representación irreducible $\chi_i$ se toman de la Tabla 21.3. Los caracteres $\chi_\Gamma$ de $\Gamma$ se hallan tomando las trazas (las sumas de los elementos diagonales) de las matrices de (21.94); estos caracteres son 3, $-1$, 1, y 1 para $\hat{E}$, $\hat{C}_2(z)$, $\hat{\sigma}(xz)$, y $\hat{\sigma}(yz)$, respectivamente. La Ecuación (21.98) da

$a_{A_1(21.94)} = (1/4)[1(3) + 1(-1) + 1(1) + 1(1)] = 1$,

$a_{A_2(21.94)} = (1/4)[1(3) + 1(-1) + (-1)(1) + (-1)(1)] = 0$

$a_{B_1(21.94)} = (1/4)[1(3) + (-1)(-1) + 1(1) + (-1)(1)] = 1$

$a_{B_2(21.94)} = (1/4)[1(3) + (-1)(-1) + (-1)(1) + 1(1)] = 1$ así que $\Gamma_{(21.94)} = A_1 \oplus B_1 \oplus B_2$.

**21.124** Cierta representación de $C_{2v}$ tiene los siguientes caracteres:

| $\hat{E}$ | $\hat{C}_2(z)$ | $\hat{\sigma}_v(xz)$ | $\hat{\sigma}_v(yz)$ |
|---|---|---|---|
| 9 | -1 | 1 | 3 |

*(a)* ¿Cuál es la dimensión de esta representación? *(b)* Exprese esta representación como suma directa de representaciones irreducibles.

**(a)** $\hat{E}$ se representa con una matriz unidad cuyo orden es igual a la dimensión de la representación. La traza de una matriz unidad de orden $n$ es $n$. Por lo tanto, esta representación tiene una dimensión 9.

**(b)** Utilizamos la Ecuación (21.98) con los valores $\chi_i$ obtenidos de la tabla de carácter 21.3. Tenemos

$a_{A_1\Gamma} = (1/4)[1(9) + 1(-1) + 1(1) + 1(3)] = 3$,

$a_{A_2\Gamma} = (1/4)[1(9) + 1(-1) + (-1)(1) + (-1)(3)] = 1$

$a_{B_1\Gamma} = (1/4)[1(9) + (-1)(-1) + 1(1) + (-1)(3)] = 2$

$a_{B_2\Gamma} = (1/4)[1(9) + (-1)(-1) + (-1)(1) + 1(3)] = 3$

así que $\Gamma = 3A_1 \oplus A_2 \oplus 2B_1 \oplus 3B_2$.

**21.125** Cierta representación de $C_{3v}$ tiene los siguientes caracteres:

| $\hat{E}$ | $2\hat{C}_3$ | $3\hat{\sigma}_v$ |
|---|---|---|
| 293 | -118 | 9 |

Exprese esta representación como suma directa de representaciones irreducibles. [*Sugerencia*: La suma de (21.98) es de operaciones de simetría, no de clases.]

Utilizamos la Ecuación (21.98) tomando los valores $\chi_i$ de la Tabla de carácter 21.3. La suma de (21.98) se hace sobre las $h$ operaciones de simetría. Se enumeran para cada clase los caracteres en la tabla de carácter $C_{3v}$, y si tomamos la suma de (21.98) para todas las clases, debemos multiplicar cada término en la suma por el número de operaciones en esa clase, para incluir cada una de las $h$ operaciones en la suma. Tenemos $a_{A_1\Gamma} = (1/6)[1(293) + 2(1)(-118) + 3(1)9] = 14$,
$a_{A_2\Gamma} = (1/6)[1(293) + 2(1)(-118) + 3(-1)9] = 5$
$a_{E\Gamma} = (1/6)[2(293) + 2(-1)(-118) + 3(0)9] = 137$. Así que $\Gamma = 14A_1 \oplus 5A_2 \oplus 137E$.

**21.126** Halle los caracteres para representación de $C_{3v}$ $\Gamma$ donde $\Gamma = 4A_1 \oplus A_2 \oplus 6E$. ( Una transformación de este tipo no cambia la traza de una matriz).

La traza de una matriz como **M** en (21.91) que tiene forma de bloque diagonal es claramente igual a la suma de las trazas de cada bloque. (Por ejemplo, la traza de **M** es $-1 + 8 + 7 = 14$ y las trazas de $\mathbf{M}_1$ y $\mathbf{M}_2$ son $8 - 1 = 7$ y 7.) Por lo tanto la traza de una matriz de una representación reducible es igual a las sumas de las trazas de todas las matrices de representación irreducible de la que es suma directa. Así que $\chi_\Gamma(\hat{E}) = 4(1) + 1 + 6(2) = 17$, $\chi_\Gamma(\hat{C}_3) = 4(1) + 1 + 6(-1) = -1$, $\chi_\Gamma(\hat{\sigma}_v) = 4(1) + (-1) + 6(0) = 3$.

## Problemas generales

**21.127** Considere las moléculas $N_2$, HBr, $CO_2$, $H_2S$, $CH_4$, $CH_3Cl$ y $C_6H_6$. *(a)* ¿Cuáles tienen espectro de absorción de rotación pura? *(b)* Cuáles tienen espectro de absorción de rotación-vibración? *(c)* ¿Cuáles tienen espectro Raman de rotación pura?

**(a)** HBr, $H_2S$, $CH_3Cl$, que tienen momentos dipolares no nulos.

**(b)** HBr, $CO_2$, $H_2S$, $CH_4$, $CH_3Cl$, $C_6H_6$, que tiene vibraciones que cambian el momento dipolar.

**(c)** $N_2$, HBr, $CO_2$, $H_2S$, $CH_3Cl$, y $C_6H_6$, que no son trompos esféricos.

**21.128** Para el $H_2$ y el $D_2$, calcular cual de los dos presentará valores mayores en cada uno de los siguientes casos. En algún caso el valor puede ser el mismo para ambos. Obviar desviaciones de la aproximación de Borh-Oppenheimer. (a) $k_e$; (b) $\nu_e$; (c) $I_e$; (d) $B_e$; (e) $D_e$; (f) $D_0$; (g) el número de niveles vibracionales enlazantes; (h) fracción de moléculas que tiene $v = 0$ a 2000 K; (i) fracción de moléculas con $J = 0$ a 300 K.

**(a)** $k_e = E_e''(R_e)$. La función $E_e(R)$ se halla resolviendo la ecuación electrónica de, Schrödinger que es la misma para $H_2$ y $D_2$, así que $E_e(R)$ es la misma para $H_2$ y $D_2$ y esto hace que $k_e$, $D_e$, y $R_e$ sean los mismos para $H_2$ y $D_2$. (Esta respuesta desprecia desviaciones muy ligeras de la aproximación de Born–Oppenheimer que hace que $E_e$, $k_e$, $R_e$, y $D_e$ difieran sólo ligeramente para $H_2$ y $D_2$.)

**(b)** $\nu_e = (1/2\pi)(k_e/\mu)^{1/2}$. Como $\mu$ es mayor para $D_2$ y $k_e$ es esencialmente igual, $\nu_e$ es menor para $D_2$.

**(c)** $I_e = \mu R_e^2$. Como $\mu$ es sustancialmente mayor para $D_2$ y $R_e$ es esencialmente igual para las dos especies, $I_e$ es mayor para $D_2$.

**(d)** $B_e = h/8\pi^2 I_e$. Como $I_e$ es mayor para $D_2$, $B_e$ es mayor para $H_2$.

**(e)** Igual, ya que $E_e(R)$ es igual para los dos.

**(f)** $D_0 \approx D_e - \frac{1}{2}h\nu_e$. Como $\nu_e$ es menor para $D_2$ y $D_e$ es esencialmente igual para los dos, $D_0$ es mayor para $D_2$.

**(g)** Como $\nu_e$ es menor para $D_2$ y $D_e$ es igual, $D_2$ tiene más niveles vibracionales enlazantes.

**(h)** Como $\nu_e$ es menor para $D_2$, la separación entre niveles vibracionales es menor para $D_2$, y más moléculas $D_2$ están en niveles vibracionales excitados a una $T$ dada, así que la fracción en $\upsilon = 0$ es mayor para $H_2$.

**(i)** Como $I_e$ es mayor para $D_2$, la separación entre niveles rotacionales es menor para $D_2$ y la fracción en $J = 0$ es mayor para $H_2$.

**21.129** La abreviatura para una unidad que posteriormente recibe el nombre de una persona es algo común. *(a)* Nombre por lo menos 10 unidades del SI que posean nombre de personas. *(b)* Nombre 4 unidades que no pertenezcan al SI y que posean nombres de personas.

**(a)** julio, newton, vatio, pascal, hercio, culombio, voltio, tesla, ohm, kelvin, amperio, siemens;

**(b)** poise, debye, gauss, angstrom, svedberg, dalton, torr, bohr, hartree.

**21.130** ¿Verdadero o falso? *(a)* Las moléculas lineales son trompos simétricos. *(b)* Una molécula con momento dipolar cero no puede cambiar su estado rotacional. *(c)* Una molécula cuyo momento dipolar es cero debe tener un centro de simetría. *(d)* Siempre que una molécula va de un nivel de energía a otro, emite o absorbe un fotón cuya energía es igual a la diferencia de energía entre los niveles. *(e)* Un trompo asimétrico no puede tener ningún eje de simetría. *(f)* El desdoblamiento Raman de una línea de un espectro Raman dado es independiente del valor de la frecuencia de excitación $\nu_0$. *(g)* La energía rotacional de cualquier molécula viene dada por $BhJ$ $(J+1)$, habiendo despreciado la distorsión centrífuga. *(h)* Los niveles vibracionales de un determinado estado electrónico de una molécula diatómica están desigualmente espaciados. *(i)* Para un sistema en equilibrio térmico, un estado con mayor energía que otro siempre tiene menor población que el de energía menor. *(j)* Para un sistema en equilibrio térmico, el nivel de mayor energía siempre tiene menor población que el nivel de menor energía. *(k)* Todos tenemos momentos de inercia.

**(a)** V.

**(b)** F. No puede cambiar su estado rotacional por absorción o emisión de radiación, pero puede cambiar su estado rotacional durante las colisiones.

**(c)** F. $CH_4$ y $BF_3$ son contraejemplos.

**(d)** F. La energía podría ser transferida a otra molécula en una colisión.

**(e)** F. $H_2O$ es un contraejemplo.

**(f)** V.

**(g)** F. Esta fórmula es sólo para moléculas lineales y trompos esféricos.

**(h)** V.

**(h)** V.

**(i)** F.

**(k)** Esta cuestión es demasiado tonta como para contestarla.

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

# MECÁNICA ESTADÍSTICA

# 22

## Sección 22.2 Colectivo canónico

**22.1** (*a*) ¿Cuáles son las variables termodinámicas que permanecen constantes en cada uno de los sistemas del colectivo canónico? (*b*) ¿De qué variables termodinámicas es función la función de partición canónica de un sistema monofásico? (*c*) En la expresión $Z \equiv \sum_j e^{-\beta \varepsilon_j}$, ¿ la suma se extiende sobre todos los estados cuánticos o sobre los niveles de energía del sistema termodinámico?

**(a)** $T$, $V$, y número de moles.

**(b)** $T$, $V$, $n_B$, $n_C$,...

**(c)** Sobre todos los estados.

**22.2** ¿Cuáles son las unidades de $Z$?

$Z = \sum_j e^{-E_j/kT}$ es adimensional.

**22.3** Si el sistema 1 es 10,0 g de $H_2O$ a 25 °C y 1 atm y el sistema 2 es 25,0 g de agua a 25 °C y 1 atm, $Z_1$ y $Z_2$ son las funciones de partición canónicas de estos sistemas. ¿Cuál es el valor numérico de $(\ln Z_2)/(\ln Z_1)$?

La energía de Helmholtz $A$ es extensiva, así que $A_2$ es 25/10 = 2,5 veces $A_1$.
Por lo tanto $A_2/A_1 = 2{,}5 = (-kT \ln Z_2)/(-kT \ln Z_1) = (\ln Z_2)/(\ln Z_1)$.

**22.4** Compruebe que $G = kTV^2[\partial(\mathrm{V}^{-1} \ln Z)/\partial \mathrm{V}]_{T,N_B}$

$G = A + PV = -kT \ln Z + VkT(\partial \ln Z/\partial V)_{T,N_B} = kTV^2[\partial(V^{-1} \ln Z/\partial V]_{T,N_B}$.

**22.5** La elección del nivel cero de energía es arbitraria. Demuéstrese que si se añade una constante $b$ a cada una de las posibles energías del sistema $E_j$ en (22.36), (a) no cambia $P$ en (22.37); (*b*) $U$ aumenta en una cantidad $b$; (*c*) $S$ no cambia; (*d*) A aumenta en una cantidad $b$.

Consideremos que el subíndice "o" indica la función de partición y las propiedades termodinámicas antes de sumar la constante $b$ a los niveles de energía. Entonces
$Z = \sum_j e^{-(E_j+b)/kT} = e^{-b/kT} \sum_j e^{-E_j/kT} = e^{-b/kT} Z_o$ y $\ln Z = -b/kT + \ln Z_o$.

**(a)** $P = kT(\partial \ln Z/\partial V)_{T,N_B} = kT(\partial \ln Z_o/\partial V)_{T,N_B} = P_o$.

**(b)** $U = kT^2(\partial \ln Z/\partial T)_{T,N_0} = kT^2[b/kT^2 + (\partial \ln Z_0/\partial T)_{V,N_0}] = b + U_0$.

**(c)** $S = U/T + k \ln Z = b/T + U_0/T - kb/kT + k \ln Z_0 = U_0/T + k \ln Z_0 = S_0$.

**(d)** $A = -kT \ln Z = -kT(-b/kT + \ln Z_0) = b - kT \ln Z_0 = b + A_0$.

**22.6** Compruebe que la expresión (22.33) para $S$ puede escribirse como $S = -k \sum_j p_j \ln p_j$

Partiendo de $p_j = \exp(-\beta E_j)/Z$ [Ecuación (22.15)], tenemos $\ln p_j = -\beta E_j - \ln Z$.
Así que $-\sum_j p_j \ln p_j = \beta \sum_j p_j E_j + \ln Z \sum_j p_j = (kT)^{-1}U + \ln Z = S/k$,
donde se utilizaron (22.3), (22.33) y $\sum_j p_j = 1$.

## Sección 22.3 Función de partición canónica para un sistema de partículas que no interaccionan

**22.7** ¿Cuáles son las unidades de $z$?

$z = \sum_\varepsilon e^{-\varepsilon_{tr}/kT}$ es adimensional.

**22.8.** Calcule el número de estados traslacionales con energía menor de $3kT$, accesibles al gas neón en una caja de 10 $cm^3$ a 300 K.

Partiendo de la ecuación anterior a (22.53), el número de estados translacionales disponibles es aproximadamente $60V(mkT/h^2)^{3/2} = [60(10\ cm^3)(1\ m^3/10^6\ cm^3)/(6{,}6 \times 10^{-34}\ J\ s)^3] \times [(0{,}020\ kg/mol)(1{,}38 \times 10^{-23}\ J/K)(300\ K)/(6{,}0 \times 10^{23}/mol)]^{3/2} = 3 \times 10^{27}$.

**22.9** Este problema calcula el número de estados cuánticos translacionales con energía menor que un valor máximo dado. Denotemos los ejes de coordenadas de un sistema cartesiano con los números cuánticos de la partícula en la caja $n_x$, $n_y$, $n_z$ y consideremos un punto situado en cualquier zona del espacio cuyas coordenadas sean números enteros. *(a)* Explique por qué el número de estados de la partícula en la caja con energía $\varepsilon_{tr} \leqslant \varepsilon_{max}$, es igual al número de puntos situados en un octavo de una esfera cuyo radio es $r_{máx} = (8mV^{2/3}h^{-2}\varepsilon_{máx})^{1/2}$. [Véase la Ecuación (22.52).] *(b)* Dibujemos líneas a través de los puntos para formar cubos, de manera que cada cubo tenga un punto en cada una de sus ocho esquinas. Es suficiente conque cada punto esté compartido por 8 cubos, 4 a la misma altura y 4 más arriba o más abajo. El número de puntos por cubo es por tanto 8/8 = 1, y la densidad de estados translacionales es entonces uno por unidad de volumen. El número de estados translacionales $\varepsilon_{tr} \leqslant \varepsilon_{max}$ es igual a un octavo del volumen de una esfera de radio $r_{máx}$. Demuestre que para $\varepsilon_{max} = 3kT$, el número de estados translacionales es $(24mV^{2/3}h^{-2}KT)^{3/2}\pi/6$.

**(a)** Cada punto con $n_x$, $n_y$ y $n_z$ enteros positivos se corresponde con un estado estacionario con números cuánticos $n_x$, $n_y$, $n_z$. Los estados con $\varepsilon_{tr} \leq \varepsilon_{max}$ satisfacen la Ecuación (22.52).
La distancia de un punto al origen es $r = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{1/2}$, así que la raíz cuadrada positiva de (22.52) es $r \leq (8mV^{2/3}h^{-2}\varepsilon_{max})^{1/2}$. La región definida por esta desigualdad es una esfera de radio $r_{max} = (8mV^{2/3}h^{-2}\varepsilon_{max})^{1/2}$ y el número de puntos en 1/8 de esta esfera es igual al número de estados cuánticos con energía $\varepsilon_{tr} \leq \varepsilon_{max}$; tomamos 1/8 de la esfera porque $n_x$, $n_y$, y $n_z$ deben ser positivos, lo que sólo se cumple en el primer octante.

**(b)** La Figura 24.8 muestra los cuatro cubos a una misma altura que comparten un punto, y hay 4 cubos más situados encima de éstos que también comparten este punto. El número de estados translacionales con $\varepsilon_{t_r} \leq \varepsilon_{\max}$ es entonces $\frac{1}{8}(\frac{4}{3}\pi r^3_{\max}) = (\pi/6)[(8mV^{2/3}h^{-2} \cdot 3kT)^{1/2}]^3 = (\pi/6)(24m^{3/2}h^{-3}kT)^{3/2}$.

## Sección 22.4 Función de partición canónica de un gas ideal puro

**22.10** ¿Verdadero o falso? (*a*) Para un gas ideal puro con un número de moléculas muy alto, ln $Z$ es directamente proporcional al número de moléculas presentes. (*b*) Puesto que ln $N! \approx N \ln N - N = \ln N^N - N$ es una buena aproximación para grandes $N$, la relación $N \approx e^{\ln(N^N)-N} = N^N e^{-N}$ es una buena aproximación para grandes $N$.

**(a)** V. **(b)** F.

**22.11** Utilice la Ecuación (22.55), incluidos los tres términos que aparecen entre paréntesis, para calcular: (*a*) 10!; (*b*) 100!; (*c*) 1000!. Los valores exactos son 3.628.800, $9{,}3326215444 \times 10^{157}$ y $4{,}0238726008 \times 10^{2567}$.

**(a)** Obtenemos 3628810.

**(b)** $9{,}332621569 \times 10^{157}$, donde utilizamos $100^{100.5} = (10^2)^{100.5} = 10^{201}$.

**(c)** Utilizando $(10^3)^{1000.5} = 10^{1/2}10^{3001}$ y $e^{-1000} = (e^{-100})^{10} = (3{,}72007597601 \times 10^{-44})^{10} = 507595{,}88975 \times 10^{-440}$, obtenemos $4{,}0238726006 \times 10^{2567}$.

**22.12** Utilice un ordenador o una calculadora programable para calcular exactamente ln (300!). Compare el resultado con la aproximación ln $N! \approx N \ln N - N$.

ln (300!) = ln 1 + ln 2 + ln 3 + ... + ln 300. Un programa en BASIC es

```
10 S = 0                    40 NEXT I
20 FOR I = 1 TO 300         50 PRINT S
30 S = S + LOG(I)           60 END
```

Encontramos ln (300!) = 1414,905850. También, $N \ln N - N = 300 \ln 300 - 300 = 1411{,}134742$.

**22.13** Demuestre que para un sistema de moléculas deslocalizadas que no interaccionan, $\mu_B = -RT \ln (z_B/N_B)$ suponiendo $\langle N_{i_B} \rangle \ll 1$.

A partir de (22.51) y (22.56), $\ln Z = N_C \ln z_C - \ln N_C! + N_B \ln z_B - \ln N_B! + \ldots = N_C \ln z_C - \ln N_C! + N_B \ln z_B - N_B \ln N_B + N_B + \ldots$ y $(\partial \ln Z/\partial N_B)_{T,V,N_{C,B}} = \ln z_B - \ln N_B - 1 + 1 = \ln (z_B/N_B)$. Sustituyendo en la Ecuación (22.41) da $\mu_B = -RT \ln (z_B/N_B)$.

## Sección 22.5
## La ley de distribución de Boltzmann para moléculas no interaccionantes

**22.14** ¿Verdadero o falso? (*a*) Para un sistema en equilibrio termodinámico, la población de los niveles de energía molecular siempre decrece cuando la energía de los niveles aumenta. (*b*) Es imposible que un estado con energía molecular muy alta tenga una mayor población de moléculas que otro estado de más baja energía. (*c*) En un sistema termodinámico en equilibrio, estados moleculares que tengan la misma energía deben tener la misma población. (*d*) En un sistema termodinámico en equilibrio, si ponemos el nivel cero de energía molecular en el estado fundamental, entonces la fracción de moléculas en el estado fundamental es igual a $1/z$.

**(a)** F. **(b)** F. **(c)** V. **(d)** V.

**22.15** La mayor parte de las moléculas de un gas tiene $\varepsilon_{tr} \leqslant 3kT$ y $\varepsilon_{tr,x} \leqslant kT$, donde $\varepsilon_{tr,x}$, es la componente $x$ de la energía translacional. Calcule $\Delta\varepsilon_x/kT$ para el $N_2$ en una caja cúbica de 8 $cm^3$ a 0 °C, siendo $\Delta\varepsilon_x$ el espaciado entre componentes $x$ adyacentes de la energía translacional cuando $\varepsilon_{tr,x}$ es igual a $kT$.

$\varepsilon_x = n_x^2 h^2/8ma^2$ y $\Delta\varepsilon_x = (h^2/8ma^2)[(n_x + 1)^2 - n_x^2] = (h^2/8ma^2)(2n_x + 1)$.
A partir de $\varepsilon_x = n_x^2 h^2/8ma^2 = kT$, obtenemos $n_x = a(8mkT)^{1/2}/h =$
$[(0{,}02\text{ m})/(6{,}6 \times 10^{-34}\text{ J s})][8(0{,}028\text{ kg}/6{,}0 \times 10^{23})(1{,}38 \times 10^{-23}\text{ J/K})(273\text{ K})]^{1/2}$ y $n_x = 1{,}1 \times 10^9$.
Entonces $\Delta\varepsilon_x/kT = (h^2/8ma^2)(2n_x + 1)/kT = 1{,}8 \times 10^{-9}$.

**22.16** La energía translacional media de las moléculas en un fluido es $(3/2)kT$. Las poblaciones relativas de los niveles de energía vienen determinadas por $kT$. Calcule $kT$ en eV, $kT/hc$ en $cm^{-1}$ y $RT$ en kJ/mol y en kcal/mol a temperatura ambiente.

A $T$ ambiente, $kT = (1{,}38 \times 10^{-23}\text{ J/K})(298\text{ K})(1\text{ eV}/1{,}6022 \times 10^{-19}\text{ J}) = 0{,}026\text{ eV}$; $kT/hc =$
$(1{,}38 \times 10^{-25}\text{ J/K})(298\text{ K})/(6{,}63 \times 10^{-34}\text{ J s})(3 \times 10^{10}\text{ cm/s}) = 207\text{ cm}^{-1}$; $RT = (1{,}987\text{ cal/mol-K})(298\text{ K}) =$
$0{,}59\text{ kcal/mol} = 2{,}5\text{ kJ/mol}$.

**22.17** La frecuencia fundamental de vibración del $N_2$ es $\nu_0 = 6{,}985 \times 10^{13}\text{s}^{-1}$. Calcule el cociente entre las poblaciones de $\upsilon = 1$ y $\upsilon = 0$ a: (*a*) 25°C; (*b*) 800 °C; (*c*) 3000 °C.

Despreciando la anarmonicidad, $\langle N_1\rangle/\langle N_0\rangle = e^{-(1+1/2)h\nu_0/kT}/e^{-h\nu_0/2kT} = e^{-h\nu_0/kT}$.

**(a)** $h\nu_0/kT = (6{,}626 \times 10^{-34}\text{ J s})(6{,}98 \times 10^{13}\text{/s})/(1{,}381 \times 10^{-23}\text{ J/K})(298\text{ K}) = 11{,}24$ y $\langle N_1\rangle/\langle N_0\rangle =$
$e^{-11.24} = 0{,}000013$.

**(b)** $\langle N_1\rangle/\langle N_0\rangle = e^{-3{,}121} = 0{,}044$.

**(c)** $e^{-1{,}923} = 0{,}36$.

**22.18** El número de onda de la vibración fundamental del $N_2$ es $\tilde{\nu}_0 = 2\,329{,}8\text{ cm}^{-1}$. Para 1,000 mol de $N_2(g)$, calcule el número de moléculas en los niveles $\tilde{\nu}_0 = 0$ y $\tilde{\nu}_0 = 1$ a: (*a*) 25 °C; (*b*) 800 °C; (*c*) 3 000 °C.

Utilice la Ecuación (22.76). Sea $x \equiv h\nu/kT = hc\tilde{\nu}/kT = (6{,}6261 \times 10^{-34}\text{ J s}) \times (2{,}9979 \times 10^8\text{ m/s})$
$(2329{,}8\text{ cm}^{-1})(100\text{ cm/m})/(1{,}38065 \times 10^{-23}\text{ J/K})T = (3352{,}0\text{ K})/T$. $z_{vib} = 1 + e^{-x} + e^{-2x} + \ldots = 1/(1 - e^{-x})$.

**(a)** $x = (3352\ \text{K})/(298{,}15\ \text{K}) = 11{,}243$. $z_{\text{vib}} = 1/(1 - e^{-11{,}243}) = 1{,}000013$.
$N_0 = (6{,}0221 \times 10^{23})1/1{,}000013 = 6{,}0220 \times 10^{23}$. $N_1 = N_A e^{-11{,}243}/1{,}000013 = 7{,}888 \times 10^{18}$.

**(b)** $x = (3352\ \text{K})/(1073{,}15\ \text{K}) = 3{,}1235$. $z_{\text{vib}} = 1{,}0460$. $N_0 = N_A(1)/1{,}046 = 5{,}757 \times 10^{23}$.
$N_1 = N_A e^{-3{,}1235}/1{,}046 = 2{,}533 \times 10^{22}$.

**(c)** $x = 1{,}0241$. $z_{\text{vib}} = 1{,}5604$. $N_0 = 3{,}859 \times 10^{23}$. $N_1 = 1{,}386 \times 10^{23}$.

**22.19** La constante rotacional del $N_2$ es $B_0 = 5{,}96 \times 10^{10}\ \text{s}^{-1}$. Calcule el cociente entre las poblaciones de J = 1 y J = 0 a: (*a*) 200 K; (*b*) 600 K; (c) ¿Cuál es el valor límite de este cociente cuando $T \to \infty$?

Despreciando la distorsión centrífuga, los niveles rotacionales son $B_0 hJ(J+1)$. La degeneración de cada nivel es $2J + 1$, y $\langle N_1 \rangle / \langle N_0 \rangle = 3e^{-2B_0 h/kT}/e^{-0} = 3e^{-2B_0 h/kT}$ $2B_0 h/k = 2(5{,}96 \times 10^{10}/\text{s})$ $(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})/(1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J/K}) = 5{,}72$ K.

