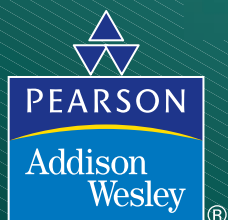




# Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica



Thomas Engel • Philip Reid



# **Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica**



# Introducción a la Fisicoquímica: Termodinámica

Primera edición

**Thomas Engel**

*Universidad de Washington*

**Philip Reid**

*Universidad de Washington*

*Con la colaboración de:*

**Warren Hehre**

*CEO, Wavefunction, Inc.*

**Traducción y revisión técnica**

**Dr. Alberto Requena Rodríguez**

**Dr. José Zúñiga Román**

*Catedráticos de la Universidad de Murcia, España*

*Departamento de Química Física*

**Dr. Adolfo Bastida Pascual**

*Profesor titular de la Universidad de Murcia, España*

*Departamento de Química Física*



México • Argentina • Brasil • Colombia • Costa Rica • Chile • Ecuador  
España • Guatemala • Panamá • Perú • Puerto Rico • Uruguay • Venezuela

Datos de catalogación bibliográfica

**Engel, Thomas**

**Introducción a la Físicoquímica: Termodinámica**

Primera edición

PEARSON EDUCACIÓN, México, 2007

ISBN: 970-26-0829-5

Área: Química-Física

Formato: 21 × 27 cm

Páginas: 584

Authorized translation from the English language edition, entitled Physical Chemistry 1<sup>st</sup> ed., by Thomas Engel and Philip J. Reid, published by Pearson Education, Inc., publishing as Benjamin Cummings, Copyright, 2006. All rights reserved.

ISBN 0-8053-3844-6

Traducción autorizada de la edición en idioma inglés, titulada Physical Chemistry 1<sup>a</sup> ed., por Thomas Engel y Philip J. Reid, publicada por Pearson Education, Inc., publicada como Benjamin Cummings, Copyright, 2006. Todos los derechos reservados.

Esta edición en español es la única autorizada.

**Edición en español**

Editor: Luis M. Cruz Castillo  
e-mail: luis.cruz@pearsoned.com  
Editora de desarrollo: Gloria Morales Veyra  
Supervisor de producción: Enrique Trejo Hernández

**Edición en inglés**

Publisher: Jim Smith  
Marketing Manager: Scott Dustan  
Project Editors: Katie Conley and Lisa Leung  
Editorial Assistant: Cinnamon Hearst  
Media Producer: Claire Masson  
Production Supervisor: Shannon Tozier  
Production Editor: Lori Dalberg, Carlisle Publishers Services  
Composition: Carlisle Communications, Ltd.  
Illustrators: Imagineering Media Services, Inc.  
Manufacturing Buyer: Michael Early  
Text Designer: Carolyn Deacy, Carolyn Deacy Design  
Cover Designer: Studio Montage  
Text Printer and Binder: RR Donnelley and Sons, Willard  
Cover Printer: Phoenix Color  
Cover Credit: Adolph Gottlieb, "Jetsam" 1967, acrylic on paper, 24 × 19®  
© Adolph and Esther Gottlieb Foundation/Licensed by VAGA, New York, NY

PRIMERA EDICIÓN, 2007

D.R. © 2007 por Pearson Educación de México, S.A. de C.V.  
Atacomulco núm. 500 – 5° piso  
Col. Industrial Atoto  
53519, Naucalpan de Juárez, Edo. de México

Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana Reg. Núm. 1031.

Prentice Hall es una marca registrada de Pearson Educación de México, S.A. de C.V.

Reservados todos los derechos. Ni la totalidad ni parte de esta publicación pueden reproducirse, registrarse o transmitirse, por un sistema de recuperación de información, en ninguna forma ni por ningún medio, sea electrónico, mecánico, fotoquímico, magnético o electroóptico, por fotocopia, grabación o cualquier otro, sin permiso previo por escrito del editor.

El préstamo, alquiler o cualquier otra forma de cesión de uso de este ejemplar requerirá también la autorización del editor o de sus representantes.

ISBN 10: 970-26-0829-5

ISBN 13: 978-970-26-0829-5



Impreso en México. *Printed in Mexico.*

® 1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 – 10 09 08 07

---

*Este libro está dedicado a mis padres, Walter y Juliane, que fueron mis primeros maestros, y a mi querida familia, Esther y Alex, de quienes todavía estoy aprendiendo.*

*—Thomas Engel*

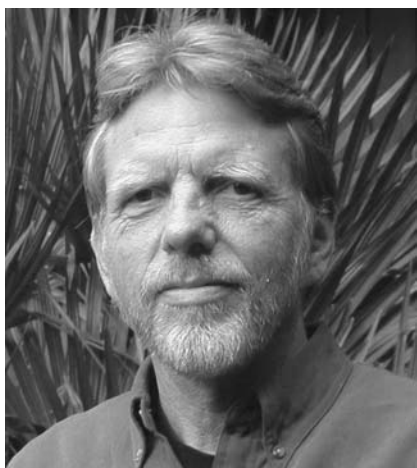
---

*Este libro está dedicado a mi familia —Carolyn, Sierra y Samantha— por su paciencia, ayuda y comprensión.*

*—Philip Reid*

---

## Acerca de los autores



**Thomas Engel** ha enseñado Química durante más de 20 años en la Universidad de Washington, donde es profesor permanente de Química y asociado al programa de graduación. El profesor Engel cursó los grados de bachiller y master en Química en la Universidad Johns Hopkins y el Doctorado en Química en la Universidad de Chicago. Ha invertido 11 años como investigador en Alemania y Suiza, a la vez que obtenía el grado de Dr. rer. nat. habil. de la Universidad Ludwig Maximilians de Munich. En 1980, dejó el laboratorio de investigación de IBM en Zurich para incorporarse como miembro de la Facultad de la Universidad de Washington.

Los intereses de investigación del profesor Engel están en el área de Química de superficies y ha publicado más de 80 artículos y capítulos de libros en este campo. Ha recibido el premio de Química de superficies y coloides de la American Chemical Society y un premio Senior Humboldt Research de la Fundación Alexander von Humboldt, que le ha permitido establecer colaboraciones con investigadores alemanes. Trabaja habitualmente con fabricantes europeos de convertidores catalíticos para mejorar su rendimiento para máquinas diesel.



**Philip Reid** ha enseñado Química en la Universidad de Washington desde que se incorporó a la Facultad de Química en 1995. El Profesor Reid ha obtenido el grado de bachiller en la Universidad de Puget Sound en 1986 y el Doctorado en Química en la Universidad de Berkeley en 1992. La investigación postdoctoral la ha llevado a cabo en la Universidad de Minnesota, en el campus Twin Cities antes de trasladarse a Washington.

La investigación en la que está interesado el profesor Reid se centra en las áreas de la Química atmosférica, dinámica de reacciones en fase condensada y materiales ópticos no lineales. Ha publicado más de 70 artículos en estos campos. El profesor Reid ha recibido el premio CAREER de la National Science Foundation, es Cottrell Scholar de la Research Corporation y es becario Sloan.



---

# Prefacio

Este libro se ha ido elaborando a lo largo de muchos años de enseñanza e investigación en Fisicoquímica para conseguir un libro de texto que fuera accesible a los estudiantes y demostrara que la Fisicoquímica es un campo moderno, vital y en evolución. La audiencia objetivo es la de estudiantes de licenciatura, fundamentalmente de Química, Bioquímica e Ingeniería Química, así como los estudiantes de Ciencias Ambientales y Ciencias Biológicas. Los siguientes objetivos, ilustrados con breves ejemplos, subrayan los rasgos distintivos de este libro.

- **Centra la atención en la enseñanza de los conceptos fundamentales.** Se exploran los principios centrales de la Fisicoquímica centrandose la atención en las ideas fundamentales y entonces se extienden esas ideas a una variedad de problemas. Por ejemplo, se puede conseguir una buena comprensión de la Termoquímica a partir de sistemas básicos, como la energía almacenada en los enlaces químicos y los cambios de energía interna. Por tanto, hay que tener cuidado en explicar y desarrollar estos sistemas totalmente para proporcionar una base sólida al estudiante. Se han formulado aproximaciones similares para otras áreas de la Fisicoquímica. El objetivo es construir una base sólida para la comprensión de los estudiantes, más que cubrir una amplia variedad de temas con un grado de detalle modesto.
- **Ilustra la relevancia de la Fisicoquímica en el mundo que nos rodea.** Muchos estudiantes se esfuerzan para conectar los conceptos de la Fisicoquímica con el mundo que los rodea. Para conseguir este objetivo se incluyen Problemas Ejemplo y temas específicos para ayudar a los estudiantes a establecer esta conexión. Se discuten las células de combustible, refrigeradores, máquinas térmicas y máquinas reales en conexión con la segunda ley de la Termodinámica. Se hace todo lo posible para conectar las ideas fundamentales con aplicaciones que son familiares a los estudiantes.
- **Las simulaciones basadas en la Web ilustran los conceptos que se han explorado y evitan la sobrecarga matemática.** Las Matemáticas son centrales en la Fisicoquímica; sin embargo, las matemáticas pueden distraer a los estudiantes de la “visión” de los conceptos subyacentes. Para soslayar este problema, se han incorporado simulaciones como problemas al final del capítulo a lo largo del libro, de forma que los estudiantes pueden centrar su atención en las Ciencias y evitar una sobrecarga matemática. El comportamiento termodinámico de los conjuntos moleculares, funciones de distribución de velocidad y comportamiento cinético, se ilustran mediante tutoriales interactivos. Esas simulaciones basadas en la Web en la página [www.pearson.educacion.net/engel](http://www.pearson.educacion.net/engel) las pueden usar también los profesores en las clases. Hay disponibles más de 70 problemas basados en la Web. Cada problema se ha diseñado como un ejercicio asignable con una hoja de respuestas impresa que se puede entregar al profesor. La página Web también incluye una rutina gráfica con capacidad de ajustar curvas que permite a los estudiantes imprimir y entregar representaciones gráficas.
- **Muestra cómo el aprendizaje de habilidades para resolver problemas es una parte esencial de la Fisicoquímica.** En cada capítulo se trabajan muchos Problemas Ejemplo. Los problemas del final del capítulo cubren un rango de dificultades apropiado a estudiantes de todos los niveles. Las cuestiones conceptuales al final de cada capítulo aseguran que los estudiantes aprenden a expresar sus ideas en el lenguaje científico.

Este texto contiene más material que el que se emplea en un curso académico y esto es completamente intencionado. El uso efectivo del texto no requiere proceder secuencialmente en los capítulos o incluir todas las secciones. Algunos temas se discuten en secciones suplementarias que se pueden omitir si no se ven esenciales para el curso. También, muchas secciones son autosuficientes, de forma que se pueden omitir si no sirven a las necesidades del profesor. El texto está construido para adaptarse a sus necesidades. Agradecemos los comentarios tanto de estudiantes como de profesores sobre el material que se ha usado y cómo puede mejorarse la presentación. Por favor contacte con nosotros en la dirección [pchem@chem.washington.edu](mailto:pchem@chem.washington.edu).

Thomas Engel  
*Universidad de Washington*  
Philip J. Reid  
*Universidad de Washington*

## Agradecimientos

Muchas personas nos han ayudado a elaborar este texto en su actual forma. Los estudiantes nos han proporcionado retroalimentación directamente y a través de las cuestiones que han formulado, nos han ayudado a comprender cómo aprenden. Muchos de nuestros colegas, incluyendo a Peter Armentrout, Wes Borden, Doug Doren, Gary Drobny, Graeme Henkelman, Tom Pratum, Bill Reinhardt, Peter Rossky, George Schatz, Michael Schick, Gabrielle Varani y especialmente Mickey Schurr, han suministrado críticas invaluableles al leer capítulos individuales, como Kendrick Shaw, que ha leído todos los capítulos en su papel de chequeo preciso. Thomas Engel quiere agradecer al Fritz Haber Institute de Berlín y a la Alexander von Humboldt Foundation por su generoso mantenimiento durante un periodo en el que se escribió parte de este libro. Nuestra propia aproximación a la Termodinámica y a la Termodinámica estadística está influida por los excelentes libros de texto de Leonard Nash y Gilbert Castellan. También somos afortunados de tener acceso a algunos problemas del final de los capítulos que originalmente se presentaron en *Physical Chemistry*, 3ª edición, por Joseph H. Noggle y en *Physical Chemistry*, 3ª edición, por Gilbert W. Castellan. Los revisores, que se relacionan separadamente, han aportado muchas sugerencias de mejora, que agradecemos mucho.