**(a)** $\langle N_1 \rangle / \langle N_0 \rangle = 3e^{-(5{,}72\ \text{K})/(200\ \text{K})} = 2{,}92$.

**(b)** $3e^{-(5{,}72\ \text{K})/(600\ \text{K})} = 2{,}97$.

**(c)** 3.

**22.20** En este problema, $<N_0>$, $<N_1>$, ..., son los números promedio de moléculas en los niveles vibracionales $\upsilon = 0$, $\upsilon = 1$, ... de una molécula diatómica. (*a*) La medida de las intensidades de las líneas espectroscópicas de absorción para una cierta muestra de $I_2(g)$ dan $<N_1>/<N_0> = 0{,}528$ y $<N_2>/<N_0> = 0{,}279$. ¿Indican estos datos una distribución vibracional de equilibrio? (b) Para el $I_2$, $\nu = 6{,}39 \times 10^{12}\ s^{-1}$. Calcule la temperatura de la muestra de $I_2$. (*c*) Para un cierto gas de moléculas diatómicas (no $I_2$) en equilibrio térmico, se encuentra $<N_1>/<N_0> = 0{,}340$. Calcule $<N_3>/<N_0>$. Explique por qué su resultado es únicamente una aproximación. [Los cocientes de poblaciones de los niveles de energía observados espectroscópicamente pueden utilizarse para calcular temperaturas de llamas y atmósferas estelares; véase C. S. McKee, *J. Chem. Educ.*, **58**, 605 (1981)].

**(a)** Los niveles vibracionales son no degenerados y $\langle N_1 \rangle / \langle N_0 \rangle = e^{-3\varepsilon/kT} = e^{-h\nu/kT}$. Tenemos $\langle N_2 \rangle / \langle N_0 \rangle = e^{-2h\nu/kT} = (N_1/N_0)^2$. Tal y como se observa, encontramos $(0{,}528)^2 = 0{,}279$. Por lo tanto hay una distribución de equilibrio en estos niveles.

**(b)** $\ln (N_1/N_0) = -h\nu/kT$ y $T = -h\nu/k \ln (N_1/N_0) = -(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})$ $(6{,}39 \times 10^{12}\ \text{s}^{-1})/(1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(\ln 0{,}528) = 480$ K.

**(c)** $N_3/N_0 = e^{-3h\nu/kT} = (N_1/N_0)^3 = (0{,}340)^3 = 0{,}0393$. Esto es una aproximación ya que se ha despreciado la anarmonicidad.

**22.21** Cuando $<N_\varepsilon> \ll 1$, el denominador de la ley de distribución de Fermi- Dirac/Bose-Einstein (22.77) debe ser muy grande comparado con el numerador que es 1; incluso, el ±1 puede despreciarse. Utilice el resultado del Problema 22.13 para demostrar que la Ecuación (22.77) se reduce a la distribución de Boltzmann cuando $<N_\varepsilon> \ll 1$.

Despreciando el ±1, (22.77) se convierte en $\langle N_\varepsilon \rangle_{\text{BE}}^{\text{FD}} = e^{-\varepsilon_\varepsilon/kT}/e^{-\mu/RT}$. Utilizando los resultados del Problema 22.13 da $-\mu/RT = \ln(z/N)$, así que $e^{-\mu/RT} = e^{\ln(z/N)} = z/N$. Por lo tanto, $\langle N_\varepsilon \rangle_{\text{BE}}^{\text{FD}} = e^{-\varepsilon_\varepsilon/kT} N/z$, que es (22.69).

**22.22** La expresión correcta para la función de partición canónica de un sistema de partículas deslocalizadas idénticas que no interaccionan es [*Mandl*, ecs. (11. 15) y (11.3 l)]:

$$Z_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{FD}} = e^{-\beta\mu N_A/N_A} \prod (1 \pm e^{\beta(\mu N_A - \varepsilon_r)})^{\pm 1}$$

donde $\beta = 1/kT$, $\mu$ es el potencial químico, el producto se extiende a los estados cuánticos moleculares, los símbolos de la parte superior son para fermiones y los de la parte inferior para bosones. Para $\langle N_r \rangle << 1$, a partir de (22.77) vemos que $e^{-\beta(\mu N_A - \varepsilon_r)} \gg 1$. Demuestre que $Z_{BE}^{FD}$ se convierte en (22.49) cuando $\langle N_r \rangle << 1$. [Nota: Tome ln $Z_{BE}^{FD}$ y utilice (8.36); después, utilice dos veces (22.77) (despreciando el $\pm 1$].

ln $Z_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{FD}} = -\beta\mu N/N_A + \sum_r (\pm 1) \ln [1 \pm e^{\beta(\mu - \varepsilon_r/N_A)}]$, donde se utilizaron las Ecuaciones (1.67) y (1.68). Como $1 >> e^{\beta(\mu/N_A - \varepsilon_r)}$, podemos utilizar la Ecuación (8.36) para desarrollar el logaritmo y sólo necesitamos incluir el primer sumando; así que ln $Z_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{FD}} \approx -\beta\mu N/N_A + \sum_r (\pm 1)[\pm e^{\beta(\mu/N_A - \varepsilon_r)}] = -\beta\mu N/N_A + \sum_r e^{(\mu/N_A - \varepsilon_r)/kT}$. Para $\langle N_r \rangle << 1$, puede despreciarse el $\pm 1$ en (22.77) para dar $\langle N_r \rangle \approx e^{\mu/N_A kT} e^{-\varepsilon_r/kT}$. Así que ln $Z_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{FD}} \approx -\beta\mu N/N_A + \sum_r \langle N_r \rangle = -\mu N/N_A kT + N$. Utilizando (22.77) y despreciando el $\pm 1$, da $\sum_r \langle N_r \rangle = N \approx \sum_r e^{\mu/N_A kT} e^{-\varepsilon_r/kT}$, así que $e^{\mu/N_A kT} \approx N/(\sum_r e^{-\varepsilon_r/kT})$ y $\mu/N_A kT \approx \ln N - \ln(\sum_r e^{-\varepsilon_r/kT})$. Por lo tanto ln $Z_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{FD}} \approx -N \ln N + N \ln \sum_r e^{-\varepsilon_r/kT} + N \approx N \ln z - \ln N!$ y $Z_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{FD}} \approx z^N/N!$ para $\langle N_r \rangle << 1$.

**22.23** Para variables que son estadísticamente independientes unas de otras, la probabilidad de que las variables tengan simultáneamente un cierto valor es el producto de las probabilidades individuales de cada variable. Estudie la Ecuación (22.77) para ver si los componentes de la velocidad $v_x$, $v_y$, $v_z$ de un gas ideal, son estadísticamente independientes unos de otros (como se supuso en el Capítulo 15 en la deducción de la ley de distribución de velocidades de Maxwell) cuando no se cumple la condición $\langle N_r \rangle << 1$.

Tenemos $\exp(\varepsilon_{tr}/kT) = \exp(mv_x^2/2kT)\exp(mv_y^2/2kT)\exp(mv_z^2/2kT)$. Sin embargo, debido al término $\pm 1$ de (22.77), la población $\langle N_r \rangle_{\mathrm{BE}}^{\mathrm{FD}}$ (que está relacionada con la probabilidad de ocupación del estado $r$) no es igual al producto de factores separados para $v_x$, $v_y$ y $v_z$; por lo tanto, $v_x$, $v_y$ y $v_z$ no son estadísticamente independientes. Cuando $\langle N_r \rangle << 1$ se cumple, puede despreciarse el $\pm 1$ y $\langle N_r \rangle$ se convierte en el producto de factores para los tres componentes de la velocidad. Aquí, las componentes son estadísticamente independientes.

## Sección 22.6 La termodinámica de gases moleculares monoatómicos y diatómicos

**22.24** Considere las funciones de partición de una molécula diatómica $z_{tr}$, $z_{rot}$, $z_{vib}$, $z_{el}$. (*a*) ¿Cuales de ellas dependen de $T$? ¿Cuales de ellas dependen de $V$?

**(a)** Todas; **(b)** $z_{tr}$.

**22.25** Establezca de qué propiedades moleculares dependen cada una de estas funciones de partición de una molécula diatómica: (*a*) $z_{tr}$; (*b*) $z_{rot}$; (*c*) $z_{vib}$.

**(a)** $m$; **(b)** $I$ y $\sigma$; **(c)** $\nu$.

**22.26** Disponga estas funciones de partición: $z_{tr}$, $z_{rot}$, $z_{vib}$, $z_{el}$, del $F_2$ a 25 °C, en en orden de magnitud decreciente.

$z_{el} < z_{rot} < z_{vib} < z_{tr}$.

**22.27** Suponga que un sistema consta de $N$ partículas deslocalizadas idénticas que no interaccionan, y que cada partícula tiene disponibles únicamente dos estados cuánticos, cuyas energías son $\varepsilon_1 = 0$ y $\varepsilon_2 = a$.
(*a*) Calcule expresiones para $z$, $Z$, $U$, $C_V$ y $S$. (Véase la nota al final del problema.) (*b*) Calcule $z$ a 400 K, si $a = 1{,}0 \times 10^{-20}$ J y $N = 6{,}0 \times 10^{23}$. (*c*) Calcule los valores límite de $U$ y $C_V$ cuando $T \rightarrow \infty$. Dé explicaciones físicas de sus resultados en términos de la población de los niveles. (*d*) Halle el valor límite de $S$ cuando $T \rightarrow \infty$. (*e*) Represente $C_{V,m}/RT$ frente a $kT/a$. (*f*) Explique por qué $C_{P,m}$ del O(*g*) disminuye cuando $T$ aumenta en el intervalo de 300 a 1500 K. (véase el ejercicio del Ejemplo 5.6).
*Nota*: Los dos estados cuánticos mencionados son los estados cuánticos para el movimiento interno (Sección 21.3) en cada partícula.
Además, cada partícula deslocalizada posee un gran número de estados translacionales posibles que satisfacen $\langle N_i \rangle << 1$.
En el problema se calculan, por tanto, las contribuciones a las propiedades termodinámicas de los movimientos internos, únicamente. $1/N!$ debería omitirse en $Z$, puesto que $1/N!$ forma parte del factor traslacional de $Z$, que no se ha considerado en este problema.

Como se explica al final del problema, omitimos el $1/N!$ de $Z$.

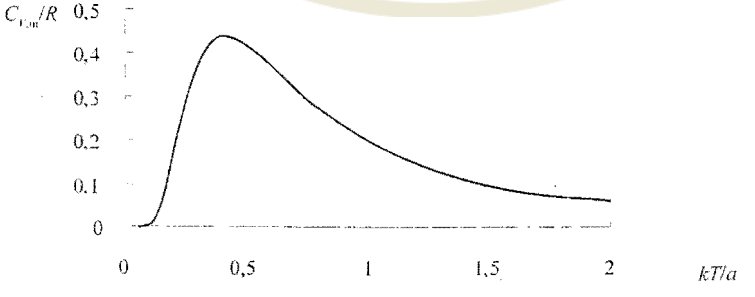
**(a)** $z = \sum_i e^{-\varepsilon_i/kT} = e^{-0} + e^{-a/kT} = 1 + e^{-a/kT}$. $Z = z^N = (1 + e^{-a/kT})^N$. $\ln Z = N \ln (1 + e^{-a/kT})$. $U = kT^2(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N} = kT^2[Ne^{-a/kT}(a/kT^2)/(1 + e^{-a/kT})] = Na/(e^{a/kT} + 1)$. $C_V = (\partial U/\partial T)_V = Na^2e^{a/kT}/kT^2(e^{a/kT} + 1)^2$. $S = U/T + k \ln Z = Na/T(e^{a/kT} + 1) + Nk \ln (1 + e^{-a/kT})$.

**(b)** $a/kT = 1{,}81$ y $z = 1 + e^{-1{,}81} = 1{,}163$. $U = (6{,}0 \times 10^{23})(1{,}0 \times 10^{-20}\ \text{J})/(e^{1{,}81} + 1) = 844\ \text{J} = 202\ \text{cal}$. $S = U/T + Nk \ln z = (844\ \text{J})/(400\ \text{K}) + (6{,}0 \times 10^{23})(1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K}) \ln 1{,}163 = 3{,}36\ \text{J/K} = 0{,}80\ \text{cal/K}$.

**(c)** Cuando $T \rightarrow \infty$, tenemos $e^{a/kT} \rightarrow 1$ y $U \rightarrow Na/2$. Esto es porque en el límite $T = \infty$, las poblaciones de los dos niveles son iguales y $U(T = \infty)$ es igual a la energía media de los niveles multiplicada por el número de moléculas.
Cuando $T \rightarrow \infty$, $C_V \rightarrow Na^2/4kT^2 \rightarrow 0$. A $T$ muy alta, las poblaciones de los dos niveles son esencialmente iguales, así que no obtenemos un aumento mayor en $U$ a medida que $T$ aumenta; por lo tanto, $C_V = (\partial U/\partial T)_V$ se hace 0.

**(d)** Cuando $T \rightarrow \infty$, $S \rightarrow 0 + Nk \ln 2 = Nk \ln 2$.

**(e)** Sea $t = kT/a$. A partir de la expresión en (a), $C_V = Nke^{1/t}/t^2(e^{1/t} + 1)^2 = nRe^{1/t}/t^2(e^{1/t} + 1)^2$ y $C_{V,m}/R = e^{1/t}/t^2(e^{1/t} + 1)^2$.
(La primera edición del libro de texto pedía erróneamente una representación de $C_{V,m}/RT$). La representación es



**(f)** O($g$) tiene sólo contribuciones translacionales y electrónicas para $C_p$. O tiene un estado electrónico muy bajo cuya energía $a$ por encima del estado electrónico fundamental es tal que $kT/a > 0{,}42$ (el máximo en la gráfica anterior) para $T = 300$ K y $C_p$ disminuye para temperaturas superiores a 300 K.

**22.28** Calcule el porcentaje de osciladores en el nivel $\upsilon = 0$ de un conjunto de osciladores armónicos, cuando $h\nu/kT$ es igual a: ($a$) 10; ($b$) 3; ($c$) 2; ($d$) 1; ($e$) 0,1.

Las Ecuaciones (22.76) y (22.90) dan $\langle N_\upsilon \rangle / N = e^{-\upsilon \Delta\varepsilon_\upsilon / kT} / z_{\text{vib}} = e^{-0}/z_{\text{vib}} = 1/z_{\text{vib}} = (1 - e^{-h\nu/kT})$.

**(a)** $1/z_{\text{vib}} = 1 - e^{-10} = 0{,}999955$. **(b)** $1 - e^{-3} = 0{,}950$. **(c)** $1 - e^{-2} = 0{,}865$.

**(d)** $1 - e^{-1} = 0{,}632$. **(e)** 0,095.

**22.29** ($a$) Demuestre que si se usa la aproximación del oscilador armónico, la población relativa de un nivel vibracional $\upsilon$ de una molécula diatómica es

$$\langle N_\upsilon \rangle / N = e^{-\upsilon\Theta_{\text{vib}}/T}(1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T})$$

($b$) Demuestre que $z_{\text{vib}} = N/\langle N_0 \rangle$, donde $\langle N_0 \rangle$ es el número de moléculas en el nivel $\upsilon = 0$. ¿Se cumple una fórmula similar para $z_{\text{rot}}$? Utilice la fórmula dada en ($a$) y la Tabla 21.1 para calcular para un mol de $^{12}C^{16}O$ el número de moléculas en el nivel $\upsilon = 0$ y en $\upsilon = 1$ a 25 °C y a 1000 °C. ($d$) Para el $N_2$, $\Theta_{\text{vib}} = 3352$ K. Represente la población relativa del nivel vibracional $\upsilon = 1$ del $N_2(g)$ frente a $T$, desde 0 a 15000 K, utilizando la aproximación del oscilador armónico. Explique por qué la parte de la curva de alta temperatura no es exacta.

**(a)** $\langle N_\upsilon \rangle / N = e^{-\varepsilon_{\text{vib},\upsilon}/kT} / z_{\text{vib}} = e^{-\upsilon h\nu/kT}/(1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T})^{-1} =$
$e^{-\upsilon\Theta_{\text{vib}}/T}(1 - e^{-\Theta_{\text{vib}}/T})$, donde se utilizaron (22.75), (22.90) y (22.88).

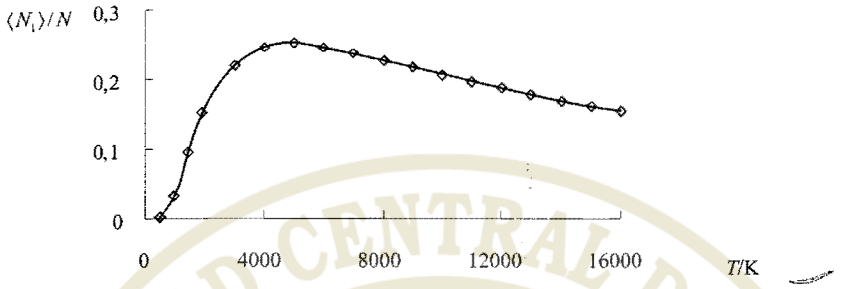
**(b)** A partir de (22.75) y (22.76) con $\upsilon = 0$: $\langle N_0 \rangle / N = 1/z_{\text{vib}}$ y $z_{\text{vib}} = N/\langle N_0 \rangle$.
Una fórmula similar se cumple para $z_{\text{rot}}$.

**(c)** $\Theta_{\text{vib}} = h\nu/k = h\tilde{\nu}c/k = (hc/k)(2143\ \text{cm}^{-1}) = 3084$ K, como en el primer ejemplo de la Sección 22.6.
A 25°C: $\Theta_{\text{vib}}/T = 10{,}344$;
$\langle N_0 \rangle = (6{,}022 \times 10^{23})(1 - e^{-10{,}344}) = 6{,}022 \times 10^{23}$.
$\langle N_1 \rangle = N_A e^{-10{,}344}(1 - e^{-10{,}344}) = 1{,}94 \times 10^{19}$.
A 1000°C: $\Theta_{\text{vib}}/T = 2{,}422$. $\langle N_0 \rangle = 5{,}49 \times 10^{23}$. $\langle N_1 \rangle = 4{,}87 \times 10^{22}$.

**(d)** Para $\Theta_{\text{vib}} = 3352$ K y $\upsilon = 1$, tenemos $\langle N_1 \rangle / N = e^{-(3352\ \text{K})/T}(1 - e^{-(3352\ \text{K})/T})$. Encontramos

| $T$/K | 0 | 2000 | 4000 | 6000 | 8000 | 10000 | 12000 | 15000 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\langle N_1 \rangle / N$ | 0 | 0,152 | 0,245 | 0,245 | 0,225 | 0,204 | 0,184 | 0,160 |

$N_2$ no es un oscilador armónico, así que la anarmonicidad y el número finito de niveles vibracionales hacen que los valores a $T$ alta sean poco precisos.




**22.30** Demuestre que la temperatura a la cual la población relativa de un nivel $\upsilon$ del oscilador armónico es máxima es

$$T = \Theta_{vib}/\ln(1 + 1/\upsilon)$$

y que la población relativa del nivel $\upsilon$ a esta temperatura es

$$\langle N_\upsilon \rangle / N = \upsilon^\upsilon/(\upsilon+1)^{\upsilon+1}$$

[Véase el Problema 22.29(*a*)].

$d(\langle N_\upsilon \rangle /N)/dT = 0 = (d/dT)(e^{-\upsilon\Theta_{vib}/T} - e^{-(\upsilon+1)\Theta_{vib}/T}) = (\upsilon\Theta_{vib}/T^2)e^{-\upsilon\Theta_{vib}/T} - (\upsilon+1)(\Theta_{vib}/T^2)e^{-(\upsilon+1)\Theta_{vib}/T} =$ 0 y $\upsilon = (\upsilon+1)e^{-\Theta_{vib}/T}$, así que $\Theta_{vib}/T = -\ln[\upsilon/(\upsilon+1)]$ y $T = \Theta_{vib}/\ln[(\upsilon+1)/\upsilon] = \Theta_{vib}/\ln(1+1/\upsilon)$. Para $\Theta_{vib}/T = -\ln[\upsilon/(\upsilon+1)]$, obtenemos $\langle N_\upsilon \rangle /N = e^{\upsilon \ln[\upsilon/(\upsilon+1)]} - e^{(\upsilon+1)\ln[\upsilon/(\upsilon+1)]} =$ $\exp\{\ln[\upsilon/(\upsilon+1)]^\upsilon\} - \exp\{\ln[\upsilon/(\upsilon+1)]^{\upsilon+1}\} = \upsilon^\upsilon/(\upsilon+1)^\upsilon - \upsilon^{\upsilon+1}/(\upsilon+1)^{\upsilon+1} = [(\upsilon+1)\upsilon^\upsilon - \upsilon^{\upsilon+1}]/(\upsilon+1)^{\upsilon+1} =$ $\upsilon^\upsilon/(\upsilon+1)^{\upsilon+1}$.

**22.31** Sean $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$, $\varepsilon_3$ ..., los niveles (no estados) de energía moleculares para un sistema de moléculas que no interaccionan. ¿Es posible tener más moléculas en el nivel $\varepsilon_2$ que en el $\varepsilon_1$, en un sistema en equilibrio, si $\varepsilon_2 > \varepsilon_1$? Explíquelo.

Sí. A pesar del hecho de que $\varepsilon_r > \varepsilon_s$ en la Ecuación (22.72), $N_{\varepsilon_r}$ podría superar $N_{\varepsilon_s}$ si la degeneración $g_r$ supera $g_s$. (Por ejemplo, ver Problema 22.19).

**22.32** Un cierto sistema se compone de 1 mol de moléculas deslocalizadas idénticas que no interaccionan. Cada molécula tiene disponibles únicamente tres niveles de energía, cuyas energías y degeneraciones son: $\varepsilon_1 = 0$, $g_1 = 1$; $\varepsilon_2/k = 100$ K, $g_2 = 3$; $\varepsilon_3/k = 300$ K, $g_3 = 5$. ($k$ es la constante de Boltzmann). (*a*) Calcule $z$ a 200 K. (*b*) Calcule el número de moléculas en cada nivel a 200 K. (*c*) Calcule el número medio de moléculas en cada nivel en el límite $T \to \infty$. (Véase la nota al final del Problema 22.27).

**(a)** $z = \sum_{m(\text{niveles})} g_m e^{-\varepsilon_m/kT} = 1e^0 + 3e^{-100\text{ K}/200\text{ K}} + 5e^{-300\text{ K}/200\text{ K}} = 3{,}935.$

**(b)** La Ecuación (22.71) da $\langle N(\varepsilon_s) \rangle = Ng_s e^{-\varepsilon_s/kT}/z$.
Así que $\langle N_1 \rangle = (6{,}02 \times 10^{23})e^0/3{,}935 = 1{,}53 \times 10^{23}$;
$\langle N_2 \rangle = (6{,}02 \times 10^{23})3e^{-100\text{ K}/200\text{ K}}/3{,}935 = 2{,}78 \times 10^{23}$;
$\langle N_3 \rangle = (6{,}02 \times 10^{23})5e^{-300\text{ K}/200\text{ K}}/3{,}935 = 1{,}71 \times 10^{23}$.

(c) Cuando $T \to \infty$, tenemos $e^{-\varepsilon_n/kT} \to e^{-0} = 1$ y $z \to 1 + 3 + 5 = 9$.
Así que $\langle N_1 \rangle \to (6{,}02 \times 10^{23})/9 = 0{,}669 \times 10^{23}$, $\langle N_2 \rangle \to (6{,}02 \times 10^{23})3/9 = 2{,}01 \times 10^{23}$,
y $\langle N_3 \rangle \to (6{,}02 \times 10^{23})5/9 = 3{,}35 \times 10^{23}$.

**22.33** (*a*) Demuestre que $\ln N! = \sum_{x=1}^{N} \ln x$. (*b*) Explique por qué esta suma puede aproximarse por una integral si $N$ es grande. (*c*) Utilice (22.79) para demostrar que $\ln N! \approx N \ln N - N$ para $N$ grande.

(a) $N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \ldots N$ y $\ln N! = \ln 1 + \ln 2 + \ln 3 + \ldots + \ln N = \sum_{x=1}^{N} \ln x$.

(b) Para $N$ grande, las principales contribuciones a la suma vienen de los últimos términos (donde $x$ está razonablemente próximo a $N$); los últimos términos no varían mucho cuando vamos de $x$ a $x + 1$. (Por ejemplo, $\ln 50 = 3{,}912$ y $\ln 51 = 3{,}932$.) Así que puede utilizarse la Ecuación (22.79).

(c) $\sum_{x=1}^{N} \ln x \approx \int_1^N \ln x \, dx = (x \ln x - x)\Big|_1^N = N \ln N - N + 1 \approx N \ln N - N$.

**22.34** (a) La *fórmula de Euler-Maclaurin* es

$$\sum_{n=a}^{\infty} f(n) = \int_a^{\infty} f(n)\,dn + \frac{f(a)}{2} - \frac{f'(a)}{12} + \frac{f'''(a)}{720} - \frac{f^{v}(a)}{302040} + \ldots$$

donde $f^{(v)}$ es la quinta derivada de $f(n)$ calculada en $n = a$. Utilice esta fórmula para deducir la Ecuación (22.86). (b) Calcule el porcentaje de error en $z_{rot}$ del $H_2$ a 0 °C cuando se utiliza (22.85). (c) Repita (*b*) para el $N_2$.

(a) Sea $\theta = \Theta_{rot}$. Entonces $\sigma z_{rot} = \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1)e^{-\theta J(J+1)/T}$. $J$ corresponde a $n$, $a = 0$, y $f(J) = (2J+1)e^{-\theta(J^2+J)/T}$. Así que $f(0) = 1$. La derivada da
$f'(J) = [2 - \theta(2J+1)^2/T]e^{-\theta(J^2+J)/T}$, por lo tanto $f'(0) = 2 - \theta/T$.
$f''(J) = [-6\theta(2J+1)/T + \theta^2(2J+1)^3/T^2]e^{-\theta(J^2+J)/T}$.
$f'''(J) = [-12\theta/T + 12\theta^2(2J+1)^2/T^2 - \theta^3(2J+1)^4/T^3]e^{-\theta(J^2+J)/T}$.
$f'''(0) = -12\theta/T + 12\theta^2/T^2 - \theta^3/T^3$.
$f^{iv}(J) = [60(2J+1)\theta^2/T^2 - 20(2J+1)^3\theta^3/T^3 + (2J+1)^5\theta^4/T^4]e^{-\theta(J^2+J)/T}$.
$f^{iv}(J) = [120\theta^2/T^2 - 180(2J+1)^2\theta^3/T^3 + 30(2J+1)^4\theta^4/T^4 - (2J+1)^6\theta^5/T^5] \times e^{-\theta(J^2+J)/T}$.
$f^{iv}(0) = 120\theta^2/T^2 - 180\theta^3/T^3 + 30\theta^4/T^4 - \theta^5/T^5$.
Sabiendo que $\int_0^x (2J+1)e^{-\theta(J^2+J)/T}\,dJ = \int_0^w e^{-\theta w/T}\,dw = T/\theta$, tenemos
$\sigma z_{rot} = T/\theta + \frac{1}{2} - (2 - \theta/T)/12 + (-12\theta/T + 12\theta^2/T^2 - \theta^3/T^3)/720 -$
$(120\theta^2/T^2 - 180\theta^3/T^3 + 30\theta^4/T^4 - \theta^5/T^5)/30240 + \ldots$ y $z_{rot} =$
$(T/\sigma\Theta_{rot})(1 + \Theta_{rot}/3T + \Theta_{rot}^2/15T^2 + 4\Theta_{rot}^3/315T^3 + \ldots)$.

(b) $\Theta_{rot}/T = 85{,}3/273{,}15 = 0{,}3123$. La Ecuación (22.85) da $z_{rot} \approx 1/2(0{,}3123) = 1{,}601$. La Ecuación (22.86) da $z_{rot} = 1{,}601[1 + 0{,}3123/3 + (0{,}3123)^2/15 + 4(0{,}3123)^3/315 + \ldots] = 1{,}779$ y el error es de $-10\%$.

(c) $\Theta_{rot}/T = 2{,}862/273{,}15 = 0{,}01048$. Entonces $z_{rot} \approx 1/2(0{,}01048) = 47{,}72$ y
$z_{rot} = 47{,}72[1 + 0{,}01048/3 + (0{,}01048)^2/15 + 4(0{,}01048)^3/315] =$
$47{,}72(1{,}0035)$ y el error es de $-0{,}35\%$.

**22.35** Compruebe las contribuciones a $U$ de las Ecuaciones (22.96) a (22.98).

$U_{rot} = nRT^2(d \ln z_{rot}/dT) = nRT^2(d/dT)[\ln T - \ln \sigma\Theta_{rot}] = nRT.$
$U_{vib} = nRT^2\, d \ln z_{vib}/dT = -nRT^2[d \ln (1 - e^{-h\nu/kT})/dT] =$
$-nRT^2 e^{-h\nu/kT}(-h\nu/kT^2)/(1 - e^{-h\nu/kT}) = (nR/h\nu/k)/(e^{h\nu/kT} - 1).$
$U_{el} = nRT^2(d/dT) \ln g_{el,0} = 0.$

**22.36** Demuestre que $C_{V,vib}$ en (22.102) tiende a $nR$ cuando $T \rightarrow \infty$.

Cuando $T \rightarrow \infty$, la serie de Taylor para $e^x$ muestra que $e^{\Theta_{vib}/T} \rightarrow 1 + \Theta_{vib}/T$. Por lo tanto, $C_{V,vib} \rightarrow nR(\Theta_{vib}/T)^2 e^0/(\Theta_{vib}/T)^2 = nR$.

**22.37** Compruebe las contribuciones a $S$ de las Ecuaciones (22.104) a (22.107).

$S_{tr} = U_{tr}/T + Nk \ln z_{tr} - Nk(\ln N - 1) =$
$\frac{3}{2} nR + Nk[\frac{3}{2} \ln (2\pi mk/h^2) + \frac{3}{2} \ln T + \ln V] - Nk \ln N + nR = \frac{5}{2} nR +$
$nR \ln [(2\pi mk/h^2)^{3/2} T^{3/2}(NkT/P)(1/N)] = \frac{5}{2} nR + nR \ln [(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2}/h^3 P].$
$S_{rot} = U_{rot}/T + Nk \ln z_{rot} = nR + nR \ln [T/\sigma\Theta_{rot}]$. $S_{vib} = U_{vib}/T + Nk \ln z_{vib} =$
$nR\Theta_{vib}/T(e^{\Theta_{vib}/T} - 1) - nR \ln (1 - e^{-\Theta_{vib}/T})$. $S_{el} = U_{el}/T + Nk \ln z_{el} =$
$0 + nR \ln g_{el,0} = nR \ln g_{el,0}$.

**22.38** Compruebe (22.108) para $S_{tr,m}$.

$S_{tr,m}/R = 2,5 + 2,5 \ln (T/\text{K}) - \ln (P/\text{bar}) + 1,5 \ln M_r + \ln[(2\pi \times 10^{-3}\ \text{kg/mol})^{3/2}$
$(1.38065 \times 10^{-23}\ \text{J/K})^{5/2}\text{K}^{5/2} \times (6,02214 \times 10^{23}/\text{mol})^{-5/2}(6,62607 \times 10^{-34}\ \text{J s})^{-3}(10^5\ \text{N/m}^2)^{-1}] =$
$2,5 + 2,5 \ln (T/\text{K}) - \ln(P/\text{bar}) + 1,5 \ln M_r - 3,65171 = 2,5 \ln (T/\text{K}) - \ln(P/\text{bar}) + 1,5 \ln M_r - 1,1517.$

**22.39** Calcule $S^\circ_{m,298}$ para el He($g$), Ne($g$), Ar($g$) y Kr($g$).

Para estos gases de moléculas monoatómicas, $S = S_{tr}$.
La Ecuación (22.108) da $S_{m,298}$ (He) = (8,3145 J/mol-K)(1,5 ln 4,0026 + 2,5 ln 298,15 – ln 1 – 1,1517) = 126,15 J/mol-K. Asimismo, $S_{m,298}$ (Ne) = 146,33 J/mol-K, $S_{m,298}$ (Ar) = 154,85 J/mol-K, $S_{m,298}$ (Kr) = 164,09 J/mol-K.

**22.40** Calcule $S^\circ_{m,298}$ para el H($g$).

Para H, $g_{el,0} = 2$ y las Ecuaciones (22.107) y (22.108) dan $S_m = S_{m,tr} + S_{m,el} =$
(8,3145 J/mol-K)(1,5 ln 1,0079 + 2,5 ln 298,15 – ln 1 – 1,1517 + ln 2) = 114,72 J/mol-K.

**22.41** Calcule $C^\circ_{P,m,298}$ y $C^\circ_{V,m,298}$ para el He($g$) y Ne($g$).

$C_{V,m,298} = (3/2)R = 12,47$ J/mol-K. $C_{P,m,298} = C_{V,m,298} + R = 20,79$ J/mol-K.

**22.42** Calcule $U^\circ_{m,298} - U^\circ_{m,0}$ para el He($g$), Ne($g$) y Ar($g$).

La Ecuaciones (22.94) y (22.95) dan $U^\circ_{m,298} - U_{m,0} = U_{tr,m} = (3/2)RT = 1,5(8,3145\ \text{J/mol-K})(298,15\ \text{K}) =$ 3718 J/mol para todos los gases.

**22.43** Para el Ar(*g*), los Problemas 22.39 y 22.42 dan $S^\circ_{m,298} = 154{,}8$ J mol$^{-1}$ K$^{-1}$ y $U^\circ_{m,298} - U^\circ_{m,0} = 3\,718$ J/mol. Calcule ln *Z*, *Z* y *z* para 1 mol de gas ideal Ar a 25 °C y 1 bar.

$S = (U - U_0)/T + k \ln Z$; $\ln Z = [S - (U - U_0)/T]/k =$
$[154{,}8 \text{ J/K} - (3718 \text{ J})/(298{,}1 \text{ K})](1{,}3807 \times 10^{-23} \text{ J/K})^{-1} = 1{,}03 \times 10^{25} =$
2,303 log *Z*. Así que $\log Z = 4{,}48 \times 10^{24}$ y $Z = 10^{4.48 \times 10^{24}}$ para 1 mol. $Z = z^N/N!$ y ln *Z* =
$N \ln z - \ln N! = N \ln z - N \ln N + N$. Así que ln *z* =
$(\ln Z + N \ln N - N)/N = (1{,}03 \times 10^{25})/(6{,}02 \times 10^{23}) + \ln (6{,}02 \times 10^{23}) - 1 = 70{,}9$ y $z = 6 \times 10^{30}$.

**22.44** (*a*) Utilice los datos de la Tabla 21.1 de la Sección 21.4 para calcular $\Theta_{vib}$ y $\Theta_{rot}$ del $^{14}N_2$. (*b*) Para 1 mol de $N_2$, calcule $z_{tr}$, $z_{rot}$, $z_{vib}$, y $z_{el}$ a 300 K y 2,00 atm. (*c*) Repita (*b*) a 2500 K y 2,00 atm.

**(a)** $\tilde{\nu}_0 = \tilde{\nu}_e - 2\tilde{\nu}_e x_e = 2358{,}6 \text{ cm}^{-1} - 2(14{,}3 \text{ cm}^{-1}) = 2330{,}0 \text{ cm}^{-1}$.
$\tilde{B}_0 = \tilde{B}_e - \frac{1}{2}\tilde{\alpha}_e = 1{,}998 \text{ cm}^{-1} - \frac{1}{2}(0{,}017 \text{ cm}^{-1}) = 1{,}989_5 \text{ cm}^{-1}$.
$hc/k = (6{,}62607 \times 10^{-34} \text{ J s})(2{,}99792 \times 10^8 \text{ m/s})/(1{,}38065 \times 10^{-23} \text{ J/K}) = 0{,}0143877 \text{ m K} =$
1,43877 cm K.
$\Theta_{vib} = \tilde{\nu}_0 \, hc/k = (2330{,}0 \text{ cm}^{-1})(1{,}43877 \text{ cm K}) = 3352{,}3 \text{ K}$.
$\Theta_{rot} = (1{,}989_5 \text{ cm}^{-1})(1.43877 \text{ cm K}) = 2{,}862 \text{ K}$.

**(b)** $z_{tr} = (2\pi MkT/N_A)^{3/2}V/h^3$. $V = nRT/P = 12310 \text{ cm}^3$. $z_{tr} = (0{,}012310 \text{ m}^3) \times$
$[2\pi(0{,}0280 \text{ kg/mol})(1{,}3807 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K})/(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})]^{3/2}/(6{,}626 \times 10^{-34} \text{ J s})^3 =$
$1{,}78 \times 10^{30}$. $z_{rot} = T/\sigma\Theta_{rot} = (300 \text{ K})/2(2{,}862 \text{ K}) = 52{,}4$.
$z_{vib} = [1 - e^{-\Theta_{vib}/T}]^{-1} = [1 - e^{-3352/300}]^{-1} = 1{,}000014$. $z_{el} = g_{el,0} = 1$.

**(c)** $V = nRT/P = 1{,}026 \times 10^5 \text{ cm}^3$ y $z_{tr} = 3{,}57 \times 10^{32}$; $z_{rot} = 437$;
$z_{vib} = 1{,}35$. $z_{el} = 1$.

**22.45** Para el HF, $\tilde{\nu}_0 = 3959 \text{ cm}^{-1}$ y $\tilde{B}_0 = 20{,}56 \text{ cm}^{-1}$. Calcule, para el HF(g): (*a*) $S^\circ_{m,298}$ ;(*b*) $C^\circ_{V,m,298}$; (*c*) $C^\circ_{P,m,298}$.

**(a)** $\Theta_{vib} = \tilde{\nu}_0 \, hc/k = 5696$ K y $\Theta_{vib}/T = 19{,}104$. $\Theta_{rot} = \tilde{B}_0 \, hc/k = 29{,}58$ K.
Las Ecuaciones (22.105)-(22.108) dan para $P = 1$ bar:
$S^\circ_{m,tr} = (8{,}3145 \text{ J/mol-K})(1{,}5 \ln 20{,}0063 + 2{,}5 \ln 298{,}15 - 1{,}1517) = 146{,}22$ J/mol-K.
$S^\circ_{m,rot} = (8{,}3145 \text{ J/mol-K})\{1 + \ln[(298{,}15 \text{ K})/1(29{,}58 \text{ K})]\} = 27{,}53$ J/mol-K.
$S^\circ_{m,vib} = (8{,}3145 \text{ J/mol-K})[19{,}104/(e^{19{,}104} - 1) - \ln(1 - e^{-19{,}04})] = 8 \times 10^{-7}$ J/mol-K. $S^\circ_{m,el} = 0$
(ya que todos los electrones están emparejados).
Así que $S^\circ_{m,298} = S^\circ_{m,tr} + S^\circ_{m,rot} + S^\circ_{m,vib} + S^\circ_{m,el} = 173{,}75$ J/mol-K.

**(b)** Las Ecuaciones (22.100)-(22.102) dan: $C^\circ_{V,tr,m} = 1{,}5(8{,}3145 \text{ J/mol-K}) =$
12,47 J/mol-K. $C^\circ_{V,rot,m} = 8{,}3145$ J/mol-K. $C^\circ_{V,vib,m} =$
$(8{,}3145 \text{ J/mol-K})(19{,}104)^2 e^{19{,}104}/(e^{19{,}104} - 1)^2 = 1{,}5 \times 10^{-5}$ J/mol-K.
Así que $C^\circ_{V,m,298} = 20{,}79$ J/mol-K.

**(c)** $C^\circ_{P,m} = C^\circ_{V,m} + R = 29{,}10$ J/mol-K.

**22.46** Para el $I_2$, $\nu_0 = 6{,}395 \times 10^{12}$ s$^{-1}$, y la distancia internuclear es 2,67 Å. Calcule, para el $I_2(g)$: (*a*) $U^\circ_{m,500} - U^\circ_{m,0}$ ; (*b*) $H^\circ_{m,500} - U^\circ_{m,0}$; (*c*) $S^\circ_{m,500}$; (*d*) $G^\circ_{m,500} - U^\circ_{m,0}$.

$\mu = m^2/2m = m/2 = \frac{1}{2}$ (126,90 g)/(6,022 × $10^{23}$) = 1,0536 × $10^{-22}$ g. $I = \mu R^2$ = (1,0536 × $10^{-22}$ g)(2,67 × $10^{-8}$ cm)$^2$ = 7,51 × $10^{-38}$ g cm$^2$. $\Theta_{rot} = h^2/8\pi^2 Ik$ = 0,0536 K. $\Theta_{vib} = h\nu_0/k$ = 306,9 K y $\Theta_{vib}/T$ = 0,6138.

**(a)** Partiendo de las Ecuaciones (22.94)-(22.98) a 500 K: $U^\circ_{m,tr} = (3/2)RT$ = 1,5(8,3145 J/mol-K)(500 K) = 6236 J/mol. $U^\circ_{m,rot} = RT$ = 4157 J/mol.
$U^\circ_{m,vib}$ = (8,3145 J/mol-K)(306,9 K)/($e^{0,6138} - 1$) = 3011 J/mol.
$U^\circ_{m,el} = 0$. $U^\circ_{m,500} - U^\circ_{m,0}$ = 13404 J/mol.

**(b)** $H^\circ_{m,500} - U^\circ_{m,0} = U^\circ_{m,500} + RT - U^\circ_{m,0}$ =
13404 J/mol + (8,3145 J/mol-K)(500 K) = 17561 J/mol.

**(c)** Partiendo de (22.105)-(22.108): $S^\circ_{m,tr}$ =
$R$(1,5 ln 253,8 + 2,5 ln 500 − 1,1517) = 188,65 J/mol-K.
$S^\circ_{m,rot} = R\{1 + \ln[500/2(0,0536)]\}$ = 78,55 J/mol-K.
$S^\circ_{m,vib} = R[0,6138/(e^{0,6138} - 1) - \ln(1 - e^{-0,6138})]$ = 12,50 J/mol-K.
$S^\circ_{m,el} = 0$. Así que $S^\circ_{m,500}$ = 279,70 J/mol-K.

**(d)** $G^\circ_{m,500} - U^\circ_{m,0} = H^\circ_{m,500} - TS^\circ_{m,500} - U^\circ_{m,0}$ =
17561 J/mol − (500 K)(279,70 J/mol-K) = −122,29 kJ/mol.

**22.47** El espectro IR lejano del HCl muestra una serie de líneas con un espaciado aproximadamente constante de 20,9 cm$^{-1}$. El espectro IR cercano muestra una banda fuerte de absorción a 2885 cm$^{-1}$. Suponga que los datos son para el $H^{35}Cl$ y calcule $S^\circ_{m,298}$ del $H^{35}Cl(g)$.

Considerando la Figura 21.13, las líneas rotacionales puras están en $2B_0$, $4B_0$, $6B_0$, . . . , así que la separación es $2\tilde{B}_0$ = 20,9 cm$^{-1}$ y $\tilde{B}_0$ = 10,4$_5$ cm$^{-1}$. También, $\tilde{\nu}_0$ = 2885 cm$^{-1}$. Así que $\Theta_{rot} = \tilde{B}_0\, hc/k$ = 15,0$_4$ K; $\Theta_{vib} = \tilde{\nu}_0\, hc/k$ = 4151 K y $\Theta_{vib}/T$ = 13,92. Supondremos que los datos espectrales son para la especie predominante $H^{35}Cl$ y calcularemos $S^\circ_{m,298}$ para $H^{35}Cl$. A 25°C:
$S^\circ_{m,tr}$ = $R$(1,5 ln 36,0 + 2,5 ln 298,1 − ln 1 − 1,1517) = 153,5 J/mol-K.
$S^\circ_{m,rot} = R\{1 + \ln[298,15/1(15,04)]\}$ = 33,1 J/mol-K.
$S^\circ_{m,vib} = R[13,92/(e^{13,92} - 1) - \ln(1 - e^{-13,92})]$ = 0,00011 J/mol-K. $S^\circ_{m,el} = 0$. Así que $S^\circ_{m,298}$ = 186,6 J/mol-K.

**22.48** (*a*) Sin mirar ningún dato ni hacer ningún cálculo, estime la temperatura ambiente $C^\circ_{V,m}$ y $C^\circ_{P,m}$ del HF(g), Compare con los valores del Apéndice. (*b*) Explique por qué varios de los gases diatómicos listados en el Apéndice tienen el mismo valor de $C^\circ_{P,m,298}$.

**(a)** Para esta molécula diatómica relativamente ligera, sólo la translación y la rotación contribuyen a $C_V$ y $C^\circ_{V,m} \cong (3/2)R + R = 2,5R$ = 20,79 J/mol-K.
$C^\circ_{P,m} = C^\circ_{V,m} + R \cong 3,5R$ = 29,10 J/mol-K. El valor real es 29,13 J/mol-K.

**(b)** Todos los gases de moléculas diatómicas relativamente ligeras tienen $C^\circ_{P,m} \cong 3,5R$ = 29,1 J/mol-K.

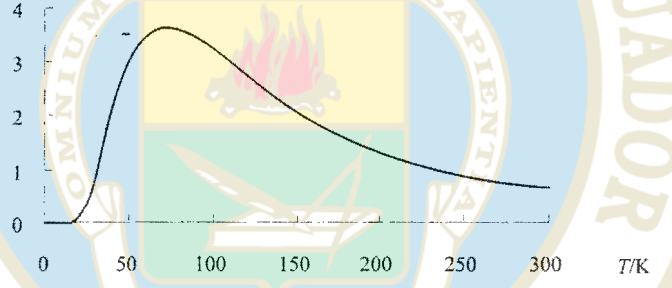
**22.49** Para el NO, el nivel electrónico fundamental y el primer nivel electrónico excitado son dobletes degenerados. La separación entre estos dos niveles electrónicos es solamente 0,0149 eV. No hay otros niveles electrónicos próximos en energía. Para el NO(*g*), calcule $z_{el}$, a 30 K, 150 K y 300 K.

$\varepsilon_{el,1}/k = (0{,}0149\ \text{eV})(1{,}6022 \times 10^{-19}\ \text{J/eV})/(1{,}38065 \times 10^{-23}\ \text{J/K}) = 172{,}9\ \text{K}$.
$z_{el} = g_{el,0} + g_{el,1}e^{-\varepsilon_{el,1}/kT} = 2 + 2e^{-172{,}9\ \text{K}/T}$. A 30 K, $z_{el} = 2 + 2e^{-172{,}9/30} = 2{,}006$. A 150 K, $z_{el} = 2{,}63$. A 300 K, $z_{el} = 3{,}12$.

**22.50** Utilice la información del problema anterior para calcular y dibujar $C^\circ_{V,m,el}$ frente a $T$ para el NO(g) desde 30 a 300 K. [Véase también el Problema 22.27(*c*).]

Utilizando la expresión del Problema 22.49 para $z_{el}$, tenemos $U_{el} = NkT^2(d \ln z_{el}/dT) = (nRT^2/z_{el})(dz_{el}/dT) = (nRT^2/z_{el})[2(173\ \text{K})T^{-2}e^{-(173\ \text{K})/T}] = nR(346\ \text{K})e^{-(173\ \text{K})/T}/z_{el}$ y $U_{el,m} = (2875\ \text{J/mol})e^{-(173\ \text{K})/T}/[2 + 2e^{-(173\ \text{K})/T}] = (1438\ \text{J/mol})/(e^{(173\ \text{K})/T} + 1)$. $C_{V,el,m} = dU_{el,m}/dT = -(1438\ \text{J/mol})[-(173\ \text{K})/T^2]e^{(173\ \text{K})/T}/(e^{(173\ \text{K})/T} + 1)^2 = (2{,}49 \times 10^5\ \text{J K/mol})T^{-2}e^{(173\ \text{K})/T}/(e^{(173\ \text{K})/T} + 1)^2$. Encontramos (nótese el máximo en $C_{V,el,m}$).

| $C_{V,el,m}$/(J/mol-K) | 0,86 | 2,52 | 3,47 | 3,42 | 2,67 | 2,02 | 1,30 | 0,88 | 0,64 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T$/K | 30 | 45 | 60 | 90 | 120 | 150 | 200 | 250 | 300 |




**22.51** *(a)* Siendo $s = 1 + x + x^2 + \cdots$ demuestre que $s - xs = 1$. Después, despeje $s$ para obtener la fórmula de la serie geométrica (22.89). (*b*) Idee otra deducción de (22.89), considerando la función $1/(1-x)$.

**(a)** $s - xs = 1 + x + x^2 + x^3 + \ldots - (x + x^2 + x^3 + \ldots) = 1$. Así que $s - xs = 1$.

**(b)** La serie de Taylor para $1/(1-x)$ alrededor de $x = 0$ viene dada por la Ecuación (8.8) como $1/(1-x) = 1 + x + x^2 + x^3 + \ldots$ para $|x| < 1$.

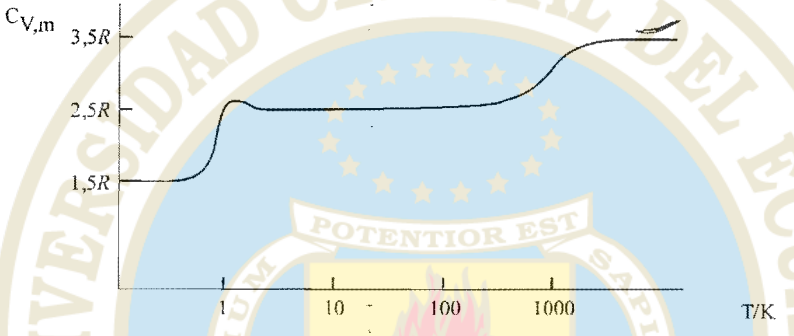
**22.52** *(a)* Halle la expresión de $z_{vib}$, de una molécula diatómica si el cero de energías se toma en el fondo de la curva de energía potencial, de modo que $\varepsilon_{vib} = (v + 1/2)h\nu$. (b) Halle después $U_{vib}$ y compárela con (22.97). ¿Concuerda su resultado con el Problema 22.5*b*?

**(a)** $z_{vib} = \sum_v e^{-\varepsilon_{vib,v}/kT} = \sum_{v=0}^{\infty} e^{-(v+1/2)h\nu/kT} = e^{-h\nu/2kT}\sum_{v=0}^{\infty} e^{-vh\nu/kT} = e^{-h\nu/2kT}/(1 - e^{-h\nu/kT})$, donde se utilizó la Ecuación (22.89).

**(b)** $\ln z_{vib} = -\frac{1}{2}h\nu/kT - \ln(1 - e^{-h\nu/kT})$. $U_{vib} = nRT^2(\partial \ln z_{vib}/\partial T)_V = nRT^2[\frac{1}{2}h\nu/kT^2 + e^{-h\nu/kT}(h\nu/kT^2)/(1 - e^{-h\nu/kT})] = \frac{1}{2}Nh\nu + nRh\nu/k(e^{h\nu/kT} - 1)$, que difiere de la Ecuación (22.97) en $N(h\nu/2)$; esto concuerda con el resultado del Problema 22.5*b*.

**22.53** Represente $C^{o}_{V,m}$ frente a $T$ para un gas ideal diatómico típico.

Partiendo de la Ecuación (22.100), $C_{V,tr,m} = 3R/2$. Los niveles traslacionales están tan poco espaciados que este resultado se cumple a todas las temperaturas que no estén muy cerca de 0 K. De la página 1038, $\Theta_{rot}$ es típicamente de orden de magnitud 1 K (excepto para los hidruros). La Figura 22.11 muestra que $C_{V,rot,m} = R$ para $T$ por encima de $1{,}3\Theta_{rot}$. De la página 1038, $\Theta_{vib}$ es típicamente $10^3$ K. La Figura 22.10 muestra que $C_{V,vib,m}$ es despreciable por debajo de $0{,}1\Theta_{vib}$ y aumenta hasta $R$ a medida que $T$ aumenta hasta 1 ó 2 veces $\Theta_{vib}$. Por eso:




**22.54** Para el CO ($\Theta_{rot} = 2{,}77$ K), calcule el porcentaje de moléculas con $J \ll 16$ a 25 °C: (*a*) Utilizando la aproximación de reemplazar una suma por una integral; (*b*) utilizando un ordenador o una calculadora programable para calcular la suma requerida directamente. Tanto en (*a*) como en (*b*), utilice la Ecuación (22.86) para $z_{rot}$. En el apartado (*b*), calcúlese también el porcentaje de moléculas con $J = 0$, $J = 1$, $J = 2$, ...., $J = 16$.

$z_{rot} = [(298\text{ K})/1(2{,}77\text{ K})][1 + (1/3)(2{,}77/298) + \ldots] = 107_{.9}$.

$\varepsilon_{rot} = J(J+1)\hbar^2/2I = J(J+1)k\Theta_{rot}$, donde se utilizó (22.83).

**(a)** Utilizando la Ecuación (22.71) da $[\sum_{J=0}^{16} \langle N_J \rangle]/N = z_{rot}^{-1} \sum_{J=0}^{16} (2J+1)\exp[-J(J+1)\Theta_{rot}/T] \approx z_{rot}^{-1} \int_0^{17} (2J+1)\exp[-(J^2+J)\Theta_{rot}/T]\, dJ = z_{rot}^{-1} \int_0^{17^2+17} \exp[-(\Theta_{rot}/T)w]\, dw = z_{rot}^{-1}(-T/\Theta_{rot})[\exp(-306\Theta_{rot}/T) - 1] = (107_{.9})^{-1}(298/2{,}77)[1 - e^{-306(2{,}77/298)}] = 0{,}93_{0}$, que es 94%; tomamos $w = J^2 + J$ y $dw = 2J + 1$. La suma tiene 17 términos, así que se utilizó 17 como límite superior de la integral.

**(b)** La suma buscada es $(107_{.9})^{-1} \sum_{J=0}^{16} (2J+1)e^{-(J^2+J)(2{,}77/298)}$. La evaluación directa da 0,932 = 93,2%. Los porcentajes individuales son 0,927; 2,73; 4,38; 5,80; 6,93; 7,71; 8,15; 8,26; 8,07; 7,63; 7,00; 6,25; 5,44; 4,61; 3,82; 3,09 y 2,44 para $J = 0, 1, 2....$, respectivamente.
Un programa en BASIC que lo calcula es

```
10 S = 0                          60 PRINT "J=";J;" POP=";P
20 A = 2.77/298.1                 70 S = S + B
30 FOR J = 0 TO 16                80 NEXT J
40 B = (2*J+1)*EXP(-A*(J*J+J))/107.9   90 PRINT "SUM=";S
50 P = 100*B                      95 END
```

**22.55** En el ejemplo 22.3 de la Sección 22.6, hallamos que $S^\circ_{m,vib,298}$ es despreciable para el $N_2$. Sin embargo, $S^\circ_{m,vib,298}$ no es completamente despreciable para el $F_2$ o para el FCl. Explique este hecho en términos de los enlaces en las moléculas. Explique por qué $S^\circ_{m,vib,298}$ es mucho más pequeña para el HF que para el $F_2$.