Todos los implicados en el proceso de producción han ayudado con su esfuerzo a hacer de este texto una realidad. Agradecimientos especiales para nuestro editor Jim Smith que nos convenció de emprender esta tarea y a los editores del proyecto, a Lisa Leung, que cuidó el manuscrito en la revisión y los procesos de desarrollo y Katie Conley que se encargó del texto, artes y suplementos en la producción.

---

## Revisores

Ludwik Adamowicz

*University of Arizona*

Daniel Akins

*City College of New York*

Peter Armentrout

*University of Utah*

Joseph BelBruno

*Dartmouth College*

Eric Bittner

*University of Houston*

Juliana Boerio-Goates

*Brigham Young University*

Alexandre Brolo

*University of Victoria*

Alexander Burin

*Tulane University*

Laurie Butler

*University of Chicago*

Ronald Christensen

*Bowdoin College*

Jeffrey Cina

*University of Oregon*

Robert Continetti

*University of California, San Diego*

Susan Crawford

*California State University, Sacramento*

Ernest Davidson

*University of Washington*

H. Floyd Davis

*Cornell University*

Jimmie Doll

*Brown University*

D. James Donaldson

*University of Toronto*

Robert Donnelly

*Auburn University*

Doug Doren

*University of Delaware*

Bogdan Dragnea

*Indiana University*

Cecil Dybowski

*University of Delaware*

Donald Fitts

*University of Pennsylvania*

Patrick Fleming  
*San Jose State University*

Edward Grant  
*Purdue University*

Arthur Halpern  
*Indiana State University*

Ian Hamilton  
*Wilfrid Laurier University*

Cynthia Hartzell  
*Northern Arizona University*

Rigoberto Hernandez  
*Georgia Institute of Technology*

Ming-Ju Huang  
*Jackson State University*

Ronald Imbuhl  
*University of Hannover*

George Kaminski  
*Central Michigan University*

Katherine Kantardjieff  
*California State University, Fullerton*

Kerry Karukstis  
*Harvey Mudd College*

Neil Kestner  
*Louisiana State University*

Chul-Hyun Kim  
*California State University Hayward*

Keith Kuwata  
*Macalester College*

Kimberly Lawler-Sagarin  
*Elmhurst College*

Katja Lindenberg  
*University of California, San Diego*

Lawrence Lohr  
*University of Michigan*

John Lowe  
*Penn State University*

Peter Lykos  
*Illinois Institute of Technology*

Peter Macdonald  
*University of Toronto, Mississauga*

David Micha  
*University of Florida*

David Nesbitt  
*University of Colorado*

Daniel Neumark  
*University of California, Berkeley*

Simon North  
*Texas A&M University*

Maria Pacheco  
*Buffalo State College*

Robert Pecora  
*Stanford University*

Lee Pedersen  
*University of North Carolina, Chapel Hill*

Jacob Petrich  
*Iowa State University*

Vitaly Rassolov  
*University of South Carolina*

David Ritter  
*Southeast Missouri State University*

Peter Rossky  
*University of Texas, Austin*

Marc Roussel  
*University of Lethbridge*

Ken Rousslang  
*University of Puget Sound*

George Schatz  
*Northwestern University*

Robert Schurko  
*University of Windsor*

Roseanne J. Sension  
*University of Michigan*

Alexa Serfis  
*Saint Louis University*

Bradley Stone  
*San Jose State University*

Robert Swofford  
*Wake Forest University*

Michael Trenary  
*University of Illinois, Chicago*

Carl Trindle  
*University of Virginia*

Michael Tubergen  
*Kent State University*

Tom Tuttle  
*Brandeis University*

James Valentini  
*Columbia University*

Carol Venanzi  
*New Jersey Institute of Technology*

Michael Wagner  
*George Washington University*

Robert Walker  
*University of Maryland*

Gary Washington  
*United States Military Academy, West Point*

Charles Watkins  
*University of Alabama at Birmingham*

Rand Watson  
*Texas A&M University*

Mark Young  
*University of Iowa*

---

# Resolución de problemas

Ludwik Adamowicz

*University of Arizona*

Daniel Akins

*City College of New York*

Sergiy Bubin

*University of Arizona*

Ming-Ju Huang

*Jackson State University*

George Kaminski

*Central Michigan University*

Benjamin Killian

*University of Florida*

Craig Martens

*University of California, Irvine*

Matthew Nee

*University of California, Berkeley*

Maria Pacheco

*Buffalo State College*

David Ritter

*Southeast Missouri State University*

Marc Roussel

*University of Lethbridge*

Ken Rousslang

*University of Puget Sound*

Tom Tuttle

*Brandeis University*

Gary Washington

*United States Military Academy, West Point*

John Watts

*Jackson State University*

Emily Weiss

*Northwestern University*

Jia Zhou

*University of California, Berkeley*

---

# Prólogo a la edición en español

Este libro de texto aporta nuevas formas, nuevos planteamientos y nuevas herramientas para mejorar la educación superior. Los autores han recogido la experiencia, historia y aportaciones significativas de muchas generaciones de químicos. En el mundo actual, las demandas de las empresas receptoras de buena parte de los titulados universitarios, hacen patente la necesidad de una buena formación básica, sobre la cual perfilar posteriormente las necesidades concretas. La innovación, como base de la competitividad, requiere recursos, también intelectuales, alcanzables con una sólida formación, donde los aspectos básicos son imprescindibles. Pero, sin duda, la incidencia de todas estas grandes líneas que inspiran la educación está en abrir las oportunidades para que los estudiantes se puedan convertir en protagonistas de la educación.

El mundo educativo universitario enfrenta nuevos retos a los que conviene responder, en todo caso, mejorando la actual situación e introduciendo elementos que aporten una mayor garantía de calidad formativa y docente y que permitan a los egresados afrontar los retos que la sociedad plantea. Evidentemente esto también alcanza a los elementos con los que habitualmente se trabaja y los libros de texto siguen siendo instrumentos imprescindibles para conseguir una calificación adecuada. Los libros de texto requieren también incorporar no sólo nuevos conocimientos, sino contenidos que fomenten la reflexión, nuevos enfoques acordes con las posibilidades actuales de los diferentes tópicos, argumentos sugerentes, propuestas de ejercicios que recojan problemas reales relevantes, propuestas de referencias que completen conocimientos y la posibilidad de ampliar puntos concretos a discreción del estudiante.

Éste es el interés que ha suscitado en nosotros este texto que tiene en las manos. Como bien aclaran sus autores, centra su atención en la enseñanza de los conceptos fundamentales y plantea las ampliaciones en ejercicios adicionales, incluso en apartados suplementarios específicos. De esta forma los aspectos básicos quedan garantizados, pero se sugieren líneas de reflexión o ampliación de conocimientos que pueden escojarse en función de las inquietudes que en cada caso concreto surjan como consecuencia del propio nivel de formación o de curiosidad. En todo caso, la disciplina Fisicoquímica entra en contacto con el mundo real de forma permanente con los Problemas Ejemplo y los temas específicos, con una especial habilidad para conectar las ideas fundamentales con aspectos y aplicaciones que son familiares, lo que supone un elemento pedagógico y didáctico potente que contribuye a fijar la atención. Pero ello no es óbice para abordar los aspectos novedosos de las áreas emergentes, que vienen a suponer un elemento de atracción adicional de gran interés, al incorporar los aspectos excitantes del escenario fisicoquímico actual, en el que adquieren significación las conexiones entre las aportaciones de vanguardia y los conceptos básicos que se van cimentando. Y todo ello se completa con la posibilidad de practicar y asimilar conceptos explorando con simulaciones basadas en la red, en las que mediante la interrogación del sistema, se puede fomentar su estudio y comprensión, sin la ardua dependencia de las matemáticas, que en otros textos menos audaces se convierten en demasiado protagonistas, excediendo su carácter instrumental. Centrar la atención en los aspectos importantes, puede, incluso servir de acicate para desentrañar el tratamiento, incluso a nivel matemático, pero, en todo caso sin menoscabo de la asimilación de los conceptos fisicoquímicos inherentes. Las cuestiones conceptuales que se plantean al final de cada capítulo contribuyen a fomentar que los propios estudiantes expresen sus ideas empleando el lenguaje científico, lo que contribuye a ir configurando la personalidad expresiva fisicoquímica y, al fin, científica. Finalmente los elementos expresivos potencian la atracción y facilitan la lectura y la comprensión de los conceptos.

Un capítulo de agradecimiento especial merece destacar para el editor Miguel Martín, por su paciente y siempre amable colaboración, así como a la decisión de editorial Pearson de disponer de la traducción al español de este excelente texto. Nuestro sincero agradecimiento a José Miguel Bolarín y a José Pedro Cerón, estudiantes de doctorado que han colaborado y dedicado mucho tiempo para lograr finalizar esta versión en lengua española.

Alberto Requena Rodríguez  
*Catedrático de Química Física*

José Zúñiga Román  
*Catedrático de Química Física*

Adolfo Bastida Pascual  
*Profesor titular de Química Física*  
*Universidad de Murcia España*

---

## Agradecimientos

Agradecemos a Salvador Quezada Tavares, del Instituto Tecnológico de Chihuahua, Andoni Garritz Ruiz, de la Universidad Nacional Autónoma de México, y Misael Flores Rosas, del Instituto Politécnico Nacional, quienes evaluaron los capítulos de Termodinámica, que conforman este libro y que son parte de la obra completa de Fisicoquímica, publicada por Pearson Educación.

---

# Contenido breve

- 1 Conceptos fundamentales de Termodinámica 1
- 2 Calor, trabajo, energía interna, entalpía y la primera ley de la Termodinámica 13
- 3 La importancia de las funciones de estado: energía interna y entalpía 39
- 4 Termoquímica 63
- 5 Entropía y segunda y tercera leyes de la Termodinámica 79
- 6 Equilibrio químico 113
- 7 Las propiedades de los gases reales 149
- 8 Diagramas de fases y estabilidad relativa de los sólidos, líquidos y gases 167
- 9 Disoluciones ideales y reales 193
- 10 Disoluciones de electrolitos 223
- 11 Células electroquímicas, de combustible y baterías 239
- 12 Probabilidad 275
- 13 La distribución de Boltzmann 299
- 14 Conjuntos y funciones de partición moleculares 321
- 15 Termodinámica Estadística 353
- 16 Teoría cinética de gases 385
- 17 Fenómenos de transporte 407
- 18 Cinética química elemental 441
- 19 Mecanismos de reacciones complejas 485

## APÉNDICES

- B Tablas de datos 525
- D Respuestas a problemas seleccionados del final de los capítulos 547
- Índice 559



---

# Contenido

---

## CAPÍTULO 1

### Conceptos fundamentales de Termodinámica 1

- 1.1 ¿Qué es la Termodinámica y por qué es útil? 1
- 1.2 Definiciones básicas necesarias para describir los sistemas termodinámicos 2
- 1.3 Termometría 4
- 1.4 Ecuaciones de estado y ley del gas ideal 6
- 1.5 Una breve introducción a los gases reales 9