$\nu = (k/\mu)^{1/2}/2\pi$. $N_2$ y $F_2$ tienen aproximadamente los mismos valores $\mu$, pero $N_2$ tiene un enlace triple y $F_2$ tiene un enlace sencillo, así que $k_{N_2} >> k_{F_2}$ (Tabla 21.1).
El $k_{N_2}$ alto hace que $\nu_{N_2}$ y $\Theta_{vib,N_2}$ sean altos, así que la contribución vibracional a $S^\circ_{m,N_2}$ es despreciable a temperatura ambiente. La masa ligera de H hace $\mu_{HF} << \mu_{F_2}$ por eso $\nu_{HF} >> \nu_{F_2}$ y $S^\circ_{vib,m,298,HF} << S^\circ_{vib,m,298,F_2}$.

**22.56** (*a*) Sustituya la suma en la Ecuación (22.87) por una integral y lleve a cabo la integración para obtener una expresión semiclásica para $z_{vib}$ de una molécula diatómica. (*b*) Compruebe que, en el límite $T \to \infty$, la Ecuación (22.90) es el resultado de (a).

**(a)** $$z_{vib} \approx \int_0^\infty e^{-v\Theta_{vib}/T}\, dv = -(T/\Theta_{vib})e^{-v\Theta_{vib}/T} \Big|_0^\infty = T/\Theta_{vib}$$

**(b)** A $T$ alta, la serie de Taylor para $e^x$ da $e^{-h\nu/kT} \approx 1 - h\nu/kT$, así que $z_{vib} \to 1/(h\nu/kT) = T/\Theta_{vib}$.

**22.57** La Ecuación (22.104) predice que $S_{tr} \to -\infty$ cuando $T \to 0$ a $n$ y $P$ fijos. Pero, por la tercera ley de la termodinámica, sabemos que $S \to 0$ cuando $T \to 0$, para una sustancia pura. Explique esta aparente contradicción.

Las Ecuaciones (22.104) y (22.82) no pueden aplicarse a $T$ extremadamente baja ya que los niveles traslacionales no están ya poco espaciados comparados con $kT$ y la suma en $z_{tr}$ [Ecuación (22.78)] no puede reemplazarse por una integral.
Otra razón es que a $T$ extremadamente baja, la condición $\langle N_r \rangle << 1$ no se cumple, así que o debe utilizarse la estadística de Bose-Einstein o la de Fermi-Dirac.

**22.58** (*a*) Para las moléculas isoelectrónicas CO(g) y $N_2(g)$, establezca (sin mirar ningún dato) si cada una de las siguientes funciones de partición serán aproximadamente iguales o sustancialmente diferentes en el intervalo temperaturas de 100 a 1000 K: $z_{tr}$, $z_{rot}$, $z_{vib}$, $z_{el}$. (*b*) Estime $S^\circ_{m,298}[CO(g)] - S^\circ_{m,298}[N_2(g)]$ haciendo la *mínima* cantidad de cálculos posible. Compare la estimación con los datos del Apéndice.

**(a)** $z_{tr,N_2} \approx z_{tr,CO}$, ya que $m_{N_2} \approx m_{CO}$. $z_{rot,N_2}$ y $z_{rot,CO}$ difieren sustancialmente ya que $\sigma_{N_2} \approx 2$ pero $\sigma_{CO} = 1$. Tenemos $\mu_{N_2} \approx \mu_{CO}$ y $k_{N_2} \approx k_{CO}$ para estas moléculas isoelectrónicas de triple enlace, así que $\nu_{N_2} \approx \nu_{CO}$ (ver Tabla 21.1); por lo tanto, $z_{vib,N_2} \approx z_{vib,CO}$. $z_{el}$ para ambos es esencialmente 1.

**(b)** A partir de (22.64) y (22.104)–(22.107) y de los resultados del apartado (*a*),
$S^\circ_{m,298,CO(g)} - S^\circ_{m,298,N_2(g)} \approx S^\circ_{298,rot,CO(g)} - S^\circ_{m,298,rot,N_2(g)} \approx R \ln(\sigma_{N_2}/\sigma_{CO}) = R \ln 2 =$ 5,76 J/mol-K, ya que esperamos que $\Theta_{rot}$ sea la misma para las dos especies.
La diferencia real es 6,06 J/mol-K.

**22.59** Considere las especies $N_2(g)$, $O_2(g)$, $F_2(g)$ y $Br_2(g)$. Sin mirar ningún dato ni ninguna fórmula, conteste las siguientes cuestiones: (*a*) ¿Cuál tiene la menor $\Theta_{rot}$ y cuál la mayor $\Theta_{rot}$? (*b*) ¿Cuál tiene la menor $\Theta_{vib}$ y cuál la mayor $\Theta_{vib}$?; (*c*) ¿Cuál tiene la mayor $z_{rot}$ a temperatura ambiente?; (*d*) ¿Cuál tiene mayor $z_{vib}$ a temperatura ambiente?; (*e*) ¿Cuál tiene el mayor $C_{V,m,rot}$ a temperatura ambiente?; (*f*) ¿Cuál tiene el mayor $C_{V,m,vib}$ a temperatura ambiente?

**(a)** $Br_2$ es la molécula más pesada, tiene el mayor momento de inercia y la menor $\Theta_{rot}$. $N_2$ es la molécula más ligera y también tiene la longitud de enlace más corta (ya que tiene un triple enlace), así que $N_2$ tiene el $I$ menor y la $\Theta_{rot}$ mayor.

**(b)** $\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$. El $\mu$ grande de $Br_2$ hace que esta especie de enlace simple tenga el menor $\nu$ y por lo tanto la menor $\Theta_{vib}$. El $k$ alto y el $\mu$ pequeño de N≡N hacen que $\nu_{N_2}$ y $\Theta_{vib,N_2}$ sean las mayores.

**(c)** El bajo valor de $\Theta_{rot}$ para $Br_2$ hace que la mayor parte de sus niveles rotacionales estén poblados y hace $z_{rot,Br_2}$ mayor.

**(d)** El $\nu_{Br_2}$ pequeño y $\Theta_{vib,Br_2}$ hacen que los niveles vibracionales excitados estén poblados y que $z_{vib,Br_2}$ sea la mayor.

**(e)** Todas estas especies tiene esencialmente el mismo $C_{V,rot,m}$ a temperatura ambiente ya que todas han alcanzado esencialmente el límite para $T$ alta, $C_{V,rot,m} = R$, a temperatura ambiente.

**(f)** $Br_2$, para el que los niveles vibracionales excitados son accesibles a $T$ ambiente.

**22.60** De acuerdo con (22.108), $S_{m,tr}$ aumenta al aumentar la masa molecular. Las Ecuaciones (22.104), (22.82) y (22.65) muestran que este aumento es debido al aumento en $z_{tr}$ al aumentar $M_r$. Explique por qué aumenta $z_{tr}$ cuando aumenta $M_r$ a $T$ constante.

$z_{tr}$ es aproximadamente igual al numero de niveles de energía traslacionales que tienen poblaciones significativas a temperatura $T$. Los niveles traslacionales de la partícula en la caja tienen $\varepsilon_{tr}$ proporcional a $1/M_r$ (Capítulo 18), así que un aumento de la masa molecular $M_r$ disminuye la energía de los niveles traslacionales y permite que la mayoría de ellos estén poblados a una temperatura $T$, aumentando así $z_{tr}$ y $S_{tr,m}$.

**22.61** Para el HF, $\Theta_{rot} = 29{,}577$ K. Calcule $z_{rot}$ para el HF($g$) a 20 K, 30 K y 40 K, utilizando ($a$) la ecuación de altas temperaturas (22.85); ($b$) la expansión (22.86) con términos orden de $(\Theta_{rot}/T)^3$ incluidos; (c) exactamente, en la ecuación que precede a (22.83), sumando directamente término a término. Para ($c$), utilice un ordenador o una calculadora programable; incluya un test para decidir cuando dejar de sumar términos. Compare los resultados aproximados de ($a$) y de ($b$) con el resultado de ($c$).

**(a)** A 20 K, $z_{rot} \cong T/\sigma\Theta_{rot} = (20\text{ K})/(29{,}577\text{ K}) = 0{,}676$. A 30 K, $z_{rot} \cong 1{,}014$. A 40 K, $z_{rot} \cong 1{,}352$.

**(b)** $z_{rot} \cong 0{,}6762[1 + 1/3(0{,}6762) + 1/15(0{,}6762)^2 + 4/315(0{,}6762)^3] = 1{,}136$ a 20 K. A 30 K, $z_{rot} \cong 1{,}426$. A 40 K, $z_{rot} \cong 1{,}742$.

**(c)** Un programa en BASIC es

```
10 TH = 29,577
20 S = 0
30 INPUT "T=";T
40 FOR J = 0 TO 10000
50 A = (2*J + 1)*EXP(-J*(J + 1)*TH/T)
60 IF A < 1E -12 THEN 90
70 S = S + A
80 NEXT J
90 PRINT "ZROT=";S
95 GOTO 20
99 END
```

Los valores exactos son $z_{rot} = 1{,}1565$ a 20 K, $z_{rot} = 1{,}4312$ a 30 K, $z_{rot} = 1{,}7439$ a 40 K.

**22.62** Derive la fórmula $S = -Nk\sum_r x_r \ln x_r - k \ln N!$ (Sección 22.6) de la siguiente manera. Sustituya (22.49) y (22.38) en (22.39). Después multiplique el término $Nk \ln z$ por $\sum_s e^{-\varepsilon_s/kT}$ (que es igual a 1) y combine la suma en este término con la suma en la ecuación de S. Después, utilice (22.69) y el logaritmo de (22.69). ¿Qué condición (ademas de «gas ideal») debe cumplirse en esta fórmula para que sea válida para S?

$S = U/T + k \ln Z = kT(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N_s} + k \ln (z^N/N!) = kT(\partial \ln (z^N/N!)/\partial T)_{V,N_s} + Nk \ln z - k \ln N! = NkT(\partial \ln z/\partial T)_{V,N_s} + Nk \ln z - k \ln N! = (NkT/z)(\partial z/\partial T)_{V,N_s} + Nk \ln z \sum_s e^{-\varepsilon_s/kT}/z - k \ln N!$.
Utilizando $\partial z/\partial T = (\partial/\partial T)\sum_s e^{-\varepsilon_s/kT} = (1/kT^2)\sum_s \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/kT}$ da $S = (N/zT)\sum_s \varepsilon_s e^{-\varepsilon_s/kT} + (Nk/z) \ln z \sum_s e^{-\varepsilon_s/kT} - k \ln N! = Nk \sum_s [(\varepsilon_s/kT + \ln z)(e^{-\varepsilon_s/kT}/z)] - k \ln N!$. A partir de (22.69), $x_s = e^{-\varepsilon_s/kT}/z$ y $\ln x_s = -\varepsilon_s/kT - \ln z$, así que $S = -Nk \sum_s x_s \ln x_s - k \ln N!$. La otra condición es $\langle N_r \rangle \ll 1$, como en (22.49).

**22.63** Obtenga el límite correcto de altas temperaturas para $U_{rot}$ de la siguiente manera. Utilice la serie de Taylor (8.36) para demostrar que (22.86) da

$$\ln z_{rot} = \ln T - \ln \sigma\Theta_{rot} + \Theta_{rot}/3T + \Theta_{rot}^2/90T^2 + \cdots$$

Después, utilice (22.63) para demostrar que el límite de altas temperaturas para $U_{m,rot}$ es RT - $R\Theta_{rot}/3$. [Para una deducción más rigurosa, véase I. N. Levine, *J. Chem. Educ.*, **62**, 53 (1985)].

$\ln z_{rot} = \ln(T/\sigma\Theta_{rot}) + \ln(1 + \Theta_{rot}/3T + \Theta_{rot}^2/15T^2 + \ldots) = \ln T - \ln(\sigma\Theta_{rot}) + (\Theta_{rot}/3T + \Theta_{rot}^2/15T^2 \ldots) - \frac{1}{2}(\Theta_{rot}/3T + \Theta_{rot}^2/15T^2 + \ldots)^2 + \ldots =$
$\ln T - \ln(\sigma\Theta_{rot}) + \Theta_{rot}/3T + (1/15 - 1/18)(\Theta_{rot}^2/T^2) + \ldots = \ln T - \ln(\sigma\Theta_{rot}) + \Theta_{rot}/3T + \Theta_{rot}^2/90T^2 + \ldots$. $d \ln z_{rot}/dT = 1/T - \Theta_{rot}/3T^2 - \Theta_{rot}^2/45T^3 + \ldots$.
$U_{rot} = nRT^2(d \ln z_{rot}/dT) = nRT - nR\Theta_{rot}/3 - nR\Theta_{rot}^2/45T + \ldots$. Cuando $T \to \infty$, todos los términos después del segundo tienden a cero y $U_{rot} \to n(RT - R\Theta_{rot}/3)$.

## Sección 22.7 Termodinámica estadística de gases ideales poliatómicos

**22.64** Calcule el número de simetría de: (*a*) $BF_3$; (b) $H_2O$; (*c*)HCN; (*d*) $CH_4$; (*e*) $C_2H_2$; (*f*) $C_2H_4$ (*g*) $NH_3$

**(a)** Tenemos la orientación original más las siguientes: rotaciones de 120° y 240° sobre el eje $C_3$ dan 2 orientaciones indistinguibles; la rotación sobre un eje $C_2$ seguida por las rotaciones sobre el eje $C_3$ dan otras 3 orientaciones indistinguibles. Así que $\sigma = 6$.

**(b)** 2.

**(c)** 1 (igual que para un diatómico heteronuclear).

**(d)** Las rotaciones de 120° y 240° en torno a cada uno de los cuatro ejes $C_3$ producen 2(4) = 8 orientaciones indistinguibles; las rotaciones de 180° sobre cada uno de los tres ejes $C_2$ (éstos coinciden con los ejes $S_4$ —ver Figura 21.22) producen otras 3 orientaciones indistinguibles. Sumando la orientación original, obtenemos $\sigma = 12$.

**(e)** 2 (igual que para un diatómico homonuclear).

**(f)** Hay tres ejes $C_2$ y $\sigma = 4$.

**(g)** 3.

**22.65** Para el $H_2S$, los números de onda fundamentales de vibración son 2615, 1183 y 2628 $cm^{-1}$, y las constantes rotacionales $\tilde{A}_0$, $\tilde{B}_0$ y $\tilde{C}_0$ son 10,37; 8,99 y 4,73 $cm^{-1}$. Calcule $S^\circ_{m,298}$ para el $H_2S$ $(g)$.

$S^\circ_{tr,m} = R(1{,}5 \ln 34{,}08 + 2{,}5 \ln 298{,}15 - 1{,}1517) = 152{,}87$ J/mol-K.
$\tilde{A}_0 = h/8\pi^2 cI_{a,0}$, $\tilde{B}_0 = h/8\pi^2 cI_{b,0}$, $\tilde{C}_0$ = etc. La Ecuación (22.109) se convierte en $z_{rot} = (\pi^{1/2}/\sigma)(kT/hc)^{3/2}(1/\tilde{A}_0\,\tilde{B}_0\,\tilde{C}_0)^{1/2}$. Utilizando $\sigma = 2$, obtenemos $z_{rot} = 125{,}9$. Así que $S^\circ_{rot,m} = R(1{,}5 + \ln 125{,}9) = 52{,}68$ J/mol-K. $\Theta_{vib,1}/T = (2615\ cm^{-1})hc/kT = 12{,}62$. $\Theta_{vib,2}/T = 5{,}709$. $\Theta_{vib,3}/T = 12{,}68$. $S_{vib,m} = R[12{,}62/(e^{12{,}62} - 1) - \ln(1 - e^{-12{,}62}) + 5{,}709/(e^{5{,}709} - 1) - \ln(1 - e^{-5{,}709}) + 12{,}68/(e^{12{,}68} - 1) - \ln(1 - e^{-12{,}68})] = 0{,}186$ J/mol-K. $S^\circ_{el,m} = 0$. Sumándolo, obtenemos $S^\circ_{298,m} = 205{,}74$ J/mol-K.

**22.66** Para el $CO_2$, los números de onda fundamentales de vibración son 1340, 667, 667 y 2349 $cm^{-1}$ y la constante rotacional es $\tilde{B}_0 = 0{,}390\ cm^{-1}$. Calcule $S^\circ_{m,298}$ del $CO_2$ $(g)$.

$S^\circ_{tr,m} = R(1{,}5 \ln 44{,}01 + 2{,}5 \ln 298{,}15 - \ln 1 - 1{,}1517) = 156{,}05$ J/mol-K.
$\Theta_{rot} = \tilde{B}_0\, hc/k = 0{,}561$ K. Para esta molécula lineal, la Ecuación (22.105) da $S^\circ_{rot,m} = R\{1 + \ln[(298{,}15\ K)/2(0{,}561\ K)]\} = 54{,}73$ J/mol-K. $\Theta_{vib,1}/T = (1340\ cm^{-1})hc/kT = 6{,}466$; $\Theta_{vib,2}/T = (667\ cm^{-1})hc/kT = 3{,}219$; $\Theta_{vib,3}/T = 3{,}219$; $\Theta_{vib,4}/T = 11{,}34$. Las Ecuaciones (22.118) y (22.106) dan $S^\circ_{vib,m} = R[6{,}466/(e^{6{,}466} - 1) - \ln(1 - e^{-6{,}466}) + 2(3{,}219)/(e^{3{,}219} - 1) - 2\ln(1 - e^{-3{,}219}) + 11{,}34/(e^{11{,}34} - 1) - \ln(1 - e^{-11{,}34})] = 0{,}3616R = 3{,}01$ J/mol-K. $S^\circ_{el,m} = 0$.
$S^\circ_{m,298} = (156{,}05 + 54{,}73 + 3{,}01 + 0)$ J/mol-K = 213,79 J/mol-K.

**22.67** Calcule los valores de $C^\circ_{P,m}$ y $C^\circ_{V,m}$ a alta temperatura para: *(a)* $CO_2(g)$; *(b)* $SO_2(g)$; *(c)* $C_2H_4(g)$. (Interprete «alta temperatura» como aquella temperatura que no es lo suficientemente alta como para dar una población significativa de niveles electrónicos excitados).

$C^\circ_{V,tr,m} = (3/2)R$. $C^\circ_{V,vib,s,m} \to R$ a $T$ alta para cada modo vibracional $s$.
$C^\circ_{V,rot,m} \to R$ a $T$ alta para moléculas lineales; $C^\circ_{V,rot,m} \to (3/2)R$ a $T$ alta para moléculas no lineales.

**(a)** Lineal. $3(3) - 5 = 4$ modos normales. $C^\circ_{V,m} \to R(1{,}5 + 4 + 1) = 6{,}5R = 54{,}04$ J/mol-K. $C^\circ_{P,m} = C^\circ_{V,m} + R = 62{,}36$ J/mol-K.

**(b)** No lineal. $3(3) - 6 = 3$ modos normales. $C^\circ_{V,m} \to R(1{,}5 + 3 + 1{,}5) = 6R = 49{,}89$ J/mol-K. $C^\circ_{P,m} \to 58{,}20$ J/mol-K.

**(c)** 12 modos normales. $C^\circ_{V,m} \to R(1{,}5 + 12 + 1{,}5) = 15R = 124{,}72$ J/mol-K. $C^\circ_{P,m} \to 133{,}03$ J/mol-K.

**22.68** Compruebe las contribuciones a $U$ de las Ecuaciones (22.111) a (22.113).

Ya que $z_{tr}$ es el mismo que para un gas de moléculas diatómicas, $U_{tr}$ viene dado por (22.95). Para un gas de moléculas lineales, $z_{rot}$ es el mismo que para un gas diatómico, así que (22.96) da $z_{rot}$. Utilizando la Ecuación (22.109) para un gas de moléculas no lineales da: $U_{rot} = nRT^2\, d \ln z_{rot}/dT = nRT^2\, d(\frac{3}{2} \ln T + \text{const})/dT = \frac{3}{2} nRT$.
La Ecuación (22.110) da $U_{vib} = -nRT^2(d/dT) \ln[\prod_s (1 - e^{-\Theta_s/T})] = -nRT^2(d/dT) \sum_s \ln(1 - e^{-\Theta_s/T}) = -nRT^2 \sum_s [e^{-\Theta_s/T}(-\Theta_s/T^2)/(1 - e^{-\Theta_s/T})] = nR \sum_s \Theta_s/(e^{\Theta_s/T} - 1)$.

## Sección 22.8
## Propiedades termodinámicas y constantes de equilibrio de gases ideales

**22.69** Dado que $D_0 = 4{,}4780$ eV para el estado electrónico fundamental del $H_2$: (a) Calcule $\Delta U^\circ_0$ para $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$; (b) sin mirar ningún dato ni hacer ningún cálculo, dé una aproximación exacta de $\Delta H^\circ_{298}$ de $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$. Compare el valor obtenido con los datos del Apéndice.

**(a)** A 0 K, no hay energía traslacional, rotacional o vibracional (por encima de la energía de punto cero) para las moléculas $H_2$; $\Delta U^\circ_0$ se determina por el cambio en la energía electrónica y $\Delta U^\circ_0 = (4{,}4780 \text{ eV})N_A = (4{,}4780 \text{ eV}) \times (1{,}602176 \times 10^{-19} \text{ J/eV})(6{,}02214 \times 10^{23}/\text{mol}) = 432{,}06$ kJ/mol.

**(b)** A 25°C, sólo necesitamos tener en cuenta las contribuciones traslacionales y rotacionales a $U_m$ de $H_2(g)$; la contribución traslacional es $\frac{3}{2}RT$ y la rotacional es $RT$, para dar un total de $\frac{5}{2}RT$. La contribución traslacional para $U_m$ de 2H(g) es $2(\frac{3}{2}RT) = 3RT$. Por lo tanto, $\Delta U^\circ_{298} - \Delta U^\circ_0 = 3RT - \frac{5}{2}RT = \frac{1}{2}RT$. Entonces $\Delta H^\circ_{298} = \Delta U^\circ_{298} + \Delta n_g RT/\text{mol} = \Delta U^\circ_0 + \frac{1}{2}RT + RT = \Delta U^\circ_0 + \frac{3}{2}RT = 432{,}06$ kJ/mol + 1,5(0,0083145 kJ/mol-K)(298,15 K) = 435,78 kJ/mol. El Apéndice da 2(217,965 kJ/mol) = 435,93 kJ/mol.

**22.70** Para el Ar($g$), calcule: (*a*) $H^\circ_{m,298} - H^\circ_{m,0}$; (*b*) $H^\circ_{m,1000} - H^\circ_{m,0}$; (*c*) $G^\circ_{m,298} - H^\circ_{m,0}$ (*d*) $G^\circ_{m,1000} - H^\circ_{m,0}$.

**(a)** $H_{m,T} - H^\circ_{m,0} = U_{m,T} + RT - U^\circ_{m,0} = U^\circ_{m,T,tr} - U^\circ_{m,0} + RT = (3/2)RT + RT = 2{,}5(8{,}3145 \text{ J/mol-K})(298{,}15 \text{ K}) = 6{,}1974$ kJ/mol.

**(b)** $2{,}5RT = 20{,}786$ kJ/mol.

**(c)** $G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0} = H^\circ_{m,T} - TS^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0} = H_{m,T} - H^\circ_{m,0} - TS^\circ_{m,T,tr}$. Tomamos $H^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0}$ de (*a*) o (*b*) y utilizamos (22.108) para $S^\circ_{m,tr}$. [Alternativamente, puede utilizarse (22.123)] $G^\circ_{m,298} - H^\circ_{m,0} = 6{,}1974 \text{ kJ/mol} - (298{,}15 \text{ K})(0{,}0083145 \text{ kJ/mol-K})[1{,}5 \ln 39{,}948 + 2{,}5 \ln 298{,}15 - 1{,}1517] = -39{,}970$ kJ/mol.

**(d)** $G^\circ_{m,1000} - H^\circ_{m,0} = 20{,}786 \text{ kJ/mol} - 180{,}00 \text{ kJ/mol} = -159{,}22$ kJ/mol.

**22.71** Una tabla termodinámica da $(G^\circ_{m,T} - H^\circ_{m,0})/T = -257{,}7$ J/mol-K para el $CH_3OH(g)$ a 1000 K. Calcule $z$ para 1 mol de $CH_3OH(g)$ a 1000 K y 1 bar suponiendo comportamiento de gas ideal.

A partir de (22.123) con $H_{m,0} = U_{m,0}$, tenemos $z = Ne^{-(G_{m,T} - H_{m,0})/RT} = (6{,}022 \times 10^{23})\exp[(257{,}7 \text{ J/mol-K})/(8{,}314 \text{ J/mol-K})] = 1{,}739 \times 10^{37}$.

**22.72** Para el diamante, $H^\circ_{m,298} - H^\circ_{m,0} = 0{,}523$ kJ/mol y $S^\circ_{m,298} = 2{,}377$ J/mol-K. Calcule ln $Z$ para 1 mol de diamante a 25 °C y 1 bar.

$A - U_0 = -kT \ln Z$ y $\ln Z = -(A - U_0)/kT$. $A - U_0 = U - U_0 - TS \equiv H - H_0 - TS$, ya que hay una diferencia despreciable entre $H - H_0$ y $U - U_0$ para un sólido. Así que $A - U_0 = [523 \text{ J/mol} - (298{,}15 \text{ K})(2{,}377 \text{ J/mol-K})](1 \text{ mol}) = -185{,}_7$ J. $\ln Z = (185{,}_7 \text{ J})/kT = 4{,}51 \times 10^{22}$.

**22.73** Obtenga (22.128) para $K_c$.

Sustituyendo (22.124) en $\sum_i \nu_i \mu_i = 0$ da
$0 = \sum_i \nu_i U_{m,0,i} - RT \sum_i \nu_i \ln(z_i/N_i) = \Delta U_0^\circ - RT \ln[\prod_i (z_i/N_i)^{\nu_i}]$.
Así que $\Delta U_0^\circ/RT = \ln\{\prod_i [(z_i/VN_A)/(N_i/VN_A)]^{\nu_i}\} = \ln\{\prod_i [(z_i/VN_A)/c_i]^{\nu_i}\}$.
Entonces $\exp(\Delta U_0^\circ/RT) = \prod_i [(z_i/VN_A)/c_i]^{\nu_i} = [\prod_i (z_i/VN_A)^{\nu_i}]/[\prod_i (c_i)^{\nu_i}]$.
Por lo tanto, $K_c = \prod_i (c_i)^{\nu_i} = \exp(-\Delta U_0^\circ/RT) \prod_i (z_i/VN_A)^{\nu_i}$.

## Sección 22.9 La entropía y la tercera ley de la termodinámica

**22.74** Calcule $W_{final}/W_{inicial}$ para una mezcla de 1 mol de benceno y 1 mol de tolueno a 300 K y 1 atm (suponga una mezcla ideal).

$S = k \ln W$ y $\Delta S = k \ln(W_{final}/W_{inicial})$, así que $W_{final}/W_{inicial} = e^{\Delta S/k}$.
$\Delta S_{mix} = -R(1{,}00 \text{ mol} \ln 0{,}5 + 1{,}00 \text{ mol} \ln 0{,}5) = 11{,}53$ J/K.
Así que, $W_{final}/W_{inicial} = \exp[(11{,}53 \text{ J/K})/(1{,}381 \times 10^{-23} \text{ J/K})] = \exp(8{,}35 \times 10^{23})$. Sea $10^y = e^{8{,}35 \times 10^{23}}$.
Tomando logaritmos en base 10 da $y = 8{,}35 \times 10^{23} \log e = 3{,}63 \times 10^{23}$. Así que $W_{final}/W_{inicial} = 10^{3{,}63 \times 10^{23}}$.