---

## CAPÍTULO 2

### Calor, trabajo, energía interna, entalpía y la primera ley de la Termodinámica 13

- 2.1 Le energía interna y la primera ley de la Termodinámica 13
- 2.2 Trabajo 14
- 2.3 Calor 16
- 2.4 Capacidad calorífica 19
- 2.5 Funciones de estado y funciones de camino 22
- 2.6 Equilibrio, cambio y reversibilidad 24
- 2.7 Comparación del trabajo en procesos reversibles e irreversibles 25
- 2.8 Determinación de  $\Delta U$  e introducción de la entalpía, una nueva función de estado 29
- 2.9 Cálculo de  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para procesos que implican a gases ideales 30
- 2.10 Expansión y compresión adiabática reversible de un gas ideal 34

---

## CAPÍTULO 3

### La importancia de las funciones de estado: energía interna y entalpía 39

- 3.1 Propiedades matemáticas de las funciones de estado 39
- 3.2 La dependencia de  $U$  con  $V$  y  $T$  44
- 3.3 ¿Depende la energía interna más fuertemente de  $V$  o de  $T$ ? 46
- 3.4 La variación de la entalpía con la temperatura a presión constante 50
- 3.5 ¿Cómo están relacionadas  $C_p$  y  $C_v$ ? 52
- 3.6 La variación de la entalpía con la presión a temperatura constante 53
- 3.7 El experimento de Joule-Thomson 55
- 3.8 Licuefacción de gases usando una expansión isentálpica 58

---

## CAPÍTULO 4

### Termoquímica 63

- 4.1 La energía almacenada en los enlaces químicos se libera o se adquiere en las reacciones químicas 63
- 4.2 Cambios de energía interna y entalpía asociados a las reacciones químicas 64
- 4.3 La ley de Hess está basada en que la entalpía es una función de estado 68
- 4.4 Dependencia de las entalpías de reacción con la temperatura 70
- 4.5 La determinación experimental de  $\Delta U$  y  $\Delta H$  en las reacciones químicas 72
- 4.6 Calorimetría de barrido diferencial 75

## CAPÍTULO 5

## Entropía y segunda y tercera leyes de la Termodinámica 79

- 5.1 El Universo tiene una dirección natural de cambio 79
- 5.2 Máquinas térmicas y la segunda ley de la Termodinámica 80
- 5.3 Introducción de la entropía 85
- 5.4 Cálculo de los cambios de entropía 86
- 5.5 Uso de la entropía para calcular la dirección natural de un proceso en un sistema aislado 90
- 5.6 La desigualdad de Clausius 92
- 5.7 El cambio de entropía con el medio y  $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio}$  93
- 5.8 Entropías absolutas y tercera ley de la Termodinámica 95
- 5.9 Estados estándar en los cálculos de entropía 99
- 5.10 Cambios de entropía en las reacciones químicas 99
- 5.11 Refrigeradores, bombas de calor y máquinas reales 101
- 5.12 (Suplemento) Uso del hecho de que  $S$  es una función de estado para determinar la dependencia de  $S$  con  $V$  y  $T$  105
- 5.13 (Suplemento) La dependencia de  $S$  con  $T$  y  $P$  106
- 5.14 (Suplemento) La escala de temperatura termodinámica 108

## CAPÍTULO 6

## Equilibrio químico 113

- 6.1 La energía de Gibbs y la energía de Helmholtz 113
- 6.2 Las formas diferenciales de  $U$ ,  $H$ ,  $A$  y  $G$  117
- 6.3 La dependencia de las energías de Gibbs y Helmholtz con  $P$ ,  $V$  y  $T$  119
- 6.4 La energía de Gibbs de una mezcla de reacción 122
- 6.5 La energía de Gibbs de un gas en una mezcla 123
- 6.6 Cálculo de la energía de Gibbs de mezcla para gases ideales 124
- 6.7 Expresión del equilibrio químico para una mezcla de gases ideales en términos de  $\mu_i$  126

- 6.8 Cálculo de  $\Delta G_{reacción}$  e introducción de la constante de equilibrio para una mezcla de gases ideales 128
- 6.9 Cálculo de las presiones parciales de equilibrio en una mezcla de gases ideales 130
- 6.10 La variación de  $K_p$  con la temperatura 131
- 6.11 Equilibrio implicando gases ideales y fases sólidas o líquidas 133
- 6.12 Expresión de la constante de equilibrio en términos de la fracción molar o molaridad 134
- 6.13 La dependencia de  $\xi_{eq}$  con  $T$  y  $P$  135
- 6.14 (Suplemento) Un caso a estudio: la síntesis del amoníaco 136
- 6.15 (Suplemento) Expresión de  $U$ ,  $H$  y las capacidades caloríficas sólo en términos de cantidades mensurables 141

## CAPÍTULO 7

## Las propiedades de los gases reales 149

- 7.1 Gases reales y gases ideales 149
- 7.2 Ecuaciones de estado para gases reales y su rango de aplicabilidad 150
- 7.3 El factor de compresión 154
- 7.4 La ley de los estados correspondientes 157
- 7.5 Fugacidad y constante de equilibrio para gases reales 160

## CAPÍTULO 8

## Diagramas de fases y estabilidad relativa de los sólidos, líquidos y gases 167

- 8.1 ¿Qué determina la estabilidad relativa de las fases sólida, líquida y gaseosa? 167
- 8.2 El diagrama de fases presión-temperatura 169
- 8.3 Diagramas de fases presión-volumen y presión-volumen-temperatura 176
- 8.4 Base teórica del diagrama de fases  $P$ - $T$  178

- 8.5 Uso de la ecuación de Clapeyron para calcular la presión de vapor en función de  $T$  179
- 8.6 La presión de vapor de una sustancia pura depende de la presión aplicada 181
- 8.7 Tensión superficial 182
- 8.8 Química en fluidos supercríticos 185
- 8.9 Cristales líquidos y pantallas LCD 186

**CAPÍTULO 9****Disoluciones ideales y reales 193**

- 9.1 Definición de disolución ideal 193
- 9.2 El potencial químico de un componente en las fases gas y disolución 195
- 9.3 Aplicación del modelo de disolución ideal a las disoluciones binarias 196
- 9.4 Diagrama de temperatura-composición y destilación fraccionada 200
- 9.5 La ecuación de Gibbs-Duhem 202
- 9.6 Propiedades coligativas 204
- 9.7 Disminución del punto de congelación y elevación del punto de ebullición 204
- 9.8 La presión osmótica 207
- 9.9 Desviaciones de la ley de Raoult exhibidas por las disoluciones reales 208
- 9.10 Disoluciones diluidas ideales 211
- 9.11 Definición de las actividades con respecto a los estados estándar 213
- 9.12 Ley de Henry y solubilidad de gases en disolventes 216
- 9.13 Equilibrio químico en disoluciones 218

**CAPÍTULO 10****Disoluciones de electrolitos 223**

- 10.1 Entalpía, entropía y energía de Gibbs de la formación de iones en disolución 223
- 10.2 Comprensión de la Termodinámica de formación y solvatación de iones 226
- 10.3 Actividades y coeficientes de actividad para disoluciones de electrolitos 228
- 10.4 Cálculo de  $\gamma_{\pm}$  mediante la teoría de Debye-Hückel 230
- 10.5 Equilibrio químico en disoluciones de electrolitos 234

**CAPÍTULO 11****Células electroquímicas, de combustible y baterías 239**

- 11.1 Efecto de un potencial eléctrico sobre el potencial químico de especies cargadas 239
- 11.2 Convenciones y estados estándar en Electroquímica 241
- 11.3 Medida del potencial de célula reversible 244
- 11.4 Reacciones químicas en células electroquímicas y ecuación de Nernst 245
- 11.5 Combinación de potenciales de electrodo estándar para la determinación del potencial de célula 247
- 11.6 Obtención de energías de reacción de Gibbs y entropías de reacción a partir de potenciales de célula 249
- 11.7 Relación entre la fem de célula y la constante de equilibrio 249
- 11.8 Determinación de  $E^{\circ}$  y de los coeficientes de actividad usando una célula electroquímica 251
- 11.9 Nomenclatura de las células y tipos de células electroquímicas 252
- 11.10 La serie electroquímica 253
- 11.11 Termodinámica de baterías y células de combustible 254
- 11.12 Electroquímica de las baterías comúnmente usadas 254
- 11.13 Células de combustible 256
- 11.14 (Suplemento) Electroquímica a escala atómica 259
- 11.15 (Suplemento) Uso de la electroquímica para mecanizar a nanoescala 266
- 11.16 (Suplemento) Potenciales de semicélula absolutos 267

**CAPÍTULO 12****Probabilidad 275**

- 12.1 ¿Por qué probabilidad? 275
- 12.2 Teoría de probabilidad básica 276
- 12.3 Aproximación de Stirling 284
- 12.4 Funciones de distribución de probabilidad 285
- 12.5 Distribuciones de probabilidad de variables discretas y continuas 288
- 12.6 Caracterización de las funciones de distribución 290

## CAPÍTULO 13

## La distribución de Boltzmann 299

- 13.1 Microestados y configuraciones 299
- 13.2 Deducción de la distribución de Boltzmann 305
- 13.3 Dominio de la distribución de Boltzmann 310
- 13.4 Significado físico de la ley de distribución de Boltzmann 312
- 13.5 La definición de  $\beta$  314

## CAPÍTULO 14

## Conjuntos y funciones de partición moleculares 321

- 14.1 El conjunto canónico 321
- 14.2 Relación de  $Q$  con  $q$  en un gas ideal 323
- 14.3 Niveles de energía molecular 325
- 14.4 Función de partición traslacional 326
- 14.5 Función de partición rotacional: diatómicas 328
- 14.6 Función de partición rotacional: poliatómicas 336
- 14.7 Función de partición vibracional 338
- 14.8 El teorema de equipartición 344
- 14.9 Función de partición electrónica 345
- 14.10 Revisión 349

## CAPÍTULO 15

## Termodinámica Estadística 353

- 15.1 Energía 353
- 15.2 Energía y grados de libertad moleculares 357
- 15.3 Capacidad calorífica 362
- 15.4 Entropía 366
- 15.5 Entropía residual 371
- 15.6 Otras funciones termodinámicas 372
- 15.7 Equilibrio químico 376

## CAPÍTULO 16

## Teoría cinética de gases 385

- 16.1 Teoría cinética del movimiento y la presión de un gas 385
- 16.2 Distribución de velocidades en una dimensión 388

- 16.3 La distribución de Maxwell de la rapidez molecular 392
- 16.4 Valores comparativos de la distribución de rapidez:  $v_{med}$ ,  $v_{mp}$  y  $v_{rms}$  394
- 16.5 Efusión de un gas 396
- 16.6 Colisiones moleculares 399
- 16.7 El recorrido libre medio 402

## CAPÍTULO 17

## Fenómenos de transporte 407

- 17.1 ¿Qué es el transporte? 407
- 17.2 Transporte de masa: difusión 408
- 17.3 La evolución en el tiempo de un gradiente de concentración 412
- 17.4 (Suplemento) Visión estadística de la difusión 414
- 17.5 Conducción térmica 416
- 17.6 Viscosidad de los gases 420
- 17.7 Medida de la viscosidad 423
- 17.8 Difusión en líquidos y viscosidad de líquidos 425
- 17.9 (Suplemento) Sedimentación y centrifugación 427
- 17.10 Conducción iónica 430

## CAPÍTULO 18

## Cinética química elemental 441

- 18.1 Introducción a la cinética 441
- 18.2 Velocidades de reacción 442
- 18.3 Leyes de velocidad 444
- 18.4 Mecanismos de reacción 450
- 18.5 Expresiones de la ley de velocidad integrada 451
- 18.6 (Suplemento) Aproximaciones numéricas 456
- 18.7 Reacciones de primer orden secuenciales 457
- 18.8 Reacciones paralelas 462
- 18.9 Dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad 464
- 18.10 Reacciones reversibles y equilibrio 466
- 18.11 (Suplemento) Métodos de perturbación-relajación 470
- 18.12 (Suplemento) Autoionización del agua: un ejemplo de salto  $T$  472
- 18.13 Superficies de energía potencial 473
- 18.14 Teoría del complejo activado 475

---

**CAPÍTULO 19****Mecanismos de reacciones complejas 485**

- 19.1 Mecanismos de reacción y leyes de velocidad 485
- 19.2 La aproximación del preequilibrio 487
- 19.3 El mecanismo de Lindemann 489
- 19.4 Catálisis 491
- 19.5 Reacciones en cadena radical 503
- 19.6 Polimerización en cadena radical 506
- 19.7 Explosiones 507
- 19.8 Fotoquímica 509

---

**APÉNDICE B****Tablas de datos 525**

---

**APÉNDICE D****Respuestas a problemas seleccionados del final de los capítulos 547****Índice 559**



# Conceptos fundamentales de Termodinámica

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 1.1 ¿Qué es la Termodinámica y por qué es útil?
- 1.2 Definiciones básicas necesarias para describir los sistemas termodinámicos
- 1.3 Termometría
- 1.4 Ecuaciones de estado y ley del gas ideal
- 1.5 Una breve introducción a los gases reales

La Termodinámica proporciona una descripción de la materia a escala macroscópica. En esta aproximación, la materia se describe en términos de las propiedades a granel, tales como la presión, densidad, volumen y temperatura. En este Capítulo se discuten los conceptos básicos empleados en Termodinámica, tales como sistema, contorno, variables intensivas y extensivas, paredes adiabáticas y diatérmicas, equilibrio, temperatura y termometría. También se discute la utilidad de las ecuaciones de estado, que relacionan las variables de estado, presión, volumen y temperatura, para los gases reales e ideales. ■

---

## 1.1 ¿Qué es la Termodinámica y por qué es útil?

La Termodinámica es la rama de la Ciencia que describe el comportamiento de la materia y la transformación entre las diferentes formas de energía a **escala macroscópica**, escala humana o mayor. La Termodinámica describe un sistema de interés en términos de sus propiedades de conjunto. Solamente son necesarias unas cuantas variables para describir el sistema y son, generalmente, accesibles a través de medidas. Una descripción termodinámica de la materia no hace referencia a su estructura y comportamiento a nivel microscópico. Por ejemplo, 1 mol de agua en estado gaseoso, a suficientemente baja densidad, está descrita completamente mediante dos de las tres **variables macroscópicas**: presión, volumen y temperatura. En cambio, la **escala microscópica** se refiere a dimensiones del orden del tamaño de las moléculas. A nivel microscópico el agua es una molécula triatómica polar,  $\text{H}_2\text{O}$ , con un ángulo de enlace de  $104.5^\circ$ , que forma una red de enlaces de hidrógeno.

En este libro aprenderemos primero Termodinámica y después Termodinámica Estadística. La **Termodinámica Estadística** emplea propiedades atómicas y moleculares para calcular las propiedades macroscópicas de la materia. Por ejemplo, la Termodinámica Estadística muestra que el agua líquida es la forma estable de agregación, a la presión de 1 bar y  $90^\circ\text{C}$  de temperatura, mientras que el agua gaseosa es la forma estable a 1 bar y  $110^\circ\text{C}$ . Usando la Termodinámica Estadística, se calculan las propiedades macroscópicas a partir de las propiedades moleculares subyacentes.

Dado que la naturaleza microscópica de la materia se comprende cada vez mejor, empleando teorías como la mecánica cuántica, ¿por qué es relevante actualmente una ciencia macroscópica como la Termodinámica? La utilidad de la Termodinámica se puede ilustrar describiendo cuatro aplicaciones de la misma:

- Imaginemos que hemos construido una planta para sintetizar  $\text{NH}_3$  gas a partir de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ . Encontramos que el rendimiento es insuficiente para hacer rentable el proceso y decidimos intentar mejorar la salida de  $\text{NH}_3$  cambiando la temperatura y/o la presión. Sin embargo, no sabemos si aumentar o disminuir los valores de esas variables. Como se mostrará en el Capítulo 6, el rendimiento del amoníaco será mayor en el equilibrio si la temperatura desciende y la presión aumenta.
- Queremos usar metanol para impulsar un coche. Un ingeniero nos suministra un diseño para un motor de combustión interna que quema metanol eficientemente, de acuerdo con la reacción  $\text{CH}_3\text{OH} (l) + 2\text{O}_2 (g) \rightarrow \text{CO}_2 (g) + 2\text{H}_2\text{O} (l)$ . Un segundo ingeniero diseña una célula electroquímica de combustible que lleva a cabo la misma reacción. Afirma que el vehículo viajará mucho más lejos si se impulsa con la célula de combustible que con el motor de combustión interna. Como mostraremos en el Capítulo 5, esta afirmación es correcta y se puede efectuar una estimación de las eficiencias relativas de los dos sistemas de propulsión.
- Nos plantean diseñar una nueva batería que se empleará para impulsar un coche híbrido. Debido a que el voltage requerido para la conducción de los motores es mucho mayor que el que puede generar una simple célula electroquímica, se deben conectar varias células en serie. Debido a que el espacio para la batería es limitado, sólo es posible utilizar unas pocas células. Nos han dado una lista de posibles reacciones en las células y nos piden determinar el número de células necesario en cada caso para generar el voltage requerido. Como veremos en el Capítulo 11, este problema se puede resolver usando los valores tabulados de las funciones termodinámicas.
- Nuestros intentos de sintetizar un nuevo, y potencialmente muy comercial compuesto, proporcionan un rendimiento que lo hace imposible de aprovechar para iniciar la producción. Un supervisor sugiere un mayor esfuerzo para hacer el compuesto sintetizando un catalizador que facilite la reacción. ¿Cómo podemos decidir si este esfuerzo es válido para la inversión requerida? Como veremos en el Capítulo 6, calcularemos primeramente el máximo rendimiento esperado en condiciones de equilibrio. Si este rendimiento es insuficiente, la catálisis es inútil.

## 1.2 Definiciones básicas necesarias para describir los sistemas termodinámicos

Un **sistema** termodinámico está constituido por todos los materiales implicados en el proceso bajo estudio. Este material podría ser el contenido de un vaso con los reactivos, una disolución de electrolitos con una célula electroquímica, o el conjunto formado por el cilindro y el pistón móvil de un motor. En Termodinámica, el resto del universo se llama **medio ambiente** o **medio que lo rodea**. Si un sistema puede intercambiar materia con el medio que lo rodea, se denomina **sistema abierto**; si no es un **sistema cerrado**. Ambos sistemas, abierto y cerrado, pueden intercambiar energía con el medio ambiente. Los sistemas que no pueden intercambiar materia ni energía con el medio que los rodean se denominan **sistemas aislados**.

La interfase entre el sistema y el medio que lo rodea se denomina **límite**. Los límites determinan si se puede transferir energía y masa entre el sistema y el medio ambiente, dando lugar a la distinción entre sistemas abiertos, cerrados y aislados. Consideremos los océanos de la Tierra como un sistema, y el resto del universo el medio ambiente. El límite sistema–medio ambiente consta de la interfase sólido–líquido entre los continentes y el fondo de los océanos y la interfase agua–aire en la superficie del océano. Para un vaso abierto en el que el sistema es el contenido, la superficie límite es, justamente, la parte interna de pared del vaso, y la superficie de la parte superior abierta del vaso. En este caso, puede haber intercambio de energía, libremente, entre el sistema y el medio que lo rodea a través de las paredes de las caras y del fondo, y se puede intercambiar energía y materia entre el sistema y el medio ambiente a través del límite superior abierto. En el ejemplo anterior la porción del límite formada por el vaso se denomina **pared**. Las paredes son siempre limitantes, pero



un límite no necesariamente es una pared. Las paredes pueden ser **rígidas** o **movibles** y **permeables** o **impermeables**. Un ejemplo de una pared movable es la superficie de un balón.

El intercambio de materia y energía a través de los límites entre el sistema y el medio que lo rodea es central para el importante concepto de **equilibrio**. El sistema y medio circundante pueden estar en equilibrio con respecto a una o más de las diferentes **variables del sistema**, tales como: presión ( $P$ ), temperatura ( $T$ ) y concentración. El **equilibrio termodinámico** se refiere a la condición en la que existe equilibrio con respecto a  $P$ ,  $T$  y la concentración. Un sistema puede estar en equilibrio con el medio ambiente con respecto a sólo una variable dada. El equilibrio existe solamente si la variable no cambia con el tiempo y si tiene el mismo valor en todas las partes del sistema y el medio ambiente. Por ejemplo, el interior de una burbuja de jabón<sup>1</sup> (el sistema) y el medio ambiente (medio), están en equilibrio con respecto a  $P$ , debido a que las paredes móviles (la burbuja) pueden alcanzar una posición en que la  $P$  sobre ambas caras de la pared es la misma, y debido a que  $P$  tiene el mismo valor a través del sistema y del medio. El equilibrio con respecto a la concentración existe sólo si es posible el transporte de todas las especies cruzando los límites en ambas direcciones. Si el límite es una pared movable que no es permeable a todas las especies, puede existir equilibrio con respecto a  $P$ , pero no con respecto a la concentración. Debido a que  $N_2$  y  $O_2$  no pueden difundirse a través de una burbuja (idealizada), el sistema y el medio ambiente están en equilibrio con respecto a  $P$ , pero no con respecto a la concentración. El equilibrio con respecto a la temperatura es un caso especial que discutiremos a continuación.

La temperatura es una cantidad abstracta que se determina indirectamente, por ejemplo, midiendo el volumen del mercurio confinado en un capilar fino, la fuerza electromotriz generada en la unión de dos metales diferentes, o la resistencia eléctrica de un hilo de platino. A nivel microscópico, la temperatura está relacionada con la energía cinética de las moléculas. Pese a que cada uno de nosotros tenemos un sentido de una “escala de temperatura”, basada en los descriptores cualitativos *caliente* y *frío*, precisamos una medida cuantitativa de la temperatura más transferible que no cambie en experiencias individuales. Para hacer más concreta esta discusión, consideremos un gas diluido bajo las condiciones en las que la ley de los gases ideales de la Ecuación (1.1) describe la relación entre  $P$ ,  $T$  y la densidad molar,  $\rho = n/V$ , con precisión suficiente:

$$P = \rho RT \quad (1.1)$$

La ley de los gases ideales se discute más adelante en la Sección 1.4.

En Termodinámica, la temperatura es la propiedad de un sistema que determina si el sistema está en equilibrio térmico con otros sistemas o el medio que lo rodea. La Ecuación (1.1) se puede reescribir del siguiente modo:

$$T = \frac{P}{\rho R} \quad (1.2)$$

Esta ecuación muestra que para los gases ideales que tengan la misma densidad molar, se puede usar un manómetro para comparar los sistemas y determinar si es mayor  $T_1$  o  $T_2$ . El **equilibrio térmico** entre sistemas existe si  $P_1 = P_2$ , para sistemas gaseosos con la misma densidad molar.

Usamos los conceptos temperatura y equilibrio térmico para caracterizar las paredes entre un sistema y el medio. Consideremos dos sistemas con paredes rígidas como se muestra en la Figura 1.1a. Cada sistema tiene la misma densidad molar y está equipado con un manómetro. Si ponemos los dos sistemas en contacto directo, se observan dos comportamientos límite. Si no cambia ninguno de los manómetros, como en la Figura 1.1b, diremos que las paredes son **adiabáticas**. Debido a que  $P_1 \neq P_2$ , los sistemas no están en equilibrio térmico y, por tanto, tienen diferentes temperaturas. Un ejemplo de un sistema rodeado por paredes adiabáticas es un café en una taza de Styrofoam con una tapa de Styrofoam<sup>2</sup>. La

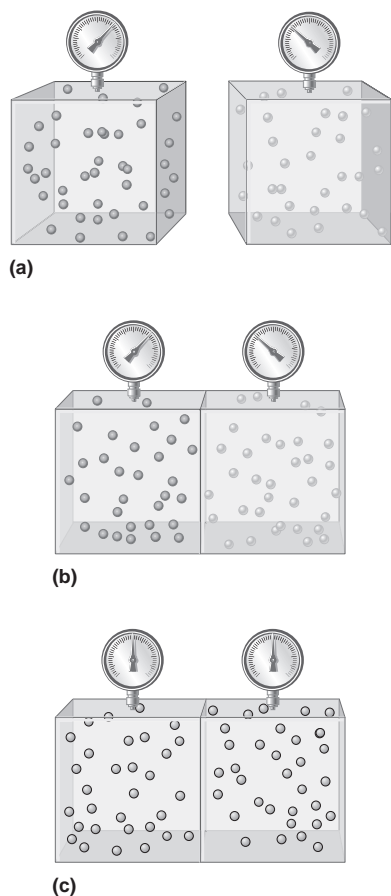


FIGURA 1.1

(a) Dos sistemas separados con paredes rígidas y la misma densidad molar tienen diferentes temperaturas. (b) Los dos sistemas se juntan, de forma que las paredes están en contacto directo. Aun después de transcurrido mucho tiempo la presión de cada sistema no se altera. (c) Como en la parte (b), los dos sistemas se juntan de forma que las paredes están en contacto directo. Después de transcurrido suficiente tiempo, las presiones se igualan.