**22.75** Calcule ln $W$ para 1 mol de $N_2(g)$ a 25 °C y 1 bar.

$S = k \ln W$ y $\ln W = S/k = (191{,}61 \text{ J/K})/(1{,}3807 \times 10^{-23} \text{ J/K}) = 1{,}388 \times 10^{25}$, donde se utilizó el Apéndice.

**22.76** La fórmula $S = k \ln W$ parece tener una cierta arbitrariedad, ya que no especifica con precisión cuán ancha debe ser la banda de niveles en torno a $U$ de la Figura 22.3 cuando se calcula $S$. En realidad, esta arbitrariedad no tiene ninguna consecuencia, ya que k ln $W$ es extraordinariamente insensible al valor de $W$. Así, supongamos que Tom y Nan eligen bandas en torno a $U$ de modo que la banda de Tom incluye $e^{(10^{12})}$ veces más estados que la banda de Nan. Calcule $S_{Tom} - S_{Nan}$. ¿Es significativa la diferencia?

$S_{Tom} - S_{Nan} = k \ln W_{Tom} - k \ln W_{Nan} = k \ln[e^{(10^{12})} W_{Nan}] - k \ln W_{Nan} = k \ln e^{(10^{12})} + k \ln W_{Nan} - k \ln W_{Nan} = k(10^{12}) = (1{,}4 \times 10^{-23} \text{ J/K})10^{12} = 10^{-11}$ J/K, que es prácticamente despreciable.

## Sección 22.10 Fuerzas intermoleculares

**22.77** ¿Cuál de estas interacciones cambia cuando cambia la temperatura de un gas? (*a*) dipolo-dipolo; (*b*) dipolo-dipolo inducido; (*c*) dispersión de London.

**(a)** Sí; **(b)** no; **(c)** no.

**22.78** Para cada uno de los siguientes pares de moléculas, establezca cuál de ellas tiene la mayor polarizabilidad: (*a*) He o Ne; (*b*) $H_2$ o He; (*c*) $F_2$ o $Cl_2$; (*d*) $H_2S$ o Ar; (*e*) $CH_4$ o $C_2H_6$.

**(a)** Ne.

**(b)** Cada uno tiene 2 electrones. El núcleo de carga sencilla +2 en He mantiene los dos electrones más atraídos que los dos núcleos con carga +1 del $H_2$, así que $H_2$ es más polarizable.

**(c)** $Cl_2$.

**(d)** Cada uno tiene 18 electrones. $H_2S$ es más polarizable.

**(e)** $C_2H_6$.

**22.79** Compruebe los valores registrados en la Tabla 22.1 para $\upsilon_{d-d}$, $\upsilon_{d-id}$ y $\upsilon_{dis}$ del $CH_2Cl_2$.

[En la primera edición, la Ecuación (22.133) tiene un error, el $4\pi\varepsilon_0$ debería estar al cuadrado].
$\upsilon_{d-d}r^6 = -2[(1{,}60\text{ D})(3{,}336\times10^{-30}\text{ C m/D})]^4/[3(1{,}38\times10^{-23}\text{ J/K})(298\text{ K})[4\pi(8{,}854\times10^{-12}\text{ C}^2/\text{N-m}^2)]^2\} = -106\times10^{-79}\text{ J m}^6$.
$\upsilon_{d-id}r^6 = -2[(1{,}60\text{ D})(3{,}336\times10^{-30}\text{ C m/D})]^2(6{,}48\times10^{-30}\text{ m}^3)/[4\pi(8{,}854\times10^{-12}\text{ C}^2/\text{N-m}^2)] = -33\times10^{-79}\text{ J m}^6$.
$\upsilon_{disp}r^6 = -[3(11{,}3\text{ eV})^2/2(22{,}6\text{ eV})](1{,}602\times10^{-19}\text{ J/eV})(6{,}48\times10^{-30}\text{ m}^3)^2 = -570\times10^{-79}\text{ J m}^6$.

**22.80** Utilice los parámetros de Lennard-Jones tabulados en la Sección 22.10 para estimar la fuerza entre dos moléculas de $CH_4$ separadas (*a*) 8 Å; (*b*) 5 Å; (*c*) 3 Å.

$F = -dV/dr = 4\varepsilon(12\sigma^{12}/r^{13} - 6\sigma^6/r^7) = (24\varepsilon/r)[2(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$.
$\varepsilon = 0{,}013\text{ eV} = 2{,}1\times10^{-21}\text{ J}$ y $\sigma = 3{,}8$ Å.

**(a)** $F = [24(2{,}1\times10^{-21}\text{ J})/(8\times10^{-10}\text{ m})][2(3{,}8/8)^{12} - (3{,}8/8)^6] = -7{,}1\times10^{-13}\text{ N}$. **(b)** $-1{,}2\times10^{-11}$ N.

**(c)** $5{,}0\times10^{-9}$ N.

**22.81** Tomando $n$ igual a 12 en $\upsilon_{rep} \approx A/r^n$, obtenemos $\upsilon = A/r^{12} - B/r^6$. (*a*) Sea $\sigma$ el valor de $r$ para el cual $\upsilon = 0$ Demuestre que $\upsilon = B\sigma^6/r^{12} - B/r^6$. (*b*) Sea $r_{min}$ el valor de $r$ en el que $\upsilon$ presenta un mínimo. Demuestre que $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$. (*c*) Sea $\varepsilon = \upsilon(\infty) - \upsilon(r_{min})$ la profundidad del pozo de potencial. Demuestre que $B = 4\sigma^6\varepsilon$. Por tanto, $\upsilon$ viene dado por el potencial de Lennard-Jones (22,136). (*d*) Compruebe que (22.136) puede escribirse como $\upsilon/\varepsilon = (r_{min}/r)^{12} - 2(r_{min}/r)^6$.

**(a)** $\upsilon = A/r^{12} - B/r^6$. $0 = A/\sigma^{12} - B/\sigma^6$, así que $B\sigma^6 = A$ y $\upsilon = B\sigma^6/r^{12} - B/r^6$.

**(b)** $d\upsilon/dr = -12B\sigma^6/r^{13} + 6B/r^7 = 0$. Así que $r_{min}^6 = 2\sigma^6$ y $r_{min} = 2^{1/6}\sigma$.

**(c)** $\varepsilon = \upsilon(\infty) - \upsilon(r_{min}) = 0 - [B\sigma^6/(2^{1/6}\sigma)^{12} - B/(2^{1/6}\sigma)^6] = B/4\sigma^6$ y $B = 4\sigma^6\varepsilon$.

**(d)** Sustituyendo $\sigma = r_{min}2^{-1/6}$ en (22.136) da $\upsilon = 4\varepsilon(r_{min}^{12}/4r^{12} - r_{min}^6/2r^6) = \varepsilon[(r_{min}/r)^{12} - 2(r_{min}/r)^6]$.

**22.82** Utilice el resultado del Problema 22.81(*b*) y los datos de la Sección 22.10 para calcular $r_{min}$ del potencial de Lennard Jones para: (*a*) Ar; (*b*) $C_6H_6$.

**(a)** $r_{min} = 2^{1/6}\sigma = 2^{1/6}(3{,}5\text{ Å}) = 3{,}9$ Å.

**(b)** $r_{min} = 2^{1/6}(8{,}6\text{ Å}) = 9{,}6_5$ Å.

**22.83** (*a*) El punto de ebullición normal del Ne es 27,1 K. Calcule el $\varepsilon$ de Lennard-Jones para el Ne. (El valor experimental es $4.92 \times 10^{-22}$ J). (*b*) La temperatura crítica del $C_2H_6$ es 305 K. Calcule el $\varepsilon$ de Lennard-Jones para el $C_2H_6$. (El valor experimental es $3,18 \times 10^{-21}$ J).

**(a)** Como se señala en la página 1063 del libro de texto, para una molécula no polar $\varepsilon \approx 1{,}3kT_b = 1{,}3(1{,}38 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(27{,}1\ \text{K}) = 4{,}8_6 \times 10^{-22}$ J.

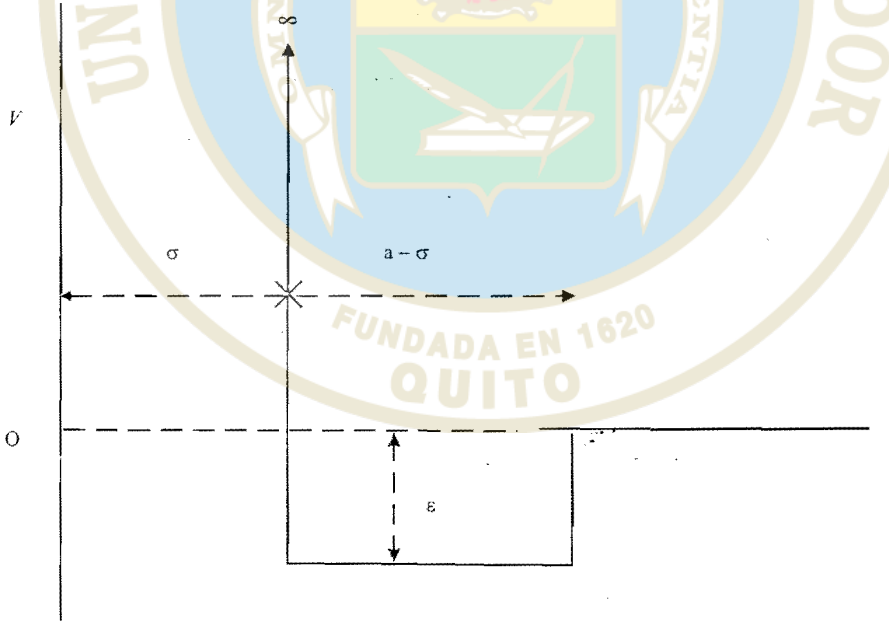
**(b)** Considerando la Sección 8.3, $T_c \approx 1{,}6T_b$, así que $\varepsilon \approx 1{,}3k(T_c/1{,}6) = 3{,}4_2 \times 10^{-21}$ J.

**22.84** (a) Represente $F(r)$ frente a $r$, donde $F(r)$ es la fuerza entre dos moléculas no polares. (*b*) Sea $b$ el valor de $r$ para el cual $F = 0$. Exprese $b$ en términos de la $\sigma$ de Lennard-Jones.

**(a)** Aproximamos el potencial intermolecular por el potencial de Lennard-Jones. $F(r) = -dV/dr = -4\varepsilon(-12\sigma^{12}/r^{13} + 6\sigma^6/r^7) = 24\varepsilon(2\sigma^{12}/r^{13} - \sigma^6/r^7) = c/r^{13} - d/r^7$. La curva $F(r)$ tiene la misma apariencia general que la curva $\upsilon(r)$, siendo 0 para $r = \infty$, negativo (i.e., atractivo) para $r$ grande, positivo para $r$ pequeño, y $\infty$ para $r = 0$.

**(b)** $0 = 24\varepsilon(2\sigma^{12}/b^{13} - \sigma^6/b^7)$, así que $2\sigma^6 = b^6$ y $b = 2^{1/6}\sigma$. [Problema 22.81b; $F(r) = 0$ en el mínimo en $\upsilon$].

**22.85** Un potencial intermolecular que representa una aproximación intermedia entre el potencial de esferas rígidas y el potencial de Lennard-Jones es el *potencial de pozo cuadrado*, definido por $\upsilon = \infty$ para $r < \sigma$, $\upsilon = -\varepsilon$ para $\sigma \le r \le a$ y $\upsilon = 0$ para $r > a$. Represente este potencial.



**22.86** ¿Cuál de cada uno de los siguientes pares tiene el mayor punto de ebullición normal? (*a*) Kr o Xe; (*b*) $C_2H_5OH$ o $(CH_3)_2O$; (c) $H_2O$ o $H_2S$.

**(a)** Xe (*M* mayor); **(b)** $C_2H_5OH$ (enlace de hidrógeno); **(c)** $H_2O$.

**22.87** Calcule el $\upsilon/\varepsilon$ de Lennard-Jones para cada una de estas separaciones: (*a*) $2^{1/6}\sigma$; (*b*) $1{,}5\sigma$; (*c*) $2\sigma$; (*d*) $2.5\sigma$; (*e*) $3\sigma$.

**(a)** $\upsilon/\varepsilon = 4[(\sigma/2^{1/6}\sigma)^{12} - (\sigma/2^{1/6}\sigma)^6] = 4(\frac{1}{4} - \frac{1}{2}) = -1$ (éste es el mínimo);

**(b)** $4[(\sigma/1{,}5\sigma)^{12} - (\sigma/1{,}5\sigma)^6] = -0{,}320$;

**(c)** $-0{,}062$; **(d)** $-0{,}016$; **(e)** $-0{,}005$.

## Sección 22.11 Mecánica estadística de fluidos

**22.88** (*a*) Demuestre que $Z_{con} = V^N$ para un gas ideal en una caja rectangular con aristas *a*, *b* y *c*. Considere separadamente los casos de moléculas lineales y no lineales. (*b*) Demuestre que (22.148) da $P = NkT/V$ para un gas ideal.

**(a)** Para un gas ideal, $V = 0$; para moléculas lineales la Ecuación (22.145) se convierte en $Z_{con} = (4\pi)^{-N} \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta_1\, d\theta_1 \cdots \int_0^{\pi} \operatorname{sen}\theta_N\, d\theta_N \int_0^{2\pi} d\varphi_1 \cdots \int_0^{2\pi} d\varphi_N \times \int_0^{a} dx_1 \int_0^{b} dy_1 \int_0^{c} dz_1 \cdots \int_0^{a} dx_N \int_0^{b} dy_N \int_0^{c} dz_N = (4\pi)^{-N}2^N(2\pi)^N(abc)^N = V^N$. Para un gas ideal de moléculas no lineales, $(4\pi)^{-N}$ es reemplazado por $(8\pi^2)^{-N} = (2\pi)^{-N}(4\pi)^{-N}$ y obtenemos los factores integrales adicionales $\int_0^{2\pi} d\chi_1 \cdots \int_0^{2\pi} d\chi_N = (2\pi)^N$, así que también obtenemos $Z_{con} = V^N$.

**(b)** $P = kT(\partial \ln V^N/\partial V)_{T,N} = NkT(\partial \ln V/\partial V) = NkT/V$.

**22.89** Demuestre que para el potencial de esferas rígidas de la Figura 22.21*b*, $B = 4N_A V_{molec}$, donde $V_{molec} = 4/3\pi(d/2)^3$ es el volumen de una molécula. (*Sugerencia*: Rompa el intervalo de integración en dos partes).

$B = -2\pi N_A \int_0^{\infty}(e^{-u/kT} - 1)r^2\, dr = -2\pi N_A[\int_0^{d}(e^{-\infty/kT} - 1)r^2\, dr + \int_d^{\infty}(e^{-0/kT} - 1)r^2\, dr] = -2\pi N_A[-\int_0^{d} r^2\, dr + 0] = 2\pi N_A d^3/3 = 4N_A[\frac{1}{2}\pi(d/2)^3]$.

**22.90** Los parámetros de Lennard-Jones para el $N_2$ son $\varepsilon = 1{,}31 \times 10^{-21}$ J y $\sigma = 3{,}74$ Å. Utilice la Figura 22.22 para calcular el *B* de Lennard-Jones del $N_2$ a 100, 300 y 500 K. Los valores experimentales son –149, –4 y 17 $cm^3$/mol, respectivamente.

A 100 K, $\log(kT/\varepsilon) = \log[(1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(100\ \text{K})/(1{,}31 \times 10^{-21}\ \text{J})] = 0{,}0229$. Para este $\log(kT/\varepsilon)$, la Figura 22.22 da $B/\sigma^3 N_A \cong -5{,}4$ y $B \cong -5{,}4 \times (3{,}74 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol}) = -170\ \text{cm}^3/\text{mol}$. A 300 K, $\log(kT/\varepsilon) = 0{,}500$; la Figura 22.22 da $B/\sigma^3 N_A \cong -0{,}1$ y $B \cong -3\ \text{cm}^3/\text{mol}$. A 500 K, $\log(kT/\varepsilon) = 0{,}722$; $B/\sigma^3 N_A \cong 0{,}5$ y $B \cong 16\ \text{cm}^3/\text{mol}$.

**22.91** (*a*) Calcule la expresión para $B(T)$ en (22.150) para el potencial de pozo cuadrado (definido en el Problema 22.85). (*b*) Los parámetros del potencial de pozo cuadrado para el $N_2$ (calculados ajustando datos de *B*) son $\varepsilon = 1{,}31 \times 10^{-21}$ J, $\sigma = 3{,}28$ Å y $a = 5{,}18$ Å.
Calcule los valores de *B* en el supuesto potencial de pozo cuadrado para el $N_2$ a 100, 300 y 500 K. Los valores experimentales son – 149, – 4 y 17 $cm^3$/mol, respectivamente. (*c*) Utilice los resultados de (*b*) para estimar el factor de compresibilidad $Z \equiv PV_m/RT$ para el $N_2$ a 100 K y 3 atm.

**(a)** $B = -2\pi N_A \int_0^\sigma (e^{-u} - 1)r^2\,dr - 2\pi N_A \int_\sigma^a (e^{u/kT} - 1)r^2\,dr - 2\pi N_A \int_a^\infty (e^0 - 1)r^2\,dr = 2\pi N_A\sigma^3/3 - 2\pi N_A(e^{u/kT} - 1)(a^3 - \sigma^3)/3 + 0 = 2\pi N_A(\sigma^3 - a^3)e^{u/kT}/3 + 2\pi N_A a^3/3.$

**(b)** Sustituyendo los valores numéricos da $B(100\text{ K}) = -163\text{ cm}^3/\text{mol}$, $B(300\text{ K}) = -4\text{ cm}^3/\text{mol}$, $B(500\text{ K}) = 17\text{ cm}^3/\text{mol}$.

**(c)** A partir de (8.5) y (8.6), $Z \approx 1 + B'P = 1 + BP/RT \approx$
$1 - (163\text{ cm}^3/\text{mol})(3{,}0\text{ atm})/(82{,}06\text{ cm}^3\text{-atm/mol-K})(100\text{ K}) = 0{,}94$.

**22.92** Utilice las Ecuaciones (22.149) y (22.147) para demostrar que en un gas no ideal:

$$U = U_{id} - nRT^2\left(\frac{1}{V_m}\frac{dB}{dT} + \frac{1}{2V_m^2}\frac{dC}{dT} + \ldots\right)$$

$$S = S_{id} - nR\left[\frac{1}{V_m}\left(B + T\frac{dB}{dT}\right) + \frac{1}{2V_m^2}\left(C + T\frac{dC}{dT}\right) + \ldots\right]$$

$$G = G_{id} - nRT\left(\frac{2}{2}\frac{B}{V_m} + \frac{3}{2}\frac{C}{V_m^2} + \ldots\right)$$

$U = kT^2(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N} = kT^2(\partial \ln Z_{id}/\partial T)_{V,N} + kT^2(\partial \ln Z_{conf}/\partial T)_{V,N} = U_{id} + kT^2(-N)[(1/V_m)dB/dT + (1/2V_m^2)dC/dT + \ldots] = U_{id} - nRT^2[(1/V_m)dB/dT + (1/2V_m^2)dC/dT + \ldots]$. $S = U/T + k \ln Z = U_{id}/T - nRT[(1/V_m)dB/dT + (1/2V_m^2)dC/dT + \ldots] + k \ln Z_{id} + kN \ln V - Nk[(1/V_m)B + (1/2V_m^2)C + \ldots] - Nk \ln V = S_{id} - nR[(1/V_m)(B + T\,dB/dT) + (1/2V_m^2)(C + T\,dC/dT) + \ldots]$, ya que $S_{id} = U_{id}/T + k \ln Z_{id}$. $G = A + PV = -kT \ln Z + kTV(\partial \ln Z_{conf}/\partial V)_{T,N} = -kT \ln Z_{id} - kTN \ln V + kTN(B/V_m + C/2V_m^2 + \ldots) + kTN \ln V + kTVN(1/V + B/VV_m + C/VV_m^2 + \ldots) = G_{id} + nRT(2B/V_m + 3C/2V_m^2 + \ldots)$, ya que $G_{id} = A_{id} + (PV)_{id} = -kT \ln Z_{id} + NkT$.

## Problemas Generales

**22.93** Como ya se indicó al final de la Sección 22.3, la fórmula $Z = z^N/N!$ introduce un error típico en $Z$ a 25 °C y 1 atm del orden de $10^{(\pm 10^{15})}$. Utilice (22.40) para calcular el error en A originado por dicho error en Z a 25 °C. ¿Es este error significativo en A?

$A = -kT \ln Z$ y $A_{falso} = -kT \ln Z_{falso}$, así que $A_{falso} - A = -kT \ln (Z_{falso}/Z) =$
$-(1{,}38 \times 10^{-23}\text{ J/K})(298\text{ K}) \ln 10^{(\pm 10^{15})} = -(4{,}11 \times 10^{-21}\text{ J})2{,}30 \log 10^{(\pm 10^{15})} =$
$-(9{,}5 \times 10^{-21}\text{ J})(\pm 10^{15}) = \mp 10^{-5}\text{ J}$, que es despreciable.

**22.94** En un cierto gas una cierta temperatura, $z_{rot} = 154{,}1$ ¿Qué fracción de las moléculas están en el estado rotacional fundamental?

$\langle N_r \rangle / N = e^{-\varepsilon_r/kT}/z$, así que $\langle N_{sr} \rangle / N = e^{-0}/z = 1/z = 1/154{,}1 = 0{,}00649$.

**22.95** Considere las magnitudes $Z$, $\ln Z$, $z$, $\ln z$, $z_{tr}$, $z_{rot}$, $z_{vib}$ y $z_{el}$ para un gas ideal. *(a)* ¿Cuáles son proporcionales al número moles $n$?; *(b)* ¿Cuáles son independientes de $n$?; *(c)* ¿Cuáles independientes de $T$?; *(d)* ¿Cuáles son independientes de $P$?

**(a)** Como $A$ es proporcional a $n$ y $A = -kT \ln Z$, observamos que $\ln Z$ es proporcional a $n$. A partir de (22.81), $z_{tr}$ es proporcional a $V$, que es proporcional a $n$; así que $z_{tr}$ es proporcional a $n$. Como $z_{tr}$ es proporcional a $n$, $z$ es proporcional a $n$.

**(b)** $z_{rot}$, $z_{vib}$, y $z_{el}$ son independientes de $n$.

**(c)** Ninguna.

**(d)** $z_{rot}$, $z_{vib}$, y $z_{el}$.

**22.96** ¿A cuál de las siguientes clases de sistemas termodinámicos puede aplicarse la fórmula $A = -kT \ln Z$? (*a*) Cualquier sistema termodinámico en equilibrio; (*b*) Sistemas en equilibrio termodinámico en los que no haya fuerzas intermoleculares; (*c*) Sistemas en equilibrio termodinámico en los que $\langle N_j \rangle \ll 1$; (*d*) Sistemas en equilibrio termodinámico en los que no haya fuerzas intermoleculares y en los que $\langle N_j \rangle \ll 1$.

**(a)** Cualquier sistema termodinámico en equilibrio.

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

# TEORÍA DE LAS VELOCIDADES DE REACCIÓN

# 23

## Sección 23.1
## Teoría de colisiones de esferas rígidas para reacciones en fase gaseosa

**23.1** Deduzca la ecuación correspondiente a (23.6) para la reacción elemental $2B \rightarrow$ productos.

$A = ke^{E_a/RT} = ke^{E_{umb}/RT}e^{1/2} = N_A \pi d_B^2 e^{1/2}(4RT/\pi M_B)^{1/2}$, donde se utilizaron las Ecuaciones (17.69), (23.5) y (23.4).

**23.2** (*a*) Utilice la teoría de colisiones de esferas rígidas para calcular el factor $A$ de la reacción elemental $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$; los valores de los radios moleculares (calculados a partir de las estructuras moleculares conocidas) son 1,4 Å para el NO y 2,0 Å para el $O_3$. Tome $T = 500$ K. (*b*) El valor experimental de $A$ para esta reacción es $8 \times 10^{11}$ cm$^3$mol$^{-1}$s$^{-1}$. Calcule el factor estérico.

**(a)** La Ecuación (23.6) da $A = (6{,}0 \times 10^{23}/\text{mol})\pi(3{,}4 \times 10^{-10}\text{ m})^2[8(8{,}314\text{ J/mol-K})(500\text{ K})/\pi]^{1/2} \times [\text{mol}/(0{,}030\text{ kg}) + \text{mol}/(0{,}048\text{ kg})]^{1/2}(2{,}72)^{1/2} = 3 \times 10^8\text{ m}^3\text{ s}^{-1}\text{ mol}^{-1} = 3 \times 10^{14}\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$.

**(b)** $8 \times 10^{11}\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1} = p(3 \times 10^{14}\text{ mol}^{-1}\text{ s}^{-1})$ y $p = 0{,}003$.

## Sección 23.3 Dinámica molecular de la reacción

**23.3** Para los experimentos de FTSS del ICN, $\lambda_2^* = 388{,}5$ nm. ¿Qué valor de $\lambda_2^*$, 390 ó 391 nm produce un máximo en la intensidad de FIL a un tiempo anterior $t_{\text{análisis}}$?

391 nm.

## Sección 23.4
## Teoría del estado de transición para reacciones entre gases ideales

**23.4** Verifique la expresión (23.18) para $\langle v_{cr} \rangle$

$\langle v_{cr} \rangle = \int_0^\infty v_{cr} g(v_{cr})\, dv_{cr} = 2(m_{cr}/2\pi kT)^{1/2} \int_0^\infty v_{cr} \exp(-m_{cr} v_{cr}^2/2kT)\, dv_{cr} =$
$2(m_{cr}/2\pi kT)^{1/2}(2kT/m_{cr})/2 = (2kT/\pi m_{cr})^{1/2}$.

**23.5** Pase 9,6 kcal/mol a erg/molécula

La energía por molécula es (9,6 kcal/mol)/$N_A$ = [(9600 cal/mol)/(6,02 × $10^{23}$/mol)](4,184 J/1 cal) ($10^7$ erg/1 J) =6,7 × $10^{-13}$ erg/molécula.

**23.6** (*a*) Determine la localización de los ejes principales de inercia del estado de transición lineal $DH_2$ y exprese su momento de inercia $I_b$ en función de las masas y las distancias de enlace. (*Sugerencia*: utilice la fórmula del centro de masas de la Sección 18.13). (*b*) Verifique el valor de la relación entre las funciones de partición rotacionales que se vio en el Ejemplo 23.2 de la Sección 23.4.

**(a)** $D \overset{d}{-} H \overset{d}{-} H$, $d$ = 0,930 Å (Ejemplo 23.2). Consideremos que el origen está en D y el eje $x$ como eje molecular. El centro de masas está en $x_{cm} = \sum_i m_i x_i / m_{tot}$ = [2,014(0) + 1,008$d$ + 1,008(2$d$)]/4,030 = 0,698 Å. Los ejes principales pasan a través del centro de masas (que está sobre el eje molecular a una distancia de 0,698 Å de D); un eje principal es el eje molecular; los otros dos son perpendiculares a este eje. $I_{b,DH_2} = \sum_i m_i r_{b,i}^2 = N_A^{-1}$ [(2,014)(0,698)² + 1,008(0,930 − 0,698)² + 1,008(1,860 − 0,698)²] (g/mol) Å² = 2,397$N_A^{-1}$ (g/mol) Å².

**(b)** Para $H_2$, $I_{H_2} = \mu R^2 = (m_H^2/2m_H)R^2 = \frac{1}{2} m_H R^2 = N_A^{-1} \frac{1}{2}$ (1,008)(0,741)²(g/mol) Å² = 0,2767$N_A^{-1}$ (g/mol) Å². Entonces $I_{b,DH_2}/I_{H_2}$ = 2,397/0,2767 = 8,66. Como $\sigma_{H_2}$ = 2 y $\sigma_{DH_2}$ = 1, el valor de la función de partición rotacional es 2(8,66) = 17,3.

**23.7** (*a*) Compruebe los valores numéricos de las funciones de partición vibracionales y traslacionales del Ejemplo 23.2. (*b*) Verifique el valor numérico de $k_r$ de este ejemplo.

**(a)** $z_{vib,H_2} = [1 - \exp(-h\bar{\nu}c/kT)]^{-1}$; $h\bar{\nu}c/kT = (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s}) \times (4400\ \text{cm}^{-1})(2{,}998 \times 10^{10}\ \text{cm/s})/(1{,}3807 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(450\ \text{K}) = 14{,}07$; $z_{vib,H_2} = (1 - e^{-14{,}07})^{-1} = 1{,}000$. El complejo activado tiene 3 vibraciones ordinarias, con números de onda 1764, 870, y 870 $\text{cm}^{-1}$ y $z^{\ddagger}_{vib}$ es el producto de los factores para cada una de estas vibraciones. Tenemos $h\bar{\nu}_{str}c/kT = h(1764\ \text{cm}^{-1})c/kT$ = 5,640, $h\bar{\nu}_{bend}c/kT = h(870\ \text{cm}^{-1})c/kT$ = 2,781.

Entonces $z^{\ddagger}_{vib} = (1 - e^{-5{,}640})^{-1}(1 - e^{-2{,}781})^{-2}$ = 1,141. A partir de (22.81) encontramos: $(z^{\ddagger}_{tr}/V)/[(z_{tr,D}/V)(z_{tr,H_2}/V)] = (m_{DH_2}/m_D m_{H_2})^{3/2}(h^2/2\pi kT)^{3/2} = [4{,}030/(2{,}014)2{,}016]^{3/2}(\text{mol}/10^{-3}\text{kg})^{3/2}(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})^{3/2} \times (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})^3[2\pi(1{,}3807 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(450\ \text{K})]^{3/2} = 5{,}51 \times 10^{-31}\ \text{m}^3 = 5{,}51 \times 10^{-25}\ \text{cm}^3$.

**(b)** $N_A kTh^{-1}\exp(-\Delta\varepsilon_0^{\ddagger}/kT) = (6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})(1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J/K})(450\ \text{K})(6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})^{-1} \times \exp\{(-5{,}79 \times 10^{-20}\ \text{J})/[(450\ \text{K})(1{,}381 \times 10^{-23}\ \text{J/K})]\} = 5{,}0_7 \times 10^{33}$/mol-s. Entonces $k_r = (5{,}0_7 \times 10^{33}/\text{mol-s})(5{,}51 \times 10^{-25}\ \text{cm}^3)(17{,}3)(1{,}141)(1) = 5{,}5 \times 10^9\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

**23.8** Utilice la TET y los datos del Ejemplo 23.2 para calcular $k_r$ en la reacción D + $H_2$ → DH + H a 600 K. (El valor experimental es $7{,}_3 \times 10^{10}\ \text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$). A partir de este cálculo y del ejemplo, ¿tiene el efecto túnel mayor o menor importancia cuando aumenta $T$? Suponga que la diferencia entre los resultados teóricos y experimentales se debe principalmente al efecto túnel.

Sustituyendo 450 K por 600 K en el Problema 23.7b, encontramos $N_A kTh^{-1}\exp(-\Delta\varepsilon_0^{\ddagger}/kT) = 6{,}9_4 \times 10^{33}$/mol-s. Sustituyendo 450 K por 600 K en el Problema 23.7b, encontramos $(z^{\ddagger}_{tr}/V)/[(z_{tr,D}/V)(z_{tr,H_2}/V)] = 3.58 \times 10^{-31}\ \text{m}^3$, $z_{vib,H_2} = 1{,}000$, $z^{\ddagger}_{vib} = 1{,}323$.

Así que $k_r = (6{,}9_4 \times 10^{33}/\text{mol-s})(3{,}58 \times 10^{-25}\ \text{cm}^3)(17{,}3)(1{,}323)(1) = 5{,}7 \times 10^{10}$ $\text{cm}^3/\text{mol-s}$. La corrección del efecto túnel es 7,5/5,7 = 1,3, que es menor que la de 450 K; el efecto túnel pierde importancia a medida que $T$ aumenta.

**23.9** Utilice la TET y los datos del Ejemplo 23.2 para calcular $k_r$ en la reacción $D_2 + H \rightarrow HD + D$ a 600 K. El complejo activado $HD_2$ presenta los números de ondas vibracionales 1762 $\text{cm}^{-1}$ (tensión simétrica) y 694 $\text{cm}^{-1}$ (flexión degenerada). Comience calculando el número de ondas vibracional del $D_2$ a partir del correspondiente al $H_2$. (El resultado experimental de $k_r$ es $1{,}9 \times 10^{10}\ \text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$).

$\tilde{\nu} = \nu/c = (1/2\pi c)(k/\mu)^{1/2}$. $k$ es igual para $H_2$ y $D_2$, así que $\tilde{\nu}_{D_2}/\tilde{\nu}_{H_2} = (\mu_{H_2}/\mu_{D_2})^{1/2} = (\frac{1}{2}m_H/\frac{1}{2}m_D)^{1/2} = (1{,}0078/2{,}0141)^{1/2} = 0{,}7074$ y $\tilde{\nu}_{D_2} = 3112\ \text{cm}^{-1}$.

El EPC del complejo activado es $\frac{1}{2}hc(1762 + 694 + 694)\ \text{cm}^{-1} = 3{,}13 \times 10^{-13}$ erg. El EPC de H es 0 y el de $D_2$ es $\frac{1}{2}hc\,\tilde{\nu}_{D_2} = 3{,}09 \times 10^{-13}$ erg. $\Delta(\text{EPC}) = 0{,}04 \times 10^{-13}$ erg. La altura de barrera clásica es la misma que para $D + H_2$, es decir, $6{,}68 \times 10^{-13}$ erg. Así que $\Delta\varepsilon_0^\ddagger = 6{,}7_2 \times 10^{-13}$ erg. También, $z_{\text{el,H}} = 2$, $z_{\text{el,D}_2} = 1$, $z_{\text{el}}^\ddagger = 2$. $z_{\text{rot}}^\ddagger/z_{\text{rot,D}_2} = I^\ddagger\sigma_{D_2}/I_{D_2}\sigma^\ddagger = 2I^\ddagger/I_{D_2}$. $I_{D_2} = \mu R^2 = m_D R^2/2 = N_A^{-1}\frac{1}{2}(2{,}014)(0{,}741)^2(\text{g/mol})\ \text{Å}^2 = 0{,}553N_A^{-1}$ (g/mol) Å$^2$. $H \overset{d}{-} D \overset{d}{-} D$, $d = 0{,}930$ Å (Ejemplo 23.2).

El procedimiento del Problema 23.6a da (con origen en H) $x_{cm} = 1{,}116$ Å, $I^\ddagger = 2{,}440$ (g/mol) Å$^2$, y $z_{\text{rot}}^\ddagger/z_{\text{rot,D}_2} = 8{,}82$. Procediendo como en el Problema 23.7a, encontramos $z_{\text{vib,D}_2} = 1{,}001$, $z_{\text{vib}}^\ddagger = 1{,}545$, $(z_{\text{tr}}^\ddagger/V)/[(z_{\text{tr,H}}/V)(z_{\text{tr,D}_2})] = 5{,}00 \times 10^{-25}\ \text{cm}^3$. $N_A kTh^{-1}\exp(-\Delta\varepsilon_0^\ddagger/kT) = 2{,}2_6 \times 10^{33}$/mol-s.

Así que $k_r = (2{,}2_6 \times 10^{33}/\text{mol-s}) \times (5{,}00 \times 10^{-25}\ \text{cm}^3)(8{,}82)(1{,}544)(1) = 1{,}5 \times 10^{10}\ \text{cm}^3\ \text{mol}^{-1}\ \text{s}^{-1}$.

**23.10** Demuestre que en el límite de $T$ elevada, $z_{\text{vib}}$ de (22.110) es proporcional a $T^{f_{\text{vib}}}$, donde $f_{\text{vib}}$ es el número de modos vibracionales.

La serie de Taylor para $e^x$ da a $T$ alta, $e^{-h\nu_s/kT} \approx 1 - h\nu_s/kT$ y $z_{\text{vib},s} \approx 1/(h\nu_s/kT) = kT/h\nu_s$. Hay $f_{\text{vib}}$ factores en $z_{\text{vib}}$ de la Ecuación (22.110), así que $z_{\text{vib}}$ es proporcional a $T^{f_{\text{vib}}}$ a $T$ alta.

**23.11** Establezca el intervalo habitual de valores de $m$ en (23.21).

Denotemos como lin, nonlin, lin$^\ddagger$, y nonlin$^\ddagger$ a las moléculas reaccionantes y a los estados de transición lineales y no lineales.

**(a)** Consideremos primero la reacción entre un átomo y una molécula. Sea la reacción $\text{atom}_A + \text{lin}_B \rightarrow \text{lin}^\ddagger$. El valor $z_{\text{tr}}^\ddagger/z_{\text{tr,A}}z_{\text{tr,B}}$ es proporcional a $T^{3/2}/T^{3/2}T^{3/2} = T^{-3/2}$ para cualquier reacción bimolecular. También, $z_{\text{rot}}^\ddagger/z_{\text{B,rot}} \propto T/T = T^0$. Consideremos que $\text{lin}_B$ tenga $w$ atómos. Entonces $\text{lin}_B$ tiene $3w - 5$ modos normales. Además, lin$^\ddagger$ tiene $w + 1$ átomos y $3(w + 1) - 5 - 1 = 3w - 3$ modos normales "ordinarios" y un modo anómalo (la "vibración" a lo largo de la coordenada de reacción).

Por lo tanto lin$^\ddagger$ tiene 2 modos normales ordinarios más que $\text{lin}_B$. También, las frecuencias vibracionales de lin$^\ddagger$ y $\text{lin}_B$ deberían tener el mismo orden de magnitud en la mayoría de los casos, así que esperamos que $z_{\text{vib}}^\ddagger/z_{\text{vib,B}}$ sea proporcional a $T^j$, donde $0 \le j \le \frac{1}{2}(f_{\text{vib}}^\ddagger - f_{\text{vib,B}})$. Por lo tanto, $z_{\text{vib}}^\ddagger/z_{\text{vib,B}} \propto T^c$, donde $0 \le c \le 1$.

Entonces la Ecuación (23.23) entonces da $A \propto T^1T^{-3/2}T^0T^c = T^{c-1/2} = T^m$, donde $-\frac{1}{2} \le m \le \frac{1}{2}$. Consideremos ahora $\text{atom}_A + \text{lin}_B \rightarrow \text{nonlin}^\ddagger$. Tenemos $z_{\text{rot}}^\ddagger/z_{\text{rot,B}} \propto T^{3/2}/T = T^{1/2}$. Con el mismo razonamiento se demuestra que la especie nonlin$^\ddagger$ tiene 1 modo normal ordinario más que $\text{lin}_B$,

así que $z^{\ddagger}_{vib}/z_{vib,B} \propto T^n$, donde $0 \le b \le \frac{1}{2}$. Por lo tanto, $A \propto T^1T^{-3/2}T^{1/2}T^b = T^b = T^m$, donde $0 \le m \le \frac{1}{2}$. Asimismo, para $atom_A + nonlin_B \rightarrow nonlin^{\ddagger}$, encontramos que $A \propto T^1T^{-3/2}T^nT^a = T^{a-1/2}$, donde $0 \le a \le 1$. Así que $-\frac{1}{2} \le m \le \frac{1}{2}$.

**(b)** Sea ahora la reacción entre dos moléculas. Considere primero $nonlin_A + nonlin_B \rightarrow nonlin^{\ddagger}$. Supongamos que A y B tienen $w_A$ y $w_B$ átomos. Entonces A y B tienen un total de $3w_A + 3w_B - 12$ modos normales y $nonlin^{\ddagger}$ tiene $3(w_A + w_B) - 6 - 1 = 3w_A + 3w_B - 7$ modos normales ordinarios, que es 5 más que el total de A y B. Así que $z^{\ddagger}_{vib}/z_{vib,A}z_{vib,B} \propto T^d$, donde $0 \le d \le 2\frac{1}{2}$. Por lo tanto, $A \propto T^1T^{-3/2}T^{-3/2}T^d = T^{d-2} = T^m$, donde $-2 \le m \le \frac{1}{2}$. Asimismo, para $lin_A + nonlin_B \rightarrow nonlin^{\ddagger}$, encontramos que $nonlin^{\ddagger}$ tienen 4 modos normales ordinarios más que A + B, así que $A \propto T^1T^{-3/2}T^{-1}T^e = T^{e-3/2} = T^m$, donde $0 \le e \le 2$ y $-\frac{3}{2} \le m \le \frac{1}{2}$. Para $lin_A + lin_B \rightarrow nonlin^{\ddagger}$, $nonlin^{\ddagger}$ tiene 3 modos normales ordinarios más que A y B juntos, así que $A \propto T^1T^{-3/2}T^{-1}T^g = T^{g-1} = T^m$, donde $0 \le g \le \frac{3}{2}$ y $-1 \le m \le \frac{1}{2}$.

**23.12** Utilice la Ecuación (23.22) de la TET y los datos del Ejemplo 23.2 para calcular $E_a$ en el sistema $D + H_2$ a 300 K. Suponga que $T$ es lo suficientemente baja como para despreciar las funciones de partición vibracionales.

Considerando el Ejemplo 23.2 de la Sección 23.4, $\Delta\varepsilon^{\ddagger}_0 = 5{,}79 \times 10^{-13}$ erg $= 5{,}79 \times 10^{-20}$ J. Así que $\Delta E^{\ddagger}_0 = (5{,}79 \times 10^{-20}\text{ J})(6{,}02 \times 10^{23}/\text{mol}) = (3{,}49 \times 10^4\text{ J/mol}) \times (1\text{ cal}/4{,}184\text{ J}) = 8{,}3_3$ kcal/mol. $m$ es el exponente de $T$ en $k_r$. El ejemplo de la Sección 23.4 muestra que los valores $z_{tr}$ y $z_{rot}$ son proporcionales a $T^{3/2}$ y $T^0$, respectivamente. A 300 K, el valor $z_{vib}$ es casi igual a 1 y su dependencia con la temperatura es esencialmente despreciable. $z_{el}$ es independiente de $T$ a 300 K.
Así que la Ecuación (23.19) da $k_r \propto T^1T^{-3/2}T^{n0} = T^{-1/2}$ y $m = -\frac{1}{2}$. Entonces $E_a = \Delta E^{\ddagger}_0 + mRT = 8330\text{ cal/mol} - \frac{1}{2}R(300\text{ K}) = 8{,}0$ kcal/mol.

**23.13** Utilice la TET para deducir la ecuación de efusión (15.58). Considere la superficie divisoria crítica de forma que coincida con el orificio y utilice (23.16).

El complejo activado $A^{\ddagger}$ es una molécula $A$ en el orificio o a una distancia $\delta$ más allá del orificio. Tenemos $\Delta\varepsilon^{\ddagger}_0 = 0$. También, $z_{vib}$, $z_{rot}$, y $z_{el}$ son los mismos para $A$ y $A^{\ddagger}$.
El factor de volumen en $z^{\ddagger}_{tr}$ es $\mathcal{A}\,\delta$, donde $\mathcal{A}$ es el área del orificio; también, $z^{\ddagger}_{tr}$ contiene un factor extra de ½ ya que $A^{\ddagger}$ sólo se mueve hacia delante a lo largo de la coordenada de reacción (que es la dirección perpendicular al orificio).
Las Ecuaciones (23.16), (23.18) y (22.81) dan $r = \delta^{-1}(2kT/\pi m)^{1/2}(z^{\ddagger}_{tr}/z_{tr,A})[A] = \delta^{-1}(2RT/\pi M)^{1/2}\frac{1}{2}(2\pi mkT/h^2)^{3/2}\mathcal{A}\,\delta[(2\pi mkT/h^2)^{3/2}V]^{-1}[A] = (RT/2\pi M)^{1/2}P\mathcal{A}/VRT$, ya que $[A] = P/RT$. Así que $J = rV = -dn_A/dt = P\mathcal{A}/(2\pi MRT)^{1/2}$.

**23.14** Utilice los datos de la Sección 21.9 para estimar el factor de reducción que aparece en $k_r$ a 300 K cuando se sustituye H por D en una etapa limitante de la velocidad en la que se rompe un enlace CH. Desprecie el efecto túnel ¿Aumenta o disminuye este efecto isotópico cuando $T$ aumenta?

De la Sección 21.9, $\tilde{\nu}_{CH} = 3000\text{ cm}^{-1}$ y (ver pág. 1106) $\exp[-\Delta(\Delta\varepsilon^{\ddagger}_0)/kT] = \exp[-0{,}146(6{,}63 \times 10^{-34}\text{ J s})(300000\text{ m}^{-1})(3{,}0 \times 10^8\text{ m/s})/(1{,}38 \times 10^{-23}\text{ J/K}) \times (300\text{ K})] = 0{,}122 = 1/8{,}2$.
Cuando $T$ aumenta, la exponencial tiende a 1 y el efecto isotópico disminuye.

**23.15** ¿En qué factor disminuye $k_r$ a 300 K cuando se sustituye H por tritio ($^3$H) en un enlace C—H que se rompe durante la etapa limitante de la reacción? Desprecie el efecto túnel.

$\nu = (1/2\pi)(k/\mu)^{1/2}$. $\nu_{CT}/\nu_{CH} = (\mu_{CH}/\mu_{CT})^{1/2} = (m_H/m_T)^{1/2} = (1/3)^{1/2}$ y $\nu_{CT} = \nu_{CH}/\sqrt{3}$.
La EPC del reactivo disminuye en $\frac{1}{2}h(\nu_{CH} - \nu_{CT}) = \frac{1}{2}h\nu_{CH}(1 - 1/\sqrt{3}) = 0{,}211h\nu_{CH}$
y la EPC del complejo activado no se ve afectada. Sustituyendo 0,146 por 0,211 en el Problema 23.14 se encuentra que $k_r$ se multiplica por 0,048 = 1/21.

**23.16** Para la reacción de sustitución electrófila aromática ArH + $X^-$ → ArX + $H^+$ (donde $X^+$ es un electrófilo como el $NO_2^+$), la sustitución del H por D provoca un cambio muy pequeño en $k_r$. A partir de esta observación, ¿cuál de los siguientes pasos constituye la etapa limitante? (*a*) ArH + $X^+$ → ArX + $H^+$; (*b*) ArH + $X^-$ → $ArHX^-$; (*c*) $ArHX^-$ → ArX + $H^+$.

El paso de etapa limitante no supone rupturas del enlace Ar—H, así que (*a*) y (*c*) se descartan.

## Sección 23.5 Formulación termodinámica de la TET para reacciones en fase gaseosa

**23.17** (*a*) Para la reacción elemental en fase gaseosa $O_3 + NO \rightarrow NO_2 + O_2$, se encuentra que $E_a$ =2,5 kcal/mol y $A = 6 \times 10^8$ dm$^3$mol$^{-1}$s$^{-1}$ en el intervalo de temperaturas comprendido entre 220 y 320 K. Calcule $\Delta G_c^{\circ\ddagger}$, $\Delta H_c^{\circ\ddagger}$ y $\Delta S_c^{\circ\ddagger}$ en el punto central de este intervalo de temperaturas. (*b*) Lo mismo que en (*a*) para la reacción elemental en fase gaseosa $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$; en este caso $E_a$ = 51 kcal/mol y $A = 3{,}5 \times 10^9$ dm$^3$mol$^{-1}$s$^{-1}$ en el intervalo de 2400 a 3000 K.

**(a)** $\Delta H_c^{\ddagger} = \Delta H^{\circ\ddagger} = E_a - nRT = 2500$ cal/mol $- 2(1{,}987$ cal/mol-K)(270 K) = 1,4$_3$ kcal/mol.
Partiendo de la Ecuación (23.35), $\Delta S_c^{\ddagger} = R\{\ln[Ah(c^\circ)^{n-1}/kT] - n\} = R\{\ln[(6 \times 10^8$ dm$^3$/mol-s)$(6{,}6 \times 10^{-34}$ J s)(mol/dm$^3$)/$(1{,}38 \times 10^{-23}$ J/K)(270 K)] $- 2\} = -22{,}1$ cal/mol-K.
$\Delta G_c^{\ddagger} = (1{,}4_3$ kcal/mol) $-$ (270 K)$(-0{,}0221$ kcal/mol-K) = 7,4 kcal/mol.

**(b)** Las ecuaciones utilizadas en (a) dan $\Delta H_c^{\ddagger} = 40{,}3$ kcal/mol, $\Delta S_c^{\ddagger} = -23{,}2$ cal/mol-K y $\Delta G_c^{\ddagger} = 103{,}0$ kcal/mol.

## Sección 23.8 Reacciones en disolución

**23.18** (*a*) En la reacción elemental iónica entre un ion con carga +2 y otro con carga –3 calcule $k_r/k_r^c$ en agua a 25°C para $I = 10^{-3}$, $10^{-02}$ y $10^{-1}$. (*b*) Realice la misma operación para la reacción entre un ion con carga –2 y otro con carga –3.

(a) La Ecuación (23.44) da $\log(k_r/k_r^c) = 1{,}02(-6)[I^{1/2}/(1 + I^{1/2}) - 0{,}30I]$.
Para $I = 10^{-3}$, $\log(k_r/k_r^c) = -0.1858$ y $k_r/k_r^c = 0{,}65$.
Para $I = 10^{-2}$, $k_r/k_r^c = 0{,}29$. Para $I = 10^{-1}$, $k_r/k_r^c = 0{,}052$.

(b) Sustituyendo el factor –6 por +6 da $k_r/k_r^c = 1{,}53$; 3,4$_5$ y 19,$_4$ para $I = 10^{-3}$, $10^{-2}$, $10^{-1}$.

**23.19** (*a*) Para cada una de las siguientes reacciones elementales en disolución acuosa con fuerza iónica $I$ muy pequeña, establezca si la constante de velocidad $k_r$ aumenta, disminuye o permanece constante a medida que $I$

aumenta: (*i*) $CH_3Br + OH^- \rightarrow CH_3OH + Br^-$; (*ii*) $ClCH_2COO^- + OH^- \rightarrow HOCH_2COO^- + Cl^-$; (*iii*) $[Co(NH_3)_5Br]^{2+} + NO_2^- \rightarrow [Co(NH_3)_5NO_2]^{2+} + Br^-$. (*b*) ¿Predice la Ecuación (23.44) que $k_r$ tendrá un máximo (o un mínimo) a medida que $I$ aumenta?

**(a)** La Ecuación (23.44) muestra que para una reacción elemental en disoluciones muy diluidas, $k_r$ aumenta a medida que $I$ aumenta si $z_B z_C < 0$ y disminuye a medida que $I$ aumenta si $z_B z_C < 0$. (i) Poco cambio. (ii) Aumenta. (iii) Disminuye

**(b)** A medida que $I$ aumenta desde cero, la función $I^{1/2}/(1 + I^{1/2}) - 0{,}30I$ aumenta hasta un máximo y luego decrece. Por lo tanto (23.44) predice que $k_r$ alcanzará un máximo si $z_B z_C > 0$ y alcanzará un mínimo si $z_B z_C < 0$ [si (23.44) se cumple al menos cualitativamente a fuerzas iónicas moderadas].

**23.20** La medida de la constante de velocidad de la reacción $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$ en función de $I = I_c/c^\circ$ a 25°C en agua conduce a los datos siguientes (siendo $k^\circ \equiv 1\ dm^3mol^{-1}s^{-1}$):

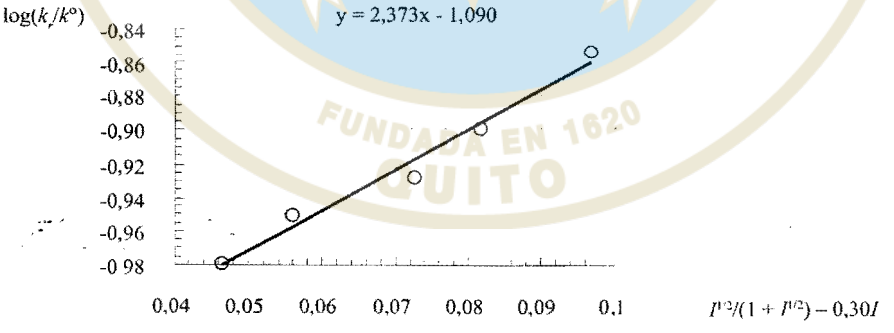
| $10^3\,I$ | 2,45 | 3,65 | 6,45 | 8,45 | 12,45 |
|---|---|---|---|---|---|
| $k/k^\circ$ | 0,105 | 0,112 | 0,118 | 0,126 | 0,140 |

Utilice un método gráfico para calcular $z_B z_C$ en la etapa limitante de la velocidad.

La pendiente de una representación de $\log(k_r/k^\circ)$ frente a $I^{1/2}/(1 + I^{1/2}) - 0{,}30I$ es $1{,}02 z_C z_B$. Los datos son

| $\log(k_r/k^\circ)$ | | −0,979 | −0,951 | −0,928 | −0,900 | −0,854 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $I^{1/2}/(1 + I^{1/2}) - 0{,}30I$ | | 0,0464 | 0,0559 | 0,0724 | 0,0817 | 0,0966 |

El ajuste lineal es como mucho sólo ligero; la pendiente es $2{,}3_7 = 1{,}02 z_C z_B$ y $z_C z_B = 2{,}3 \approx 2$.




**23.21** Para la reacción elemental $CH_3Br + Cl^- \rightarrow CH_3Cl + Br^-$ en acetona se encuentra que $A = 2 \times 10^9\ dm^3mol^{-1}s^{-1}$ y $E_a = 15{,}7$ kcal/mol. Calcule $\Delta H^{\circ\ddagger}$, $\Delta S^{\circ\ddagger}$ y $\Delta G^{\circ\ddagger}$ para esta reacción a 300 K.

La Ecuación (23.49) da $\Delta S^{\circ\ddagger}/R = \ln(Ahc^\circ/kTe) = \ln 0{,}00011_8 = -9{,}0_3$.
Así que $\Delta S^{\circ\ddagger} = R(-9{,}0_3) = -18._6$ cal/mol-K. A partir de (23.48), $\Delta H^{\circ\ddagger} = E_a - RT =$

15700 cal/mol – $R$(300 K) = 15,1 kcal/mol. $\Delta G^{\circ\ddagger} = \Delta H^{\circ\ddagger} - T\,\Delta S^{\circ\ddagger}$ =
(15,1 kcal/mol) – (300 K)(–0,0180 kcal/mol-K) = 20.$_5$ kcal/mol.

**23.22** (*a*) Combine (23.53) y (23.56) para expresar la concentración de C en las proximidades de B en función de la concentración global de C en la disolución y de $k_{dif}$ y $k_{quim}$; a continuación determine los valores límite de esta concentración para las reacciones controladas químicamente y las reacciones controladas por difusión. (*b*) Calcule la relación entre estas dos concentraciones de C para $k_{quim}/k_{dif}$ = 10,1 y 0,1.

**(a)** Tenemos $[C]_{R=r_B+r_C} = [C][1 - k_{quim}/(k_{dif} + k_{quim})]$. Para reacciones controladas por difusión, $k_{quim} >> k_{dif}$ y $[C]_{R=r_B+r_C}/[C] = 1 - 1/(1 + k_{dif}/k_{quim}) \approx 1 - (1 - k_{dif}/k_{quim}) = k_{dif}/k_{quim}$, donde se utilizó la Ecuación (5.8). Para reacciones controladas químicamente, $k_{quim} << k_{dif}$ y $[C]_{R=r_B+r_C} \approx [C]$.