<sup>1</sup> En este ejemplo se supone que la tensión superficial de la burbuja es tan pequeña que puede considerarse nula. Esta suposición se mantiene dentro de la tradición termodinámica de los pistones sin peso y poleas sin fricción.

<sup>2</sup> En esta discusión, se supone que el Styrofoam es un aislante perfecto.

experiencia demuestra que no es posible unir dos sistemas encerrados entre paredes adiabáticas en equilibrio térmico, poniéndolos en contacto, debido de que las paredes adiabáticas aíslan de la transferencia de “calor”. Si se aproxima una copa de Spyrofoam conteniendo café caliente hacia otra conteniendo hielo, no alcanzan la misma temperatura. En el Capítulo 2 daremos una definición termodinámica pensando en su experiencia en este punto sobre el significado de calor.

El segundo caso límite se muestra en la Figura 1.1c. Poniendo los sistemas en contacto directo, pasado un tiempo ambas presiones alcanzan el mismo valor. Concluimos que los sistemas tienen la misma temperatura,  $T_1 = T_2$  y decimos que están en equilibrio térmico. Diremos que estas paredes son **diatérmicas**. Dos sistemas en contacto, separados por paredes diatérmicas alcanzan el equilibrio térmico debido a que las paredes diatérmicas conducen el calor. El café caliente en una copa de cobre es un ejemplo de sistema rodeado por paredes diatérmicas. Debido a que las paredes son diatérmicas, el café alcanzará rápidamente la temperatura ambiente

La **ley cero de la Termodinámica** generaliza el experimento ilustrado en la Figura 1.1 y afirma la existencia de una temperatura objetiva que se puede usar para definir la condición de equilibrio térmico. El enunciado formal de esta ley es el siguiente:

Dos sistemas que están, por separado, en equilibrio térmico con un tercer sistema están, también, en equilibrio térmico entre sí.

Hay cuatro leyes de la Termodinámica, que son todas generalizaciones de la experiencia, más que teoremas matemáticos. Se han comprobado rigurosamente a lo largo de más de un siglo de experimentación y no se han encontrado violaciones de esas leyes. La desafortunadamente denominación de ley “cero” se debe al hecho de que se formuló después de la primera ley de la Termodinámica, pero, lógicamente, la precede. La ley cero nos dice que podemos determinar si dos sistemas están en equilibrio térmico sin ponerlos en contacto. Imagine que el tercer sistema es un termómetro, que se define más precisamente en la sección siguiente. El tercer sistema se puede usar para comparar la temperatura de los otros dos sistemas; si tienen la misma temperatura, estarán en equilibrio térmico si se ponen en contacto.

### 1.3 Termometría

La discusión del equilibrio térmico requiere, solamente, que exista un dispositivo, llamado **termómetro**, que puede medir el calor o frío relativos. Sin embargo, el trabajo científico requiere una escala cuantitativa. Para cualquier termómetro útil, la temperatura empírica,  $t$ , debe ser un valor único, continuo y una función monótona de alguna propiedad del sistema termométrico, designada por  $x$ . Ejemplos de propiedades termométricas son el volumen de un líquido, la resistencia eléctrica de un metal o semiconductor y la fuerza electromotriz generada en la unión de dos metales diferentes. El caso más simple que podemos imaginar es aquel en que la temperatura empírica,  $t$ , está relacionada linealmente con el valor de la propiedad termométrica,  $x$ :

$$t(x) = a + bx \quad (1.3)$$

La Ecuación (1.3) define una **escala de temperatura** en términos de una propiedad termométrica específica, fijadas las constantes  $a$  y  $b$ . La constante  $a$  determina el cero de la escala de temperatura, ya que  $t(0) = a$ , y la constante  $b$  determina el tamaño de la unidad de temperatura, denominada grado.

Uno de los primeros termómetros prácticos fue el de mercurio en vidrio. Utiliza la propiedad de que el volumen de mercurio aumenta monótonamente en el intervalo de temperatura del estado líquido (entre  $-38.8^\circ\text{C}$  y  $356.7^\circ\text{C}$ ). En 1745 Carolus Linnaeus proporcionó una escala asignando arbitrariamente los valores 0 y 100 a los puntos de congelación y ebullición del agua, respectivamente. Este intervalo se dividió en 100 grados iguales, que con

el mismo tamaño también se usan fuera de dicho intervalo. Debido a que hay 100 grados entre los dos puntos de calibración, se denominó **escala centígrada**.

En la actualidad la escala centígrada se ha visto reemplazada por la **escala Celsius** que está más extendida. La escala Celsius (denotada en unidades de  $^{\circ}\text{C}$ ) es similar a la escala centígrada. Sin embargo, en lugar de estar determinada por dos puntos fijos, la escala Celsius lo está por un punto de referencia fijo en que el hielo, agua líquida y agua gaseosa están en equilibrio. Este punto se denomina punto triple (Véase Sección 8.2) y se le asigna el valor  $0.01^{\circ}\text{C}$ . En la escala Celsius el punto de ebullición del agua a la presión de 1 atmósfera es  $99.975^{\circ}\text{C}$ . El tamaño del grado es el mismo que en la escala centígrada.

Pese a que la escala Celsius es hoy la más empleada del mundo, los valores numéricos para esta escala de temperatura son completamente arbitrarios. Sería preferible tener una escala de temperatura derivada directamente de principios físicos. Existe tal escala, y se denomina **escala de temperatura termodinámica** o **escala de temperatura absoluta**. Para tal escala, la temperatura es independiente de la sustancia usada en el termómetro y la constante  $a$  en la Ecuación (1.3) es cero. El **termómetro de gas** es un termómetro práctico con el que se puede medir la temperatura absoluta. La propiedad termométrica es la dependencia de la temperatura con  $P$  para un gas diluido a  $V$  constante. El termómetro de gas proporciona el estándar internacional para la termometría a muy bajas temperaturas. A temperaturas intermedias el estándar es una resistencia eléctrica de un hilo de platino y a temperaturas muy altas, la energía irradiada por la plata incandescente.

¿Cómo se usa el termómetro de gas para medir la temperatura termodinámica? Las medidas que hizo Robert Boyle en el siglo XIX demostraron que la presión ejercida por una cantidad fija de gas a  $V$  constante varía linealmente con la temperatura de la escala centígrada como se muestra en la Figura 1.2. En la época de los experimentos de Boyle, no se alcanzaban temperaturas por debajo de  $-30^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo, los datos de  $P$  frente a  $T$  se pueden extrapolar al límite del valor de  $T$  para el que  $P \rightarrow 0$ . Las líneas rectas obtenidas para diferentes valores de  $V$  se cortan en un punto del eje  $T$ , situado próximo a  $-273^{\circ}\text{C}$ .

Los datos muestran que a  $V$  constante, la presión  $P$  varía con la temperatura como

$$P = c + dt \quad (1.4)$$

donde  $t$  es la temperatura en la escala Celsius, y  $c$  y  $d$  son constantes experimentales.

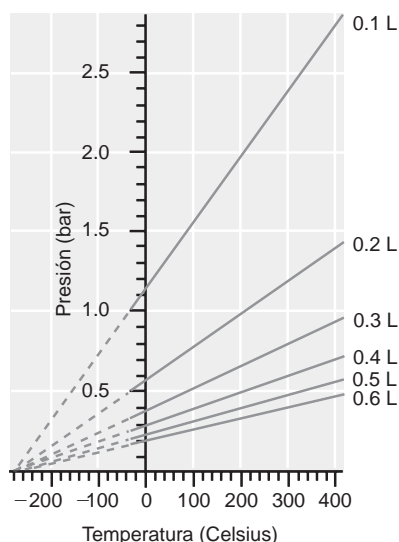
La Figura 1.2 muestra que todas las líneas se cortan en un punto, incluso para gases diferentes. Esto sugiere un punto de referencia único para la temperatura, en lugar de los dos puntos de referencia usados para construir la escala centígrada. El valor cero se da a la temperatura a la que  $P \rightarrow 0$ . Sin embargo, esto no es suficiente para definir la escala de temperatura, debido a que el tamaño del grado no está definido. Por convenio, el tamaño del grado de la escala de temperatura absoluta se hace igual al de la escala Celsius, ya que la escala Celsius estaba muy extendida cuando se formuló la escala de la temperatura absoluta. Con estas dos elecciones, las escalas absoluta y Celsius están relacionadas mediante la Ecuación (1.5). La escala empleada por el termómetro de gas ideal es la escala de temperatura absoluta usada en Termodinámica. La unidad de temperatura en esta escala se llama **kelvin**, abreviada K (sin el signo de grado):

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15 \quad (1.5)$$

Usando como referencia el punto triple del agua la temperatura absoluta  $T(\text{K})$ , medida por un termómetro de gas ideal viene dada por

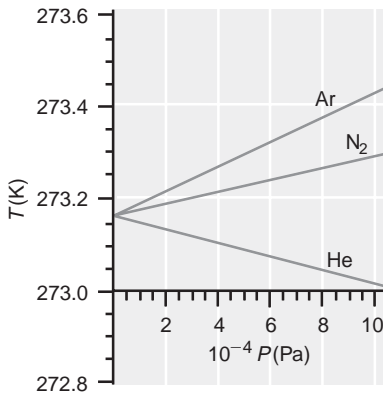
$$T(\text{K}) = 273.16 \frac{P}{P_{tp}} \quad (1.6)$$

donde  $P_{tp}$  es la presión correspondiente al punto triple del agua. En esta escala, el volumen de un gas ideal es directamente proporcional a su temperatura; si la temperatura se reduce a la mitad del valor inicial,  $V$  se reduce también a la mitad de su valor inicial. En la práctica, se deben tener en cuenta las desviaciones de la ley del gas ideal de los gases reales,



**FIGURA 1.2**

Se muestra la presión ejercida por  $5.00 \times 10^{-3}$  moles de un gas diluido en función de la temperatura medida en la escala Celsius para diferentes volúmenes fijos. La porción punteada indica que los datos se extrapolan a temperaturas más bajas que las que pudo alcanzar experimentalmente Boyle.



**FIGURA 1.3**  
La temperatura medida en un termómetro de gas definida por la Ecuación (1.6) es independiente del gas usado solamente en el límite  $P \rightarrow 0$ .

cuando se use en los termómetros de gas. Los datos obtenidos con un termómetro de gas usando He, Ar y  $N_2$  para una temperatura muy próxima a  $T_{tp}$ , exhiben el comportamiento de la Figura 1.3. Vemos que la temperatura sólo llega a ser independiente de  $P$  y del gas usado en el termómetro si los datos se extrapolan a presión cero. Es en este límite que el termómetro de gas proporciona una medida de la temperatura termodinámica. Como  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ , solamente se obtienen valores de  $T$  independientes del gas, por debajo de  $P = 0.01 \text{ bar}$ . En la Figura 1.4 se muestra la temperatura absoluta en una escala logarítmica junto a los fenómenos físicos asociados.