**(b)** Este valor viene dado por (a) como $1 - k_{quim}/(k_{dif} + k_{quim}) = 1 - 1/(k_{dif}/k_{quim} + 1)$. Encontramos 0,091, 0,5, y 0,91 para $k_{quim}/k_{dif}$ = 10, 1 y 0,1, respectivamente.

## Problemas Generales

**23.23** Enumere al menos tres tipos de reacciones en las que los reactivos presentan desviaciones de la ley de distribución de Boltzmann.

1. Una reacción unimolecular en la región de bajas presiones. 2. Una reacción controlada por difusión, donde la disminución de C moléculas alrededor de una molécula B dada es una desviación de la distribución de Boltzmann. 3. Una reacción fotoquímica. 4. Una reacción por iluminación láser. 5. Una reacción con una $E_a$ muy baja (ver Sección 23.1).

**23.24** Establezca si se puede esperar que $\Delta S_c^{\circ\ddagger}$ sea positivo y grande, negativo y grande o próximo a cero en la descomposición unimolecular de: (*a*) $C_2H_5Cl$ (Figura 23.20*b*); (*b*) $C_2H_6$.

En la descomposición unimolecular de $C_2H_5Cl$, el estado de transición de la Figura 23.20*b* tiene dos enlaces reactivos parcialmente debilitados y el mismo número de nuevos enlaces parcialmente formados; además, el estado de transición y el reactivo tienen tamaños similares. Por lo tanto, el grado de desorden en el complejo activado es similar al de la molécula reactiva, y esperamos que $\Delta S_c^{\circ\ddagger}$ esté próximo a cero para ésta y similares descomposiciones. En la descomposición $C_2H_6$ (ver Sección 23.6) y otras similares, el alargamiento del enlace en el estado de transición produce un estado de transición "desordenado", y aquí esperamos $\Delta S_c^{\circ\ddagger} >> 0$.

# SÓLIDOS Y LÍQUIDOS

# 24

## Sección 24.3 Enlace química en los sólidos

**24.1** Clasifique los siguientes cristales como iónicos, covalentes, metálicos o moleculares: (*a*) Co; (*b*) $CO_2$; (*c*) $SiO_2$; (*d*) BaO; (*e*) $N_2$; (*f*) $CsNO_3$; (*g*) Cs.

**(a)** Metálico; **(b)** molecular; **(c)** covalente; **(d)** iónico; **(e)** molecular; **(f)** iónico; **(g)** metálico.

## Sección 24.4 Energía de cohesión de los sólidos

**24.2** Emplee los datos termodinámicos del Apéndice para calcular $E_c$ a 25°C para: (*a*) grafito; (*b*) SiC; (*c*) $SiO_2$.

**(a)** Para $C(grafito) \rightarrow C(g)$, $E_{c,298} = \Delta H^\circ_{298} = (716{,}7 - 0)$ kJ/mol =716,7 kJ/mol.

**(b)** Para $SiC(c) \rightarrow Si(g) + C(g)$, $E_{c,298} = (455{,}6 + 716{,}7 + 65{,}3)$ kJ/mol =1237,6 kJ/mol.

**(c)** Para $SiO_2(c) \rightarrow Si(g) + 2\,O(g)$, $E_{c,298}$ =[455,6 + 2(249,2) – (–910,9)] kJ/mol = 1864,9 kJ/mol.

**24.3** Use la Ecuación (24.1) para calcular $E_c$ para el NaCl a 25°C.

$E_c = (411{,}15 + 107{,}32 + 121{,}68)$ kJ/mol + $(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol}) \times (5{,}139 - 3{,}614)\text{eV}(1{,}6022 \times 10^{-19}$ J/1 eV) (1 kJ/1000 J) = 787,3 kJ/mol.

**24.4** ¿Cuál de cada uno de los siguientes pares de sólidos tiene la mayor energía de cohesión? (*a*) $Br_2$ ó $I_2$; (*b*) $NH_3$ ó $PH_3$; (*c*) $SO_2$ ó $SiO_2$; (*d*) KF ó MgO.

**(a)** $I_2$ (mayor $M$); **(b)** $NH_3$ (enlace de H); **(c)** $SiO_2$ (sólido covalente); **(d)** MgO (mayor carga iónica).

**24.5** Emplee los datos del Apéndice para calcular la energía de cohesión del agua *líquida* a 25°C.

Para $H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g)$, $E_{c,298} = \Delta H^\circ_{298} = 44{,}0$ kJ/mol.

## Sección 24.5 Cálculo teórico de las energías de cohesión

**24.6** Use (24.4) para calcular $E_{Coul}$ para el NaCl a 0 K.

$E_{Coul} = -(1{,}6022 \times 10^{-19}\text{ C})^2(1{,}74756)(6{,}0221 \times 10^{23}/\text{mol})/4\pi(8{,}8542 \times 10^{-12}\text{ C}^2/\text{N-m}^2)(2{,}798 \times 10^{-10}\text{ m}) =$ −867,8 kJ/mol.

**24.7** Use (24.11) para calcular $n$ para el NaCl.

$n = 1 + 72\pi(8{,}854 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(2{,}798 \times 10^{-10}\ m)^4/[3{,}7 \times 10^{-12}\ (cm^2/din)(m^2/10^4\ cm^2)(din/10^{-5}\ N)](1{,}602 \times 10^{-19}\ C)^2 1{,}74756 = 8{,}4.$

**24.8** (*a*) El KBr tiene una estructura tipo NaCl. Para el KBr a 1 atm, $R_0 = 3{,}299$ Å a 25°C, y $\kappa \approx 5{,}5 \times 10^{-6}$ bar$^{-1}$ a 0 K. Calcule $E_c$ del KBr a 25°C y compárelo con el valor experimental de 718 kJ/mol. [Aunque la Ecuación (24.9) se ha deducido para $T = 0$, su uso a temperatura ambiente no introduce un gran error]. (*b*) El CsCl (Figura 24.17) tiene $M = 1{,}762675$ y a 1 atm la longitud de la celda unidad es $a = 4{,}123$ Å a 25°C, y $\kappa \approx 6 \times 10^{-6}$ bar$^{-1}$ a 0 K. Calcule $E_c$ para el CsCl a 25°C y compárelo con el valor experimental, 668 kJ/mol.

**(a)** Partiendo de (24.11), aproximando $R_0$ a 0 K a $R_0$ a 25°C, obtenemos $n \cong 1 + 72\pi(8{,}854 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(3{,}299 \times 10^{-10}\ m)^4(10^5\ Pa)/(5{,}5 \times 10^{-6})(1{,}602 \times 10^{-19}\ C)^2 1{,}74756 \cong 10{,}6$. A partir de (24.9), $E_c \cong (1{,}602 \times 10^{-19}\ C)^2 1{,}74756(6{,}022 \times 10^{23}/mol)(1 - 1/10{,}6)/4\pi(8{,}854 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(3{,}299 \times 10^{-10}\ m) = 666$ kJ/mol.

**(b)** Partiendo de la Figura 24.17, la distancia de equilibrio entre vecinos más próximos $R_0$ es la mitad de la longitud $d$ de la diagonal de la celda unidad. Como en la Figura 15.1 y en la Ecuación (15.1), $d^2 = a^2 + a^2 + a^2$ y $d = 3^{1/2}a$, donde $a$ es la longitud de la arista. Por lo tanto, $R_0 = \frac{1}{2}(3^{1/2})a = \frac{1}{2}(3^{1/2})(4{,}123 \times 10^{-10}\ m) = 3{,}571 \times 10^{-10}$ m.
La Figura 24.17 muestra que hay un par iónico CsCl por celda unidad, de modo que el volumen molar es $V_{m,0} = N_A a^3 = N_A(2R_0/3^{1/2})^3 = 8R_0^3 N_A/3^{3/2}$ y la Ecuación (24.10) se convierte en $n = 1 + 32\pi\varepsilon_0(3^{1/2})R_0^4/\kappa e^2 M \cong 1 + 32\pi(8{,}854 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(3^{1/2}) \times (3{,}571 \times 10^{-10}\ m)^4(10^5\ Pa)/(6 \times 10^{-6})(1{,}602 \times 10^{-19}\ C)^2 1{,}762675 \cong 10{,}2$. La Ecuación (24.9) da $E_c \cong (1{,}602 \times 10^{-19}\ C)^2 1{,}762675(6{,}022 \times 10^{23}/mol) \times (1 - 1/10{,}2)/4\pi(8{,}854 \times 10^{-12}\ C^2/N\text{-}m^2)(3{,}571 \times 10^{-10}\ m) = 620$ kJ/mol.
Tanto en (*a*) como en (*b*), el valor teórico es menor que el valor experimental debido a que se desprecia la energía de dispersión.

**24.9** Utilice $U_m \approx E_p$, la Ecuación (24.8) y la expresión de $V_m$ que precede a la Ecuación (24.11) para calcular $(\partial U_m/\partial R)_{T,P}$ y $P(\partial V_m/\partial R)_{T,P}$ para $R$ 0,01 Å mayor que $R_e$ para el NaCl a 0 K y 1 atm y compare sus magnitudes.

$V_m = 2N_A R^3$, así que $(\partial V_m/\partial R)_{T,P} = 6N_A R^2$. Considerando $P$ como 1 atm = 101325 N/m$^2$ e igualando $R$ al valor en el equilibrio para el ClNa, 2,80 Å, tenemos $P(\partial V_m/\partial R)_{T,P} = (101325\ N/m^2)6(6{,}02 \times 10^{23}/mol)(2{,}80 \times 10^{-10}\ m)^2 = 2{,}9 \times 10^{10}$ N/mol. Tomando $U_m \cong E_p$, tenemos $(\partial U_m/\partial R)_{T,P} \cong (\partial E_p/\partial R)_{T,P} = (e^2/4\pi\varepsilon_0)M N_A R_0^{-1}(-R_0/R^2 + R_0^n/R^{n+1}) = (e^2/4\pi\varepsilon_0)M N_A(R_0^{n-1}/R^{n+1} - 1/R^2)$. En el valor de equilibrio $R = R_0$, $\partial U/\partial R$ es cero, pero para un valor $R = 2{,}81$ Å que se desvía en 0,01 Å de $R_0$, tenemos, utilizando $n = 8{,}4$ y $e^2/4\pi\varepsilon_0 =$
$(1{,}6 \times 10^{-19}\ C)^2/4\pi(8{,}85 \times 10^{-12}\ C^2\ N^{-1}\ m^{-2}) = 2{,}3 \times 10^{-28}$ N m$^2$, $\partial U_m/\partial R = (2{,}3 \times 10^{-28}\ N\ m^2)(1{,}75)(6{,}02 \times 10^{23}/mol) \times [(2{,}80 \times 10^{-10}\ m)^{7.4}/(2{,}81 \times 10^{-10}\ m)^{9.4} - 1/(2{,}81 \times 10^{-10}\ m)^2] = -8{,}0 \times 10^{13}$ N/mol,
y $P(\partial V_m/\partial R)$ es despreciable comparado con $\partial U_m/\partial R$.

**24.10** (*a*) Calcule $(\partial/\partial V_m)$ de la expresión $(\partial U_m/\partial V_m)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$ [Ecuación (4.47)], y a continuación calcule el límite del resultado cuando $T \to 0$ para demostrar que $(\partial^2 U_m/\partial V_m^2)_T = 1/\kappa V_m$ a $T = 0$. (*b*) El valor de $U_m$ a $T = 0$ es igual a la energía potencial $E_p$ de (24.8) más la energía cinética vibracional del punto cero EPC. Despreciando la variación de esta EPC cinética con $V_m$, obtenemos $(\partial^2 U_m/\partial V_m^2) = (\partial^2 E_p/\partial V_m^2)$ para $T = 0$. $V_m$ es proporcional al cubo de la distancia entre vecinos más próximos,

por lo que $V_m = cR^3$, donde $c$ es una constante. Sean $V_{m,0}$ y $V_m$ los volúmenes correspondientes a $R_0$ y $R$. Demuestre que (24.8) se puede escribir como

$$-E_p = (e^2 \mathcal{M} N_A / 4\pi\varepsilon_0 R_0)(V_{m,0}^{1/3} V_m^{-1/3} - n^{-1} V_{m,0}^{n/3} V_m^{-n/3})$$

Derive dos veces esta ecuación respecto a $V_m$ y formule a continuación $V_m = V_{m,0}$ para demostrar que

$$-(\partial^2 E_p / \partial V_m^2)|_{R=R_0} = \tfrac{1}{9}(e^2 \mathcal{M} N_A / 4\pi\varepsilon_0 R_0) V_{m,0}^{-2}(1-n)$$

Sustituya este resultado y el resultado del apartado (*a*) en $(\partial^2 U_m/\partial V_m^2) = (\partial^2 E_p/\partial V_m^2)$ en el punto $R_0$ para deducir la Ecuación (24.10) para $n$.

**(a)** $(\partial^2 U_m/\partial V_m^2)_T = T(\partial^2 P/\partial V_m \partial T) - (\partial P/\partial V_m)_T$. Como $T \to 0$, el primer término del lado derecho de esta ecuación tiende a cero y $(\partial^2 U_m/\partial V_m^2)_T \to -(\partial P/\partial V_m)_T = 1/\kappa V_m$, donde se utilizó $\kappa \equiv -V_m^{-1}(\partial V_m/\partial P)_T$.

**(b)** Utilizando $V_m^{1/3} = c^{1/3}R$ y $V_{m,0}^{1/3} = c^{1/3}R_0$ en (24.8) da la ecuación deseada para $-E_p$; la derivada de esta ecuación da $-\partial^2 E_p/\partial V_m^2 = (e^2/4\pi\varepsilon_0)\mathcal{M} N_A R_0^{-1}[(-\frac{1}{3})(-\frac{4}{3})V_{m,0}^{1/3} V_m^{-7/3} - n^{-1}(-\frac{n}{3})(-\frac{n}{3}-1) V_{m,0}^{n/3} V_m^{-n/3-2}]$.
Estableciendo $V_m = V_{m,0}$, tenemos $-\partial^2 E_p/\partial V_m^2|_{R=R_0} = (e^2/4\pi\varepsilon_0)\mathcal{M} N_A R_0^{-1} V_{m,0}^{-2} \times (1-n)/9$.
Sustituyendo este resultado en las ecuaciones para 0-K, $\partial^2 E_p/\partial V_m^2|_{R=R_0} = \partial^2 U_m/\partial V_m^2|_{R=R_0} = 1/\kappa V_{m,0}$ da $(e^2/4\pi\varepsilon_0)\mathcal{M} N_A R_0^{-1} \times V_{m,0}^{-2}(n-1)/9 = 1/\kappa V_{m,0}$; despejando $n$, tenemos (24.10).

**24.11** Calcule la constante de Madelung para un cristal hipotético monodimensional, formado por iones con cargas +1 y –1 alternados, espaciados igualmente entre sí. [*Sugerencia*: Utilice (8.36)].

Un ion positivo dado tiene dos iones negativos a una distancia $R$, dos iones positivos a $2R$, dos iones negativos a $3R$, dos positivos a $4R$, etc. La energía potencial de interacción entre un ion positivo y el resto de los iones es $(e^2/4\pi\varepsilon_0)(-2/R + 2/2R - 2/3R + 2/4R - \dots) = -(e^2/4\pi\varepsilon_0)\mathcal{M}/R$, donde $\mathcal{M} = 2(1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + 1/5 - \dots)$. Por simetría, la energía potencial de interacción entre un ion negativo dado y el resto de los iones es $-(e^2/4\pi\varepsilon_0)\mathcal{M}/R$.
Multiplicando $-2(e^2/4\pi\varepsilon_0)\mathcal{M}/R$ por $N_A$ y dividiendo entre 2 (para evitar contar cada interacción iónica dos veces) da $E_{Coul} = -(e^2/4\pi\varepsilon_0)\mathcal{M} N_A/R$, como en la Ecuación (24.4).
La Ecuación (8.36) con $x = 2$ da $\ln 2 = 1 - 1/2 + 1/3 - 1/4 + \dots$, así que $\mathcal{M} = 2 \ln 2 = 1{,}38629$.

**24.12** Empleando el potencial intermolecular de Lennard-Jones (22.136) para las interacciones del Ar(*c*) y sumando las interacciones entre *todos* los pares de átomos, se encuentra (*Kittel*, cap. 3) $-E_c = N_A \varepsilon[24.264(\sigma/R)^{12} - 28{,}908(\sigma/R)^6]$, siendo $R$ la distancia entre vecinos más próximos. (*a*) Emplee los parámetros de Lennard-Jones del Ar en fase gaseosa, $\varepsilon/k = 118$ K (donde $k$ es la constante de Boltzmann) y $\sigma = 3{,}50$ Å, y la separación experimental entre vecinos más próximos $R_0 = 3{,}75$ Å a 0 K, para calcular $E_c$ para el Ar. (El valor experimental de $E_c$ es 1,85 kcal/mol a 0 K). *b*) Demuestre que la expresión para $E_c$ en (*a*) predice que $R_0/\sigma = 1{,}09$. Compare este valor con el resultado experimental de este cociente.

**(a)** $-E_c = (6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})(118\text{ K})(1{,}381 \times 10^{-23}\text{ J/mol-K}) \times [24{,}264(3{,}50\text{ Å}/3{,}75\text{ Å})^{12} - 28{,}908(3{,}50\text{ Å}/3{,}75\text{ Å})^6]$ y $E_c = 8{,}3$ kJ/mol.

**(b)** En el equilibrio, $\partial E_p/\partial R = -\partial E_c/\partial R = 0 = N_A\varepsilon[-12(24{,}264)\sigma^{12}/R^{13} + 6(28{,}908)\sigma^6/R^7]$; así que $R_0^6 = [12(24{,}264)/6(28{,}908)]\sigma^6$ y $R_0/\sigma = 1{,}09$.
El valor experimental es $R_0/\sigma = (3{,}75\text{ Å})/(3{,}50\text{ Å}) = 1{,}07$.

**24.13** Verifique el valor de $E_c$ que se da para el Ar al final de la Sección 24.5, considerando únicamente los vecinos más próximos.

$E_c = -24(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})(0{,}0101\ \text{eV})(1{,}602 \times 10^{-19}\ \text{J/eV}) \times [(3{,}50/3{,}75)^{12} - (3{,}50/3{,}75)^6] =$
5240 J/mol = 1,25 kcal/mol.

## Sección 24.7 Estructuras de los cristales

**24.14** ¿Cuántos puntos de la red existen en la celda unidad de: (*a*) una red centrada en el cuerpo; (*b*) una red centrada en los extremos?

**(a)** Cada uno de los 8 puntos de las esquinas es compartido por un total de 8 celdas unidad. El punto dentro de la celda unidad no está compartido. Por lo tanto, cada celda unidad tiene 8/8 + 1 = 2 puntos de la red.

**(b)** 8/8 + 2/2 = 2

**24.15** ¿Cuántos grupos base se encuentran en la celda unidad de un cristal con: (*a*) una red centrada en las caras; (*b*) una red primitiva?

**(a)** La celda unidad tiene 8/8 + 6/2 = 4 puntos de la red. Hay un grupo base en cada punto de la red, así que cada celda unidad tiene 4 grupos base.

**(b)** Cada celda unidad tiene 8/8 = 1 punto de la red y, por lo tanto, tiene 1 grupo base.

**24.16** Una de las formas del $CaCO_3(c)$ aparece en el mineral aragonito. Su densidad a temperatura ambiente es 2,93 g/cm$^3$. Su red es ortorrómbica con $a$ = 4,94 Å, $b$ = 7,94 Å y $c$ = 5,72 Å, a temperatura ambiente. Calcule el número de iones $Ca^{2+}$ por celda unidad en el aragonito.

Una red ortorrómbica tiene ángulos de 90° y la Ecuación (24.12) da $Z = \rho abcN_A/M =$
$(2{,}93\ \text{g/cm}^3)(4{,}94 \times 10^{-8}\ \text{cm})(7{,}94 \times 10^{-8}\ \text{cm}) \times (5{,}72 \times 10^{-8}\ \text{cm})(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})/(100{,}09\ \text{g/mol}) =$
3,96 ≈ 4. Hay 4 fórmulas unidad y, por lo tanto, 4 iones $Ca^{2+}$ por celda unidad.

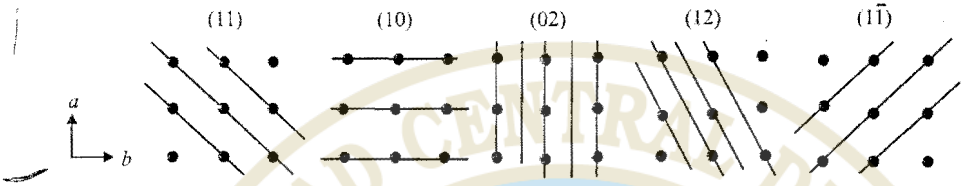
**24.17** El mineral rutilo constituye una de las formas del $TiO_2$, que presenta una red tetragonal con $a$ = 4,594 Å y $c$ = 2,959 Å a 25°C. La celda unidad contiene dos veces la fórmula del compuesto. Calcule la densidad del rutilo a 25°C.

Una red tetragonal tiene ángulos de 90° y $a = b$. La Ecuación (24.12) da $\rho = MZ/abcN_A =$
$(79{,}899\ \text{g/mol})2/(4{,}594 \times 10^{-8}\ \text{cm})^2(2{,}959 \times 10^{-8}\ \text{cm}) \times (6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol}) = 4{,}249\ \text{g/cm}^3$.

**24.18** Determine los índices de Miller de la superficie $s_3$ y de los planos $p_2$ de la Figura 24.11.

Las intersecciones $c$ están todas en ∞, así que el índice Miller $l$ es cero en cada caso. Con origen en el punto del extremo izquierdo de la tercera fila desde el fondo, el plano del extremo izquierdo $p_2$ corta el eje $a$ en 1 y el eje $b$ en $-\frac{1}{2}$. Los recíprocos de estas intersecciones dan unos índices de Miller de $(\bar{1}20)$. Con origen en el sexto punto de la fila del fondo, la superficie $s_3$ corta el eje $a$ en 1 y es paralela al eje $b$ (se cortan en ∞). Los recíprocos dan (100) como los índices Miller. [Los planos $p_2$ también pueden llamarse $(\bar{1}20)$].

**24.19** Dibuje los puntos de una red bidimensional con celda unidad cuadrada, y a continuación dibuje las siguientes familias de líneas (las líneas de una red bidimensional son análogas a los planos en una red tridimensional: considere la dirección de $a$ como la vertical): (*a*) (11); (*b*) (10); (*c*) (02); (*d*) (12); (*e*) $(1\bar{1})$.




**24.20** La red del $COCl_2$ cristalino es tetragonal centrada en el cuerpo, con la fórmula contenida 16 veces en cada celda unidad. ¿Cuántas moléculas componen la base?

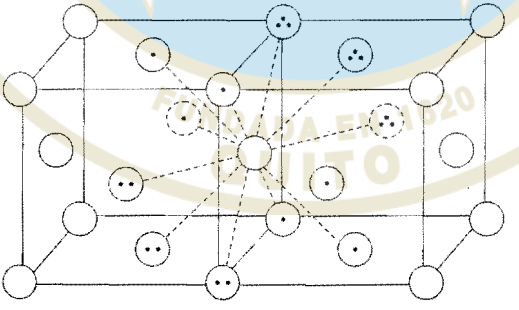
Una red centrada en el cuerpo tiene 8/8 + 1 = 2 puntos de la red por celda unidad. Hay un grupo base por punto de la red, por lo tanto hay 2 grupos base por celda unidad. La base, por lo tanto, tiene 16/2 = 8 moléculas de $COCl_2$.

## Sección 24.3 Algunos tipos de estructuras cristalinas

**24.21** Calcule el porcentaje de espacio vacío en una red cúbica simple del Po.

Para un átomo esférico de radio $r$ inscrito en una celda cúbica con una longitud de arista $2r$, el volumen del átomo es $\frac{4}{3}\pi r^3$ y el volumen de la celda unidad es $(2r)^3 = 8r^3$. El porcentaje de espacio ocupado es $(\frac{4}{3}\pi r^3/8r^3)100\% = (\pi/6)100\% = 52{,}4\%$ y hay un 47,6% de espacio vacío.

**24.22** Dibuje un esquema del plano (111) de una estructura metálica *ccc*, e indique qué átomos se encuentran en contacto con un átomo de dicho plano.



El átomo sombreado toca los seis átomos que tienen un solo punto; los siete átomos están en el plano (111). El átomo sombreado también toca con tres átomos que tienen dos puntos [que están por debajo del plano (111) del átomo sombreado] y toca los tres átomos con tres puntos [que están por encima del plano (111) del átomo sombreado]. (Los dos átomos representados con círculos discontinuos están en las caras traseras de las celdas unidad).

**24.23** El KF sólido presenta una estructura tipo NaCl. La densidad del KF a 20°C es 2,48 g/cm³. Calcule la longitud de la celda unidad y la distancia entre vecinos más próximos en el KF a 20°C.

Una celda unidad cúbica tiene ángulos rectos y tiene $a = b = c$, así que la Ecuación (24.12) da $\rho = MZ/abcN_A = (58{,}10\ \text{g/mol})\ 4/a^3(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol}) = 2{,}48\ \text{g/cm}^3$. Obtenemos $a = 5{,}38 \times 10^{-8}$ cm = 5,38 Å. Como se observa en la Figura 24.16*b*, la distancia al vecino más próximo es $\frac{1}{2}a = 2{,}69$ Å.

**24.24** El CsBr tiene una estructura tipo CsCl. La densidad del CsBr a 20°C es 4,44 g/cm³. Calcule la magnitud $a$ de la celda unidad y la distancia entre vecinos más próximos en el CsBr.

La red espacial de CsCl es cúbica sencilla con $Z = 1$; la Ecuación (24.12) da $a^3 = MZ/\rho N_A = (212{,}8\ \text{g/mol})1/(4{,}44\ \text{g/cm}^3)(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol}) = 7{,}96 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$, por lo que $a = 4.30$ Å. Considerando la Figura 24.17*a*, la distancia al vecino más próximo es la mitad de la longitud de la diagonal de celda cúbica unidad, que es $\frac{1}{2}\sqrt{3}\ a = 3{,}72$ Å.

**24.25** La densidad del $CaF_2$ a 20°C es 3,18 g/cm³. Calcule la longitud de la celda unidad del $CaF_2$ a 20°C.

Considerando la Figura 24.18 y la discusión asociada, la red es cúbica centrada en las caras con $a = b = c$; hay 8 iones $F^-$ y 8/8 + 6/2 = 4 iones $Ca^{2+}$ por celda unidad, así que $Z = 4$. La Ecuación (24.12) da $a^3 = MZ/\rho N_A = (78{,}08\ \text{g/mol})4/(3{,}18\ \text{g/cm}^3)(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol}) = 1{,}63 \times 10^{-22}\ \text{cm}^3$ y $a = 5{,}46$ Å.

**24.26** La densidad del diamante es 3,51 g/cm³ a 25°C. Calcule la distancia de enlace carbono-carbono en el diamante.

La red es cúbica centrada en las caras con ángulos de 90° y $a = b = c$. La Ecuación (24.12) da $a = (MZ/\rho N_A)^{1/3} = [(12{,}011\ \text{g/mol})8/(3{,}51\ \text{g/cm}^3)(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})]^{1/3} = 3{,}56_6$ Å. Los átomos vecinos más cercanos están en los puntos (0,0,0) y $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$.
La distancia entre el punto $(x, y, z)$ y el origen es $(x^2 + y^2 + z^2)^{1/2}$, por lo que la distancia entre los átomos vecinos más cercanos es $(a^2/16 + a^2/16 + a^2/16)^{1/2} = \frac{1}{4}\sqrt{3}\ a = 1{,}54_5$ Å.