## 1.4 Ecuaciones de estado y ley del gas ideal

Los modelos macroscópicos en los que se describe el sistema mediante una serie de variables están basados en la experiencia. Es particularmente útil formular una **ecuación de estado**, que relacione las variables de estado. Usando la escala de temperatura absoluta es posible obtener a partir de la experiencia una ecuación de estado para un gas ideal. Si se mide la presión del He en función del volumen, para diferentes temperaturas, se obtiene una serie de hipérbolas que no se intersectan como las que se muestran en la Figura 1.5. Estas curvas se pueden ajustar a la forma funcional

$$PV = \alpha T \tag{1.7}$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta definida en la Ecuación (1.6), teniendo que determinar  $\alpha$  que es directamente proporcional a la masa del gas empleado. Es útil separar esta dependencia escribiendo  $\alpha = nR$ , donde  $n$  es el número de moles del gas y  $R$  es una constante que es independiente del tamaño del sistema. El resultado es la ecuación de estado del gas ideal

$$PV = NkT = nRT \tag{1.8}$$

donde las constantes de proporcionalidad  $k$  y  $R$  se denominan **constante de Boltzmann** y **constante del gas ideal**, respectivamente;  $N$  es el número de moléculas y  $n$  es el número de moles de gas. La ecuación de estado dada por la Ecuación (1.8) se conoce como **ley del gas ideal**. Como las cuatro variables están relacionadas a través de la ecuación de estado, tres cualesquiera de esas variables son suficientes para describir completamente el gas ideal. Nótese que es el número total de moles —no el número de moles de un componente del gas, individualmente en una mezcla de gases— el que interviene en la ley del gas ideal.

De esas cuatro variables  $P$  y  $T$  son independientes de la cantidad de gas, mientras que  $V$  y  $n$  son proporcionales a la cantidad de gas. Una variable que es independiente del tamaño del sistema (por ejemplo,  $P$  y  $T$ ) se denomina **variable intensiva**, y una que es proporcional al tamaño del sistema (por ejemplo,  $V$ ) se denomina **variable extensiva**. La Ecuación (1.8) se puede escribir exclusivamente en términos de las variables intensivas:

$$P = \rho RT \tag{1.8a}$$

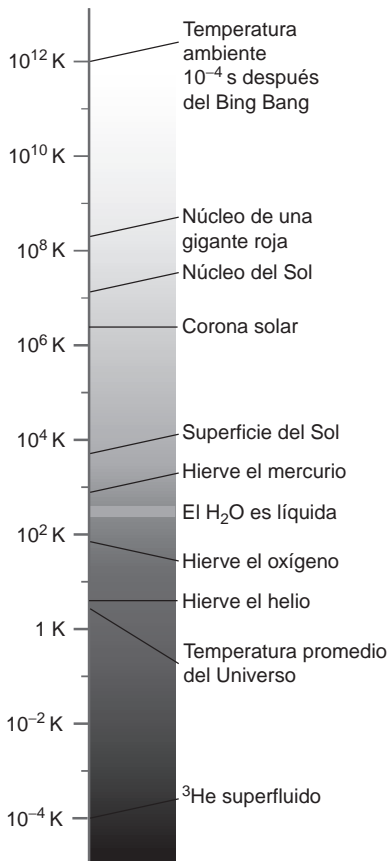
Para un número fijo de moles, la ecuación del gas ideal solamente tiene dos variables intensivas independientes: cualesquiera dos de  $P$ ,  $T$  y  $\rho$ .

Para una mezcla de gases ideales

$$PV = \sum_i n_i RT \tag{1.9}$$

y como las moléculas de gas no interactúan entre sí, la Ecuación (1.9) se puede poner en la forma

$$P = \sum_i \frac{n_i RT}{V} = \sum_i P_i = P_1 + P_2 + P_3 + \dots \tag{1.10}$$



**FIGURA 1.4**  
Se muestra la temperatura absoluta sobre una escala logarítmica, con la temperatura de una serie de fenómenos físicos.

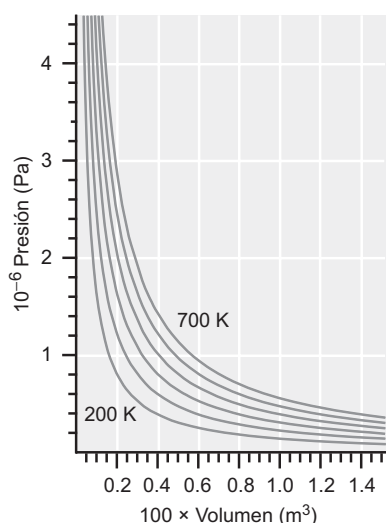


FIGURA 1.5

Ilustración de la relación entre la presión y el volumen de 0.010 moles de He para valores fijos de la temperatura, que difieren en 100 K.

En la Ecuación (1.10),  $P_i$  es la **presión parcial** de cada gas. Esta ecuación establece que cada gas ideal ejerce una presión que es independiente de los demás gases de la mezcla. Tenemos

$$\frac{P_i}{P} = \frac{\frac{n_i RT}{V}}{\sum_i \frac{n_i RT}{V}} = \frac{\frac{n_i RT}{V}}{\frac{n RT}{V}} = \frac{n_i}{n} = x_i \quad (1.11)$$

que relaciona la presión parcial de un componente de una mezcla,  $P_i$ , con la **fracción molar**,  $x_i = n_i/n$ , y la presión total,  $P$ .

En el sistema de unidades SI, la presión se mide en las unidades Pascal (Pa), siendo  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$ . El volumen se mide en metros cúbicos y la temperatura en kelvin. Sin embargo, frecuentemente se usan otras unidades de presión, que están relacionadas con el Pascal, como se indica en la Tabla 1.1. En esta tabla, los números que no son exactos se dan con cinco cifras significativas. La otra unidad de volumen comúnmente usada es el litro (L), siendo  $1 \text{ m}^3 = 10^3 \text{ L}$  y  $1 \text{ L} = 1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3$ .

En el sistema SI, la constante  $R$  que aparece en la ley del gas ideal tiene el valor de  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , siendo el joule (J) la unidad de energía en el sistema SI. Para simplificar los cálculos para otras unidades de presión y volumen, en la Tabla 1.2 se dan valores de la constante  $R$  para diferentes combinaciones.

#### PROBLEMA EJEMPLO 1.1

Al partir de viaje a las montañas, infle los neumáticos de su automóvil a la presión recomendada de  $3.21 \times 10^5 \text{ Pa}$  para un día en que la temperatura es de  $-5.00^\circ\text{C}$ . Conduzca hacia la playa, donde la temperatura es de  $28.0^\circ\text{C}$ . Suponga que el volumen del neumático ha aumentado un 3%. ¿Cuál es la presión final de los neumáticos? El fabricante del neumático indica que no se supere la presión recomendada en más de un 10%. ¿Ha excedido este límite?

#### Solución

Como el número de moles es constante,

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f}; \quad P_f = \frac{P_i V_i T_f}{V_f T_i};$$

$$P_f = \frac{P_i V_i T_f}{V_f T_i} = 3.21 \times 10^5 \text{ Pa} \times \frac{V_i}{1.03 V_i} \times \frac{(273.15 + 28.0)}{(273.15 - 5.00)} = 3.50 \times 10^5 \text{ Pa}$$

Esta presión está dentro del 10% de la presión recomendada.

TABLA 1.1

### Unidades de presión y factores de conversión

Unidad de presión	Símbolo	Valor numérico
Pascal	Pa	$1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m s}^{-2}$
Atmósfera	atm	$1 \text{ atm} = 101,325 \text{ Pa}$ (exactamente)
Bar	bar	$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Torr o milímetros de Hg	Torr1	$\text{Torr} = 101,325/760 = 133.32 \text{ Pa}$
Libras por pulgada cuadrada	psi	$1 \text{ psi} = 6,894.8 \text{ Pa}$

TABLA 1.2

### La constante del gas ideal, $R$ , en diferentes unidades

$$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.314 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

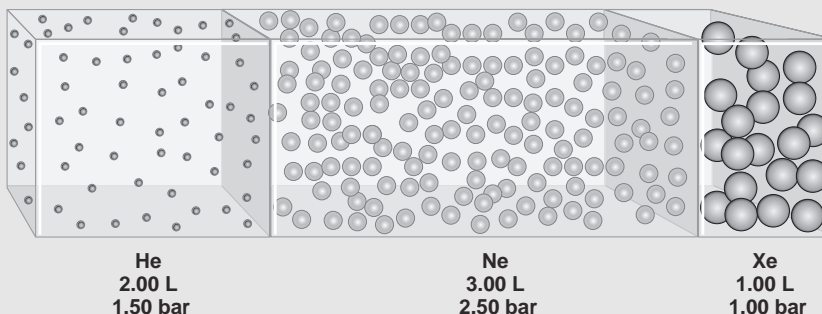
$$R = 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.206 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$R = 62.36 \text{ L Torr K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

### PROBLEMA EJEMPLO 1.2

Considere el sistema compuesto mostrado en la siguiente figura que se mantiene a 298 K. Suponiendo el comportamiento del gas ideal, calcular la presión total y la presión parcial de cada componente si se quitan las barreras que separan los compartimentos. Suponga despreciable el volumen de las barreras.



### Solución

El número de moles de He, Ne y Xe vienen dados por

$$n_{\text{He}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.50 \text{ bar} \times 2.00 \text{ L}}{8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.121 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ne}} = \frac{PV}{RT} = \frac{2.50 \text{ bar} \times 3.00 \text{ L}}{8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.303 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Xe}} = \frac{PV}{RT} = \frac{1.00 \text{ bar} \times 1.00 \text{ L}}{8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.0403 \text{ mol}$$

$$n = n_{\text{He}} + n_{\text{Ne}} + n_{\text{Xe}} = 0.464$$

Las fracciones molares son

$$x_{\text{He}} = \frac{n_{\text{He}}}{n} = \frac{0.121}{0.464} = 0.261$$

$$x_{\text{Ne}} = \frac{n_{\text{Ne}}}{n} = \frac{0.303}{0.464} = 0.653$$

$$x_{\text{Xe}} = \frac{n_{\text{Xe}}}{n} = \frac{0.0403}{0.464} = 0.0860$$

La presión total viene dada por

$$P = \frac{(n_{\text{He}} + n_{\text{Ne}} + n_{\text{Xe}})RT}{V} = \frac{0.464 \text{ mol} \times 8.3145 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{6.00 \text{ L}} = 1.92 \text{ bar}$$

Las presiones parciales son entonces

$$P_{\text{He}} = x_{\text{He}}P = 0.261 \times 1.92 \text{ bar} = 0.501 \text{ bar}$$

$$P_{\text{Ne}} = x_{\text{Ne}}P = 0.653 \times 1.92 \text{ bar} = 1.25 \text{ bar}$$

$$P_{\text{Xe}} = x_{\text{Xe}}P = 0.0860 \times 1.92 \text{ bar} = 0.165 \text{ bar}$$

## 1.5 Una breve introducción a los gases reales

La ley del gas ideal proporciona un primer indicio de la utilidad de describir un sistema en términos de parámetros macroscópicos. Sin embargo, también resaltaremos los inconvenientes de no tener en cuenta la naturaleza microscópica del sistema. Por ejemplo, la ley del gas ideal sólo vale para gases a bajas densidades. Los experimentos demuestran que la Ecuación (1.8) es precisa para valores bajos de presión y altos de temperatura, tanto para el He como para el  $\text{NH}_3$ . ¿Por qué ocurre esto? Los gases reales se discutirán en detalle en el Capítulo 7. Sin embargo, como necesitamos tener en cuenta el comportamiento del gas no ideal en los Capítulos 1 al 6, introducimos en esta Sección una ecuación de estado que es válida a densidades elevadas.