**24.27** El Ar cristaliza en una estructura ccc, con un átomo en cada punto de la red. La longitud de la celda unidad es 5,311 Å a 0 K. Calcule la distancia entre vecinos más próximos en el Ar(*c*) a 0 K.

Hay un átomo en cada punto de la red. En la celda unidad cúbica centrada en las caras *ccc* de la Figura 24.7, la distancia más corta entre puntos es la distancia entre el punto del centro de una cara y un punto en una esquina de esa cara. (Esto también es igual a la distancia entre dos puntos de caras adyacentes). La distancia al vecino más cercano es, por lo tanto, la mitad de la longitud de la diagonal de una cara de la celda unidad, es decir, $\frac{1}{2}\sqrt{2}\ a = \frac{1}{2}\sqrt{2}\ (5{,}311\ \text{Å}) = 3{,}755$ Å.

## Sección 24.9 Determinación de estructuras cristalinas

**24.28** Cierto cristal presenta una red cúbica simple cuya celda unidad tiene una longitud de 4,70 Å. Para un haz de rayos X con $\lambda = 1{,}54$ Å, calcule los ángulos de difracción para: (*a*) los planos (100); (*b*) los planos (110).

(a) Considerando la Figura 24.10*b*, los planos (100) están separados por $a = 4{,}70$ Å; la Ecuación (24.13) da $\text{sen}\ \theta = n\lambda/2d_{hkl} = n(1{,}54\ \text{Å})/2(4{,}70\ \text{Å}) = 0{,}1638n = 0{,}1638;\ 0{,}3276;\ 0{,}4914, \ldots$. Tenemos $\theta = 9{,}4°;\ 19{,}1°;\ 29{,}4°;\ 40{,}9°;\ 55{,}0°$ y $79{,}4°$.

**(b)** Los planos *s* y *u* en la Figura 24.10*a* son los planos (110). Vemos que la distancia entre estos planos es la mitad de la longitud de la diagonal de la cara del fondo de la celda unidad cúbica, a saber, $d_{110} = \frac{1}{2}\sqrt{2}\,a = a/\sqrt{2}$. [Esto también se deduce de la fórmula $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ en la Sección 24.9]. Así que sen $\theta = n(1{,}54\ \text{Å})/2(3{,}32_3\ \text{Å}) = 0{,}2317n$ y $\theta$ = 13,4°; 27,6°; 44,0° y 67,9°.

**24.29** Un examen visual de los cristales de Ag muestra que la Ag(*c*) pertenece al sistema cúbico. Empleando rayos X con $\lambda$ =1,542 Å, se encuentra que los primeros ángulos de difracción para una muestra de Ag(*c*) pulverizada son 19,08°; 22,17°; 32,26°; 38,74°; 40,82°; 49,00° y 55,35°. (*a*) ¿Es la red de tipo P, F o I? (*b*) Asigne cada uno de los ángulos de difracción a una familia de planos. (*c*) Calcule la longitud de la arista de la celda unidad a partir de los diferentes ángulos.

**(a)** Los valores $\text{sen}^2\,\theta$ son 0,1069; 0,1424; 0,2849; 0,3916; 0,4273; 0,5696 y 0,6767. Los ratios de estos valores de $\text{sen}^2\,\theta$ son 1 : 1,33 : 2,67 : 3,66 : 4,00 : 5,33 : 6,33. Así que la red es centrada en las caras (F).

**(b)** De la Sección 24.9, éstas son las reflexiones 111, 200, 220, 311, 222, 400 y 331.

**(c)** $a = \lambda(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}/2 \text{ sen } \theta = (1{,}542\ \text{Å})(1^2 + 1^2 + 1^2)^{1/2}/2 \text{ sen } 19{,}08° = 4{,}085\ \text{Å}$. Asimismo, los otros ángulos dan 4,086; 4,086; 4,086; 4,086; 4,086 y 4,085 Å.

## Sección 24.11 Teoría de bandas de los sólidos

**24.30** Partiendo de los datos de la Sección 24.11, calcule el intervalo de energías correspondiente a la parte ocupada de la banda 3*s* en el Na(*c*).

La banda se extiende desde 392 Å hasta 422 Å, que (utilizando $\nu = c/\lambda$) va desde $7{,}65 \times 10^{15}$ Hz hasta $7{,}10 \times 10^{15}$ Hz.
Así que el ancho de la banda es $\Delta E = h\,\Delta\nu = (6{,}626 \times 10^{-34}\ \text{J s})(0{,}55 \times 10^{15}\ \text{s}^{-1})(1\ \text{eV}/1{,}60 \times 10^{-19}\ \text{J}) =$ 2,3 eV.

## Sección 24.12 Mecánica estadística de los cristales

**24.31** (*a*) Demuestre la expresión que se obtiene para *U* en un cristal de Einstein. (*b*) Verifique la expresión (24.23) para $C_V$ de un cristal de Einstein.

**(a)** Las Ecuaciones (24.21) y (22.38) dan $U = kT^2(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N} =$
$kT^2[U_0/kT^2 - 3N(-\Theta_E/T^2)e^{-\Theta_E/T}/(1 - e^{-\Theta_E/T})] = U_0 + 3Nk\Theta_E/(e^{\Theta_E/T} - 1)$.

**(b)** $C_V = (\partial U/\partial T)_V = 3Nk(\Theta_E/T)^2 e^{\Theta_E/T}/(e^{\Theta_E/T} - 1)^2$.

**24.32** Encuentre la expresión para *A* correspondiente a un cristal de Einstein.

$A = -kT \ln Z = U_0 + 3NkT \ln (1 - e^{-\Theta_E/T})$.

**24.33** Para un cristal de Einstein, encuentre la forma límite a que tiende *U* cuando: (*a*) *T* es alta; (*b*) *T* es baja.

$U = U_0 + 3Nk\Theta_E/[\exp(\Theta_E/T) - 1]$ [Ecuación (24.22)].

**(a)** En el límite de altas $T$, $\Theta_E/T$ tiende a 0 y podemos utilizar la serie Taylor $e^x$ para escribir $\exp(\Theta_E/T) - 1 \approx (1 + \Theta_E/T + \ldots) - 1 = \Theta_E/T$. Entonces $U \rightarrow U_0 + 3NkT$.

**(b)** En el límite de bajas $T$, $\exp(\Theta_E/T)$ es muy grande y puede despreciarse el $-1$ del denominador para dar $U \rightarrow U_0 + 3Nk\Theta_E/e^{\Theta_E/T}$, que se convierte en $U_0$ para $T = 0$.

**24.34** (*a*) Encuentre la expresión para $S$ de un cristal de Einstein. (*b*) Utilice el resultado de (*a*) y los valores de $\Theta_E$ de la Sección 24.12 para calcular $S_m$ para el Al y el diamante a 25°C. Compare su resultado con los valores experimentales, 6,77 y 0,568 cal/(mol K), respectivamente.

**(a)** $S = U/T + k \ln Z = U_0/T + 3Nk\Theta_E/T(e^{\Theta_E/T} - 1) - U_0/T - 3Nk \ln (1 - e^{-\Theta_E/T}) = 3Nk(\Theta_E/T)/(e^{\Theta_E/T} - 1) - 3Nk \ln (1 - e^{-\Theta_E/T})$.

**(b)** Para Al, $N/n = N_A$, $Nk/n = R$, $S_m = 3(1{,}987 \text{ cal/mol-K})(240 \text{ K}/298 \text{ K})/(e^{240/298} - 1) - 3(1{,}987 \text{ cal/mol-K}) \ln (1 - e^{-240/298}) = 7{,}41$ cal/mol-K.
Para el diamante, sustituyendo 240 por 1220 da $S_m = 0{,}514$ cal/mol-K.
El acuerdo con los valores experimentales es bueno.

**24.35** La temperatura de Einstein para el Al es de 240 K. ¿Qué valor de $C_{V,m}$ predice la teoría de Einstein para el Al a: (*a*) 50 K; (*b*) 100 K; (*c*) 240 K; (*d*) 400 K?

**(a)** $\Theta_E/T = (240 \text{ K})/(50 \text{ K}) = 4{,}8$. Dividiendo la Ecuación (24.23) por $n$ y utilizando $Nk/n = N_A k = R$, tenemos $C_{V,m} = 3(1{,}987 \text{ cal/mol-K})(4{,}8)^2 e^{4.8}/(e^{4.8} - 1)^2 = 1{,}15$ cal/mol-K $= 4{,}81$ J/mol-K.

**(b)** $\Theta_E/T = (240 \text{ K})/(100 \text{ K}) = 2{,}40$, y obtenemos $C_{V,m} = 3.77$ cal/mol-K.

**(c)** $\Theta_E/T = 1{,}00$ y $C_{V,m} = 5{,}49$ cal/mol-K.

**(d)** $\Theta_E/T = 0{,}600$ y $C_{V,m} = 5{,}79$ cal/mol-K.

**24.36** Para los siguientes datos del Cu(s) a 1 atm

| $T$ / K | 50 | 100 | 150 | 200 | 300 | 500 | 800 | 1200 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C_{V,m}$ / (J/mol-K) | 6,24 | 16,0 | 20,3 | 22,4 | 23,8 | 24,5 | 25,4 | 26,0 |

Utilice Excel u otro programa similar para hallar el valor de $\Theta_E$ para el cual la teoría de Einstein da el mejor ajuste de los datos por mínimos cuadrados. Dado que es un metal, necesita sumar un término $bT$ [como en la Ecuación (5.32)] a la expresión de Einstein, donde $b$ es una constante positiva.
Tome el valor inicial de $b$ como cero. En un mismo gráfico introduzca la curva según la teoría de Einstein y la obtenida a partir del ajuste de los datos.

Se programa el Solver para que minimice la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores de Einstein con respecto a los valores experimentales. El Solver converge para cualquier valor inicial razonable de $\Theta_E$ para dar $\Theta_E = 229{,}1$ K y $b = 0{,}000729$ J/mol-K$^2$. La curva de Einstein es bastante precisa, excepto que muestra una desviación significativa a partir del valor 50 K.

**24.37** (*a*) Partiendo de (24.27), (24.24), (22.38) y de la ecuación del Problema 15.19, deduzca la expresión para $U$ de un cristal de Debye. (Para simplificar el resultado final, multiplique numerador y denominador del integrando de la expresión de $U$ por $e^{h\nu/kT}$). (*b*) A partir de la expresión de $U$, obtenga la expresión de Debye para $C_V$. Compruebe que si se sustituye $x \equiv h\nu/kT$ en el integrando se llega a (24.29).

**(a)** Utilizando la ecuación del Problema 15.19, tenemos $U = kT^2(\partial \ln Z/\partial T)_{V,N} = kT^2\{U_0/kT^2 - (9N/\nu_m^3) \int_0^{\nu_m} [e^{-h\nu/kT}(-h\nu/kT^2)/(1 - e^{-h\nu/kT})]\nu^2\, d\nu\} = U_0 + (9Nh/\nu_m^3) \int_0^{\nu_m} [\nu^3/(e^{h\nu/kT} - 1)]\, d\nu$.

**(b)** $C_V = (\partial U/\partial T)_{V,N} = (9Nh/\nu_m^3) \int_0^{\nu_m} [(h\nu^4/kT^2)e^{h\nu/kT}/(e^{h\nu/kT} - 1)^2]\, d\nu$. Sea $x = h\nu/kT$. Entonces $d\nu = (kT/h)\, dx$ y $C_V = (9Nh^2/kT^2\nu_m^3) \int_0^{x_m} / kT\ [(kTx/h)^4 e^x/(e^x - 1)^2](kT/h)\, dx =$ $9Nk(T/\Theta_D)^3 \int_0^{\Theta_D/T} [x^4 e^x/(e^x - 1)^2]\, dx$, donde $\Theta_D = h\nu_m/k$.

**24.38** La *ley de Doulong y Petit* de 1816 afirma que el producto del calor específico y el peso molecular de los elementos metálicos es aproximadamente 6 cal/(g °C). ¿Cuál es el fundamento mecano-estadístico de esta ley?

Un mol de un elemento metálico tiene $N_A$ moléculas, y las teorías de Einstein y Debye muestran que en el límite de alta temperatura $C_{V,m}$ para un elemento metálico sólido es $3N_Ak = 3R$. La temperatura Debye para la mayoría de los metales no es alta, así que $C_{V,m}$ de la mayoría de los metales es razonablemente próxima a $3R$ para temperaturas cercanas a la temperatura ambiente. Por lo tanto, $C_{V,m} \cong C_{P,m} \cong 3R =$ 6 cal/mol-K. Para un elemento metálico, $C_{P,m} = c_P(A_r$ g/mol), donde $c_P$ es el calor específico (capacidad) y $A_r$ es el peso atómico (adimensional). Entonces, $c_PA_r = C_{P,m}$ mol/g $\approx$ 6 cal/(g K).

**24.39** Para el $I_2$ se encuentra $C_{V,m} = 0{,}96$ cal mol$^{-1}$ K$^{-1}$ a 10 K. (*a*) Calcule $\Theta_D$ para el $I_2$. (*b*) Calcule $C_{V,m}$ para el $I_2$ a 12 K.

**(a)** $T$ es bastante baja; la Ecuación (24.31) da $\Theta_D^3 = T^3(12\pi^4N_Ak/5C_{V,m}) =$ $(10\text{ K})^3 12\pi^4(6{,}022 \times 10^{23}/\text{mol})(1{,}381 \times 10^{-23}\text{ J/K})/5(0{,}96 \times 4{,}184\text{ J/mol-K}) =$ $4{,}84 \times 10^5$ K$^3$ y $\Theta_D = 78{,}5$ K.

**(b)** La Ecuación (24.31) muestra que $C_V$ es proporcional a $T^3$ a bajas temperaturas, así que a 12 K tenemos $C_{V,m} = (12/10)^3(0{,}96\text{ cal/mol-K}) = 1{,}66$ cal/mol-K.

**24.40** Utilice la Figura 24.28 y los datos de la Sección 24.12 para calcular $C_{P,m}$ de Debye a 298 K para: (*a*) NaCl; (*b*) diamante. Compare sus resultados con los datos de $C_{P,m}$ del Apéndice.

**(a)** $T/\Theta_D = 298$ K/320 K = 0,931. La Figura 24.28 da $C_V/3Nk = 0{,}94$ a $T/\Theta_D = 0{,}93$. NaCl tiene $2N_A$ partículas por mol y $Nk/n = 2N_Ak = 2R$, así que $C_{V,m,\text{Debye}} = 3(2R)(0{,}94) = 47$ J/mol-K. $C_{V,m}$ y $C_{P,m}$ no difieren demasiado para los sólidos a temperatura ambiente (Sección 4.5) y el valor $C_{P,m}$ del Apéndice es 50,5 J/mol-K.

**(b)** $T/\Theta_D = 298/2230 = 0{,}134$. La Figura 24.28 da $C_V/3Nk = 0{,}17$ a $T/\Theta_D = 0{,}134$, así que $C_{V,m} =$ $3R(0{,}17) = 4{,}2$ J/mol-K comparado con el valor experimental $C_{P,m} = 6{,}1$ J/mol-K.

**24.41** (*a*) Demuestre que, para un metal, la representación de $C_{V,m}/T$ frente a $T^2$ a baja $T$ debería ser una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen permiten calcular $\Theta_D$ y $b$. (*b*) Use los siguientes datos del Ar para calcular $\Theta_D$ y $b$ a partir de una gráfica:

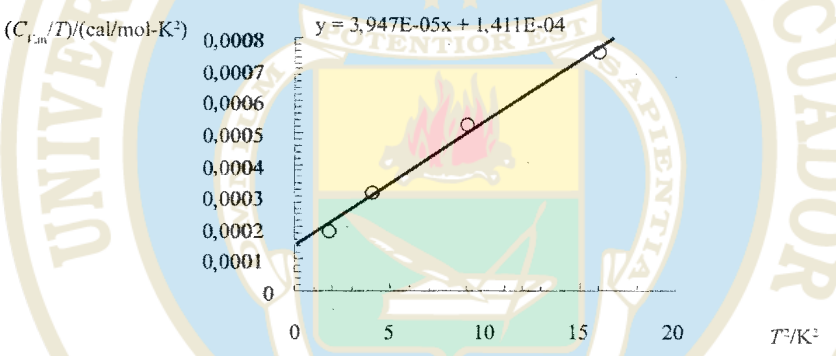
| $T$ / K | 1,35 | 2,00 | 3,00 | 4,00 |
|---|---|---|---|---|
| $10^3\ C_{V,m}$ / (cal mol$^{-1}$ K$^{-1}$) | 0,254 | 0,626 | 1,57 | 3,03 |

**(a)** Sumando las Ecuaciones (24.32) y (24.31), tenemos para un metal a $T$ baja: $C_{V,m} = (12\pi^4 N_A k/5)(T/\Theta_D)^3 + bT$ y $C_{V,m}/T = b + 12\pi^4 R/5\Theta_D^3)T^2$. Una representación de $C_{V,m}/T$ vs. $T^2$ debería ser lineal con ordenada en el origen $b$ y una pendiente $12\pi^4 R/5\Theta_D^3$.

**(b)** Los datos son:

| $10^3(C_{V,m}/T)$/(cal/mol-K$^2$) | 0,188 | 0,313 | 0,523 | $0,757T^2$/K$^2$ | 1,82 | 4,00 | 9,00 | 16,00 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|

La ordenada en el origen es $1,4 \times 10^{-4}$ cal mol$^{-1}$ K$^{-2}$ = $b$; la pendiente es $3,95 \times 10^{-5}$ cal/mol-K$^4$. Así que $\Theta_D^3 = 12\pi^4(1,987\ \text{cal/mol-K})/5(3,95 \times 10^{-5}\ \text{cal/mol-K}^4) = 1,176 \times 10^7$ K$^3$ y $\Theta_D = 227$ K.




**24.42** Utilice la Ecuación (24.31) y la aproximación $C_V \approx C_p$, válida para $T$ muy baja, para demostrar que en un sólido no metálico a temperaturas muy bajas, $S_{\text{sólido}} = 4\pi^4 NkT^3/5\Theta_D^3$. (*b*) A $T$ muy baja, en un gas sólo son importantes las contribuciones traslacionales y electrónicas (22.104) y (22.107) en el valor de $S$. Utilice la relación $S_{\text{gas}} - S_{\text{sólido}} = \Delta_{\text{sub}}H/T$ (donde $\Delta_{\text{sub}}H$ es la entalpía de sublimación) para obtener una expresión de la presión de vapor de un sólido a baja $T$ en función de $\Delta_{\text{sub}}H$. Demuestre que el resultado tiene la forma $P = aT^{5/2}\, e^{-c/T}$ y que $P \to 0$ cuando $T \to 0$.

**(a)** $S_{\text{solido}} - S_{\text{solido},0} = S_{\text{solido}} = \int_0^T (C_{V'}/T')\, dT' \approx \int_0^T (C_V/T')\, dT' = (12\pi^4 Nk/5\Theta_D^3) \int_0^T T'^2\, dT' = 4\pi^4 NkT^3/5\Theta_D^3$.

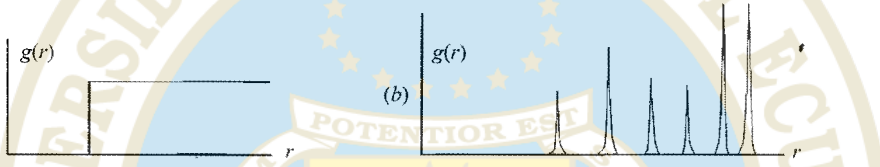
**(b)** $S_{\text{gas}} - S_{\text{sólido}} = S_{\text{tr}} + S_{\text{el}} - S_{\text{solido}} = nR \ln g_{\text{el},0} + 2{,}5nR + nR \ln[(2\pi m)^{3/2}(kT)^{5/2}/h^3 P] - 4\pi^4 NkT^3/5\Theta_D^3 = \Delta_{\text{sub}}H/T$. Resolviendo esta ecuación para $P$, obtenemos $P = g_{\text{el},0}(2\pi m)^{3/2}(kTe)^{5/2}h^{-3} \times \exp[-4\pi^4 NkT^3/5nR\Theta_D^3] \exp(-\Delta_{\text{sub}}H/nRT)$. A $T$ muy baja ($T \ll \Theta_D$), la primera exponencial se aproxima con exactitud a 1, y $P = g_{\text{el},0}(2\pi m)^{3/2} \times (kTe)^{5/2}h^{-3}e^{-\Delta_{\text{sub}}H/nRT}$, que tiene la forma $aT^{5/2}e^{-c/T}$, ya que $\Delta_{\text{sub}}H$ sólo varía lentamente con $T$. Cuando $T \to 0$, tanto $T^{5/2}$ como $e^{-c/T}$ tienden a 0, así que $P \to 0$.

## Sección 24.14 Líquidos

**24.43** (*a*) Dibuje la función de distribución radial $g(r)$ para un gas de moléculas que interaccionan por medio de un potencial de esferas rígidas (Figura 22.21*b*). (*b*) Dibuje un esquema aproximado que muestre la forma general de $g(r)$ para un sólido.

**(a)** Para un gas de esferas rígidas de diámetro $d$, la probabilidad de que un par de moléculas estén más próximas que $d$ es cero, y (como no hay fuerzas intermoleculares para distancias mayores que $d$) hay la misma probabilidad de que ocurra para todas las distancias mayores que $d$.

**(b)** Para un sólido, los átomos, moléculas o iones vibran en situaciones fijas de equilibrio y $g(r)$ muestra picos estrechos en las distintas separaciones del equilibrio.




**24.44** Utilice los datos del Apéndice para calcular, para el agua líquida a 25°C y 1 bar, $U_m$ y $S_m$ relativas a los valores de $U_m$ y $S_m$ del gas ideal correspondiente a la misma temperatura y densidad.

$U$ de un gas ideal es independiente de la presión, así que $U_{m,liq} - U_{m,gas} = -\Delta_{vap}U°_{298} = -(\Delta H°_{298} - P°\Delta V°) \approx -\Delta H°_{298} + P°V_{m,gas} = -\Delta H°_{298} + RT = -44012$ J/mol $+ RT = -41{,}53$ kJ/mol. $S$ de un gas ideal depende de $P$. El volumen molar a 25°C del agua líquida (densidad 0,99704 g/cm³) es 18,07 cm³. Seguimos el siguiente proceso para un mol a 25°C: liq($P°$, 18,07 cm³) $\rightarrow$ gas ideal($P°$) $\xrightarrow{2}$ gas ideal(18,07 cm³). El Apéndice y la Ecuación (3.29) dan $S_{liq} - S_{gas} = -(\Delta S_1 + \Delta S_2) = -118{,}92$ J/mol-K $- R \ln[(18{,}07\text{ cm}^3)P°/RT] = -(118{,}92 - 60{,}06)$ J/mol-K $= -58{,}86$ J/mol-K $= -14{,}07$ cal/mol-K.

**24.45** ¿Cuántos términos hay en una simulación MD utilizando un sistema de 300 moléculas de $CH_3CHO$ y un campo de fuerza mecano-molecular para: (a) $V_{str}$; (b) $V_{vdW}$?

**(a)** Cada molécula tiene 6 enlaces y $V_{str}$ tiene 6(300) = 1800 términos.

**(b)** Cada átomo de hidrógeno del grupo metilo tiene dos interacciones de Van der Waals 1,4 con otros átomos en la misma molécula y, por lo tanto, hay 3(2) = 6 interacciones de Van der Waals en cada molécula. Multiplicando por el número de moléculas da 6(300) = 1800 términos para interacciones intramoleculares de Van der Waals. Cada átomo de una molécula dada tiene una interacción intermolecular de Van der Waals con 7(299) = 2093 átomos de otras moléculas. El número de interacciones intermoleculares de Van der Waals que implican los átomos de una molécula particular es entonces 7(2093) = 14651. Multiplicando por el número total de moléculas y dividiendo por dos para evitar contar cada interacción dos veces da 14651(300)/2 = 2197650 interacciones intermoleculares de Van der Waals. Sumando las interacciones intramoleculares, tenemos 2197650 + 1800 = 2199450 términos de Van der Waals.

**24.46** En una simulación MD utilizada para calcular las propiedades termodinámicas de equilibrio de un líquido, normalmente los resultados de los primeros $10^5$ pasos de integración no son tenidos en cuenta. Explique cuál es el motivo.

La configuración inicial de las moléculas puede estar lejos del equilibrio, así que se deja al sistema alcanzar una configuración cercana al equilibrio antes de utilizar los datos MD.

## Problemas Generales

**24.47** Enumere las contribuciones discutidas en este libro de los siguientes científicos: (*a*) Einstein; (*b*) Born; (*c*) Debye.

**(a)** La teoría especial de la relatividad, la teoría del movimiento browniano, la distancia recorrida por las moléculas difundidas, la explicación fotónica del efecto fotoeléctrico, teoría cuántica de $C_v$ de los sólidos y la estadística de Bose–Einstein.

**(b)** La interpretación de la probabilidad de la función onda, el trabajo sobre la forma matricial de la mecánica cuántica, el cálculo de $E_c$ de sólidos iónicos y la aproximación de Born–Oppenheimer.

**(c)** La teoría de Debye–Hückel, la teoría de Debye para $C_v$ de los sólidos, la ecuación de Debye–Langevin, la ecuación de Debye para reacciones iónicas de difusión controlada y el trabajo sobre la conductividad eléctrica de las disoluciones.

**24.48** Si se consideran los átomos de Ar como esferas rígidas, la estructura ccc del Ar sólido (Sección 24.7) muestra que el sólido tiene un 26% de espacio vacío. A 1 atm y a la temperatura del punto de fusión normal, 84 K, la densidad del Ar sólido es 1,59 g/cm$^3$ mientras que la densidad del Ar líquido es 1,42 g/cm$^3$. Calcule el porcentaje de espacio que permanece vacío en: (*a*) el Ar líquido a 84 K y 1 atm; (*b*) el Ar gaseoso a 1 atm y 87 K (punto de ebullición normal).

**(a)** Un gramo de Ar sólido tiene un volumen de (1,00 g)/(1,59 g/cm$^3$) =0,629 cm$^3$. Los átomos de esfera rígida ocupan el (100 – 26)% = 74% de este volumen, que son $0{,}46_5$ cm$^3$. Un gramo de líquido ocupa (1,00 g)/(1,42 g/cm$^3$) = 0,704 cm$^3$.
El volumen de espacio vacío del líquido es $(0{,}704 - 0{,}46_5)$ cm$^3$ = $0{,}23_9$ cm$^3$, así que el porcentaje de espacio vacío es$(0{,}23_9/0{,}704)100\% = 34\%$.

**(b)** El volumen de 1 g del gas es $V \approx (1\text{g}/39{,}9\text{ g mol}^{-1})RT/P$ = 179 cm$^3$.El porcentaje de espacio ocupado por el gas es $(0{,}46_5/179)100\% = 0{,}26\%$ y el espacio vacío es 99,74%.

**24.49** ¿Verdadero o falso? (*a*) Cada punto de una red cristalina tiene el mismo entorno. (*b*) Ningún átomo tiene por qué encontrarse situado sobre un punto de la red. (*c*) La base debe tener la misma composición estequiométrica que el cristal completo. (*d*) La red cristalina de un cristal no puede tener un ion positivo en un punto de la red y un ion negativo en otro punto de la misma.

**(a)** V. **(b)** V. **(c)** V. **(d)** V.