Un gas ideal se caracteriza mediante dos suposiciones: los átomos o moléculas de un gas ideal no interactúan entre sí, y los átomos o moléculas se pueden tratar como masas puntuales. Estas suposiciones tienen un rango de validez limitada, que podemos discutir usando la función energía potencial típica de un gas real, como se muestra en la Figura 1.6. Esta figura muestra la energía potencial de interacción de dos moléculas de gas en función de la distancia entre ellas. El potencial intermolecular se puede dividir en regiones en las que la energía potencial es esencialmente nula ( $r > r_{\text{transición}}$ ), negativa (interacción atractiva) ( $r_{\text{transición}} > r > r_{V=0}$ ), y positiva (interacción repulsiva) ( $r < r_{V=0}$ ). La distancia  $r_{\text{transición}}$  no está definida unívocamente y depende de la energía de la molécula. Puede estimarse a partir de la relación  $|V(r_{\text{transición}})| \approx kT$ .

Cuando la densidad aumenta desde valores muy bajos, las moléculas se aproximan entre sí hasta situarse a unos pocos diámetros moleculares y experimentan una fuerza de van der Waals atractiva de largo alcance, debido a los momentos dipolares moleculares fluctuantes en el tiempo. Esta fuerza de interacción atractiva es proporcional a la polarizabilidad de la carga electrónica de la molécula y es, por tanto, dependiente de la sustancia. En la región atractiva,  $P$  es menor que la calculada usando la ley del gas ideal, debido a que la interacción atractiva acerca los átomos o moléculas a distancias menores que si no interactuaran. A densidades suficientemente bajas, los átomos o moléculas experimentan una interacción repulsiva de corto alcance debida al solapamiento de las distribuciones de la carga electrónica. A causa de esta interacción,  $P$  es mayor que la calculada usando la ley del gas ideal. Vemos que para un gas real,  $P$  puede ser mayor o menor que el valor del gas ideal. Nótese que el potencial llega a ser repulsivo para un valor de  $r$  mayor que cero. Como consecuencia, el volumen de un gas que esté muy por encima de su temperatura de ebullición, se aproxima a un valor límite finito conforme  $P$  aumenta. En contraste, la ley del gas ideal predice que  $V \rightarrow 0$  cuando  $P \rightarrow \infty$ .

Dada la función energía potencial descrita en la Figura 1.6, ¿bajo qué condiciones es válida la ecuación del gas ideal? Un gas real se comporta idealmente sólo a bajas densidades para las que  $r > r_{\text{transición}}$ , y el valor de  $r_{\text{transición}}$  es dependiente de la sustancia. Los gases reales se discutirán con mayor detalle en el Capítulo 7. Sin embargo, en este punto introducimos una ecuación de estado del gas real, ya que se usará en los siguientes capítulos. La **ecuación de estado de van der Waals** incorpora ambos, el tamaño finito de las moléculas y el potencial atractivo. Tiene la forma

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad (1.12)$$

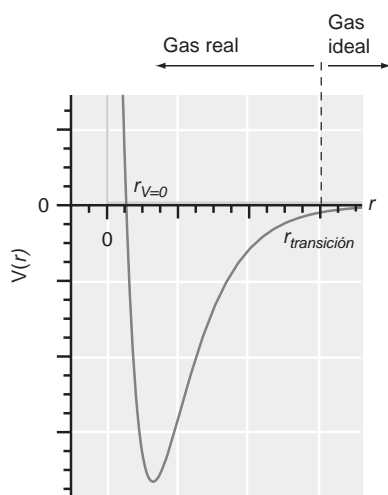


FIGURA 1.6

Se muestra la energía potencial para la interacción de dos moléculas o átomos en función de su separación,  $r$ . La curva oscura muestra la función de energía potencial para un gas ideal. La línea clara punteada indica un valor aproximado  $r$ , por debajo del cual se debe usar una ecuación de estado más exacta que la del gas ideal.  $V(r) = 0$  a  $r = r_{V=0}$  y conforme  $r \rightarrow \infty$ .

Esta ecuación de estado tiene dos parámetros que dependen de la sustancia y deben determinarse experimentalmente. Los parámetros  $b$  y  $a$  incluyen el tamaño finito de las moléculas y la fuerza de la interacción atractiva, respectivamente. (Los valores de  $a$  y  $b$  se relacionan en la Tabla 7.4 para unos gases seleccionados.) La ecuación de van der Waals es más precisa para calcular la relación entre  $P$ ,  $V$  y  $T$  que la ley del gas ideal, debido a que  $a$  y  $b$  se han optimizado usando resultados experimentales. Sin embargo, hay otras ecuaciones de estado más precisas y válidas en un rango mayor que la ecuación de van der Waals. Tales ecuaciones de estado incluyen hasta 16 parámetros, dependientes de la sustancia, ajustables.

**PROBLEMA EJEMPLO 1.3**

Los parámetros de van der Waals se tabulan, generalmente, en uno de estos dos conjuntos de unidades:

$$a: \text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ o bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

$$b: \text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ o dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Determine el factor de conversión para convertir un sistema de unidades en otro. Nótese que  $1 \text{ dm}^3 = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ L}$ .

**Solución**

$$\text{Pa m}^6 \text{ mol}^{-2} \times \frac{\text{bar}}{10^5 \text{ Pa}} \times \frac{10^6 \text{ dm}^6}{\text{m}^6} = 10 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}$$

$$\text{m}^3 \text{ mol}^{-1} \times \frac{10^3 \text{ dm}^3}{\text{m}^3} = 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

En el Problema ejemplo 1.4, se compara el volumen molar para el  $\text{N}_2$  calculado a baja y alta presión, usando las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals.

**PROBLEMA EJEMPLO 1.4**

- Calcular la presión ejercida por  $\text{N}_2$  a 300 K para volúmenes molares de 250 y 0.100 L usando las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals. Los valores de los parámetros  $a$  y  $b$  para  $\text{N}_2$  son  $1.370 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  y  $0.0387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente.
- Comparar los resultados de los cálculos a las dos presiones. Si la presión  $P$  calculada usando la ecuación de van der Waals es mayor que la calculada con la ley del gas ideal, podemos concluir que la interacción repulsiva de las moléculas de  $\text{N}_2$  superan la interacción atractiva para el valor dado de la densidad. Un enunciado similar se puede hacer para la interacción atractiva. ¿Es mayor la interacción atractiva o la repulsiva para el  $\text{N}_2$  a 300 K y  $V_m = 0.100 \text{ L}$ ?

**Solución**

- Las presiones calculadas a partir de la ecuación de estado del gas ideal son

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{250 \text{ L}} = 9.98 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{0.100 \text{ L}} = 249 \text{ bar}$$

Las presiones calculadas a partir de la ecuación de estado de van der Waals son

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$= \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{250 \text{ L} - 1 \text{ mol} \times 0.0387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} - \frac{(1 \text{ mol})^2 \times 1.370 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}}{(250 \text{ L})^2}$$

$$= 9.98 \times 10^{-2} \text{ bar}$$

$$P = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{0.1 \text{ L} - 1 \text{ mol} \times 0.0387 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}} - \frac{(1 \text{ mol})^2 \times 1.370 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}}{(0.1 \text{ L})^2}$$

$$= 270 \text{ bar}$$

- Nótese que el resultado es idéntico al de la ley del gas ideal para  $V_m = 250 \text{ L}$ , y el obtenido para  $V_m = 0.100 \text{ L}$  se desvía del resultado de la ley del gas ideal. Como  $P^{\text{real}} > P^{\text{ideal}}$ , concluimos que la interacción repulsiva es más importante que la interacción atractiva para estos valores específicos de volumen molar y temperatura.



## Vocabulario

adiabática	escala kelvin	sistema
constante de Boltzmann	escala macroscópica	sistema abierto
constante del gas ideal	escala microscópica	sistema aislado
diatérmica	fracción molar	sistema cerrado
ecuación de estado	límite	temperatura
ecuación de estado de van der Waals	ley cero de la termodinámica	termómetro
equilibrio	ley del gas ideal	Termodinámica Estadística
equilibrio térmico	medio circundante	termómetro de gas
equilibrio termodinámico	pared	variable extensiva
escala Celsius	pared impermeable	variable intensiva
escala centígrada	pared móvil	variables del sistema
escala de temperatura	pared permeable	variables macroscópicas
escala de temperatura absoluta	pared rígida	
escala de temperatura termodinámica	presión parcial	

## Cuestiones sobre conceptos

**C1.1** La posición de los límites entre el sistema y el medio circundante es una elección que debe hacer el termodinámico. Considere un recipiente con agua hirviendo en una habitación hermética. Si el límite se establece justamente en la parte de fuera del agua líquida, ¿el sistema es abierto o cerrado? Si el límite se establece justamente dentro de las paredes de la habitación, ¿el sistema es abierto o cerrado?

**C1.2** Las paredes reales nunca son totalmente adiabáticas. Ordene las siguientes paredes en orden creciente de diatermicidad: hormigón de 1 cm de espesor, vacío de 1 cm de espesor, cobre de 1 cm de espesor, corcho de 1 cm de espesor.

**C1.3** ¿Por qué la posibilidad de intercambio de materia o energía apropiada para la variable de interés es una condición necesaria para el equilibrio entre dos sistemas?

**C1.4** A temperaturas suficientemente elevadas, la ecuación de van der Waals tiene la forma  $P \approx RT/(V_m - b)$ . Nótese que la parte atractiva del potencial no tiene influencia en esta expresión. Justifique este comportamiento usando el diagrama de energía potencial de la Figura 1.6.

**C1.5** El parámetro  $a$  en la ecuación de van der Waals es mayor para el  $H_2O$  que para el He. ¿Qué dice esto de la forma de la función potencial de la Figura 1.6 para los dos gases?

## Problemas

**P1.1** Un matraz sellado con una capacidad de  $1.00 \text{ dm}^3$  contiene  $5.00 \text{ g}$  de etano. El matraz es tan débil que reventará si la presión supera  $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ . ¿A qué temperatura la presión del gas excederá la correspondiente a la temperatura de explosión?

**P1.2** Considere una mezcla de gas en un matraz de  $2.00 \text{ dm}^3$  a  $27.0^\circ\text{C}$ . Para cada una de las mezclas siguientes, calcule la presión parcial de cada gas, la presión total y la composición de la mezcla en porcentaje molar:

- $1.00 \text{ g } H_2$  y  $1.00 \text{ g } O_2$
- $1.00 \text{ g } N_2$  y  $1.00 \text{ g } O_2$
- $1.00 \text{ g } CH_4$  y  $1.00 \text{ g } NH_3$

**P1.3** Suponga que se mide el producto  $PV$  de 1 mol de un gas diluido y se encuentra que  $PV = 22.98 \text{ L atm}$  a  $0^\circ\text{C}$  y

$31.18 \text{ L atm}$  a  $100^\circ\text{C}$ . Suponga que es válida la ley del gas ideal con  $T = t(^{\circ}\text{C}) + a$ , y que el valor de  $R$  no se conoce. Determine  $R$  y  $a$  a partir de las medidas suministradas.

**P1.4** Un cilindro de gas comprimido contiene  $1.50 \times 10^3 \text{ g}$  de  $N_2$  gas a una presión de  $2.00 \times 10^7 \text{ Pa}$  y una temperatura de  $17.1^\circ\text{C}$ . ¿Qué volumen de gas se ha liberado a la atmósfera si la presión final en el cilindro es de  $1.80 \times 10^5 \text{ Pa}$ ? Suponga comportamiento ideal y que la temperatura permanece inalterada.

**P1.5** Un globo lleno con  $10.50 \text{ L}$  de Ar a  $18.0^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$  asciende en la atmósfera a una altura en que la presión es de  $248 \text{ Torr}$  y la temperatura es de  $-30.5^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es el volumen final del globo?

**P1.6** Considere una muestra de  $20.0 \text{ L}$  de aire húmedo a  $60^\circ\text{C}$  y  $1 \text{ atm}$  en la que la presión parcial del vapor de agua es

0.120 atm. Suponga que el aire seco tiene una composición de 78.0% molar de  $N_2$ , 21.0% molar de  $O_2$  y un 1.00% molar de Ar.

- ¿Cuáles son los porcentajes molares de cada uno de los gases presentes en la muestra?
- El porcentaje de humedad relativa se define como  $\%RH = P_{H_2O}/P_{H_2O}^*$  donde  $P_{H_2O}$  es la presión parcial del agua en la muestra y  $P_{H_2O}^* = 0.197$  atm es la presión del vapor del agua en equilibrio a  $60^\circ C$ . El gas se comprime a  $60^\circ C$  hasta que la humedad relativa es del 100%. ¿Qué volumen contiene ahora la mezcla?
- ¿Qué fracción del agua se condensará, si la presión total de la mezcla aumenta isotérmicamente hasta 200 atm?

**P1.7** Una mezcla de  $2.50 \times 10^{-3}$  g de  $O_2$ ,  $3.51 \times 10^{-3}$  moles de  $N_2$  y  $4.67 \times 10^{20}$  moléculas de CO se ponen en un recipiente de 3.50 L a  $5.20^\circ C$ .

- Calcule la presión total del recipiente.
- Calcule las fracciones molares y las presiones parciales de cada gas.

**P1.8** El  $N_2$  líquido tiene una densidad de  $875.4 \text{ kg m}^{-3}$  en su punto de ebullición normal. ¿Qué volumen tendrá un globo a  $18.5^\circ C$  y a una presión de 1.00 atm si se inyectan  $2.00 \times 10^{-3}$  L de  $N_2$  líquido?

**P1.9** Un recipiente rígido de volumen  $0.500 \text{ m}^3$  conteniendo  $H_2$  a  $20.5^\circ C$  y a una presión de  $611 \times 10^3$  Pa se conecta a un segundo recipiente rígido de volumen  $0.750 \text{ m}^3$  conteniendo Ar a  $31.2^\circ C$  a una presión de  $433 \times 10^3$  Pa. Se abre una válvula que los separa y ambos se enfrían a una temperatura de  $14.5^\circ C$ . ¿Cuál es la presión final en los recipientes?

**P1.10** Se sitúa una muestra de propano ( $C_3H_8$ ) en un recipiente cerrado con una cantidad de  $O_2$  que es 3.00 veces la cantidad precisa para oxidar totalmente el propano a  $CO_2$  y  $H_2O$  a temperatura constante. Calcule la fracción molar de cada componente en la mezcla resultante, después de la oxidación, suponiendo que el  $H_2O$  está presente como gas.

**P1.11** Una bombilla de vidrio de volumen 0.136 L contiene 0.7031 g de gas a 759.0 Torr y  $99.5^\circ C$ . ¿Cuál es la masa molar del gas?

**P1.12** La presión total de una mezcla de oxígeno e hidrógeno es 1.00 atm. La mezcla se inflama y se elimina el agua. El gas remanente es hidrógeno puro y ejerce una presión de 0.400 atm cuando se mide a los mismos valores de  $T$  y  $V$  que la mezcla original. ¿Cuál era la composición de la mezcla original en porcentaje molar?

**P1.13** Se sabe que una muestra de gas es una mezcla de etano y butano. Una bombilla que tiene  $200.0 \text{ cm}^3$  de capacidad se llena con gas a una presión de  $100.0 \times 10^3$  Pa a  $20.0^\circ C$ . Si el peso del gas en la bombilla es de 0.3846 g, ¿cuál es el porcentaje molar del butano en la mezcla?

**P1.14** Cuando Julio César expiró, su última exhalación tuvo un volumen de  $500 \text{ cm}^3$  y contenía un 1.00% molar de argón. Suponga que  $T = 300 \text{ K}$  y  $P = 1.00$  atm en el lugar de su fallecimiento. Suponga, además, que  $T$  y  $P$  usualmente tienen los mismos valores en cualquier punto de la

atmósfera. Si todas las moléculas de  $CO_2$  exhaladas se distribuyen uniformemente en la atmósfera (que para nuestros cálculos tomamos un espesor de 1.00 km), ¿cuántas inhalaciones de  $500 \text{ cm}^3$  debemos hacer para inhalar una molécula de Ar exhalada en la última expiración de César? Suponga que el radio de la Tierra es  $6.37 \times 10^6$  m.

[Sugerencia: calcule el número de átomos de Ar en la atmósfera para la geometría simplificada de un plano de área igual a la de la superficie de la Tierra y altura igual al espesor de la atmósfera. Véase el Problema 1.15 para la dependencia de la presión barométrica con la altura por encima de la superficie de la Tierra.]

**P1.15** La presión barométrica en la atmósfera de la Tierra disminuye con la altura por encima del nivel del mar en la forma  $P_i = P_i^0 e^{-M_i g z / RT}$  donde  $P_i$  es la presión parcial a la altura  $z$ ,  $P_i^0$  es la presión parcial del componente  $i$  a nivel del mar,  $g$  es la aceleración de la gravedad,  $R$  es la constante de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta. Considere una atmósfera que tiene la composición  $x_{N_2} = 0.600$  y  $x_{CO_2} = 0.400$  y que  $T = 300 \text{ K}$ . cerca del nivel del mar, la presión total es 1.00 bar. Calcule las fracciones molares de los dos componentes a la altura de 50.0 km. ¿Por qué es diferente la composición de su valor a nivel del mar?

**P1.16** Suponga que el aire tiene una masa molar media de  $28.9 \text{ g mol}^{-1}$  y que la atmósfera tiene una temperatura de  $25.0^\circ C$ . Calcule la presión barométrica en Denver, donde  $z = 1,600$  m. Use la información del Problema P1.15.

**P1.17** Calcule la presión ejercida por Ar para un volumen molar de 1.42 L a 300 K usando la ecuación de estado de van der Waals. Los parámetros de van der Waals  $a$  y  $b$ , para el Ar son  $1.355 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2}$  y  $0.0320 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. En esas condiciones ¿es dominante la porción del potencial atractiva o la repulsiva?

**P1.18** Calcule la presión ejercida por el benceno para un volumen molar de 1.42 L a 790 K usando la ecuación de estado de Redlich-Kwong:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{\sqrt{T} V (V + nb)}$$

Los parámetros Redlich-Kwong  $a$  y  $b$  para el benceno son  $452.0 \text{ bar dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ K}^{1/2}$  y  $0.08271 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. En esas condiciones ¿es dominante la porción del potencial atractiva o la repulsiva?

**P1.19** Idee una escala de temperatura, abreviadamente  $G$ , para la que la constante del gas ideal sea  $1.00 \text{ J G}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

**P1.20** Una mezcla de oxígeno e hidrógeno se analiza pasándola sobre óxido de cobre caliente y a través de un tubo de secado. El hidrógeno reduce el CuO, de acuerdo con la reacción  $CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$ , y el oxígeno vuelve a oxidar al cobre formado de acuerdo con  $Cu + 1/2 O_2 \rightarrow CuO$ . A  $25^\circ C$  y 750 Torr,  $100.0 \text{ cm}^3$  de la mezcla rinden  $84.5 \text{ cm}^3$  de oxígeno seco, medido a  $25^\circ C$  y 750 Torr después de pasar sobre CuO y el desecador. ¿Cuál es la composición original de la mezcla?

# Calor, trabajo, energía interna, entalpía y la primera ley de la Termodinámica

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 2.1 La energía interna y la primera ley de la Termodinámica
- 2.2 Trabajo
- 2.3 Calor
- 2.4 Capacidad calorífica
- 2.5 Funciones de estado y funciones de camino
- 2.6 Equilibrio, cambio y reversibilidad
- 2.7 Comparación del trabajo en procesos reversibles e irreversibles
- 2.8 Determinación de  $\Delta U$  e introducción de la entalpía, una nueva función de estado
- 2.9 Cálculo de  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para procesos que implican a gases ideales
- 2.10 Expansión y compresión adiabática reversible de un gas ideal

En este Capítulo, introducimos la energía interna,  $U$ . La primera ley de la Termodinámica relaciona  $\Delta U$  con el calor ( $q$ ) y el trabajo ( $w$ ) que fluye a través de los límites entre el sistema y el medio circundante. Se introducen otros conceptos importantes como la capacidad calorífica, la diferencia entre funciones de estado y de camino y procesos reversibles frente a irreversibles. La entalpía,  $H$ , se introduce como una forma de energía que puede medirse directamente mediante el flujo de calor en un proceso a presión constante. Demostramos cómo se pueden calcular  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $q$  y  $w$  en procesos que implican a gases ideales. ■

## 2.1 La energía interna y la primera ley de la Termodinámica

En esta Sección nos ocupamos del cambio de la energía del sistema y su medio circundante durante procesos termodinámicos tales como la expansión o compresión de un gas. En Termodinámica, nos interesa la energía interna del sistema, en lugar de la energía asociada al sistema relativa a un sistema de referencia particular. Por ejemplo, un contenedor de gas girando tiene una energía cinética relativa a un observador estacionario. Sin embargo, la energía interna del gas se define relativa al sistema de coordenadas fijo en el contenedor. Desde un punto de vista microscópico, la energía interna puede tomar una de las formas siguientes:

- la energía cinética de las moléculas;
- la energía potencial de los constituyentes del sistema; por ejemplo, un cristal formado por moléculas dipolares que experimentan un cambio de energía potencial cuando se aplica un campo eléctrico al sistema;
- la energía interna en forma de vibraciones y rotaciones moleculares, y
- la energía interna almacenada en forma de enlaces químicos que se puede liberar mediante una reacción química.

A la suma de todas estas formas de energía del sistema se le asigna el símbolo  $U$  y se denomina **energía interna**.

La **primera ley de la Termodinámica** se basa en la experiencia de que la energía no se puede crear ni destruir, si se tienen en cuenta tanto el sistema como el medio ambiente.

Esta ley se puede formular en varias formas equivalentes. Nuestra formulación inicial de esta ley se formula en la forma:

La energía interna,  $U$ , de un sistema aislado es constante.

Esta forma de la primera ley parece poco interesante, puesto que sugiere que en un sistema aislado, no ocurre nada. ¿Cómo puede la primera ley decirnos algo acerca de procesos termodinámicos tales como las reacciones químicas? Cuando ocurre un cambio de  $U$  en un sistema en contacto con el medio que le rodea,  $\Delta U_{total}$  viene dado por

$$\Delta U_{total} = \Delta U_{sistema} + \Delta U_{medio} = 0 \quad (2.1)$$

Por tanto, la primera ley se escribe como

$$\Delta U_{sistema} = -\Delta U_{medio} \quad (2.2)$$

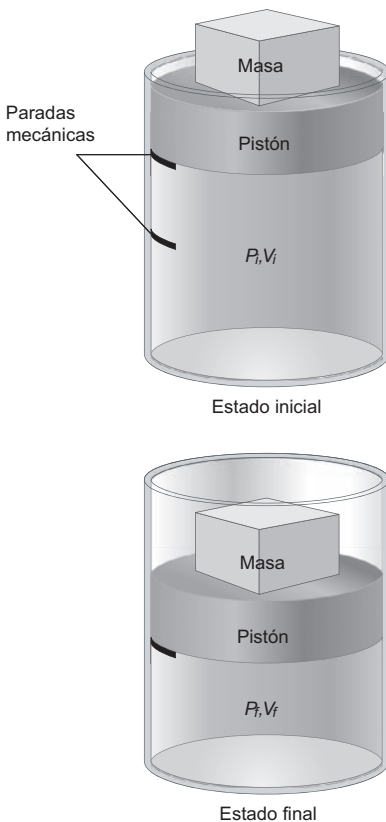
Para cualquier disminución de  $U_{sistema}$ ,  $U_{medio}$  deben aumentar exactamente lo mismo. Por ejemplo, si un gas (el sistema) se enfría, y el medio también es un gas, la temperatura del medio debe crecer.

¿Cómo puede cambiar la energía de un sistema? Hay muchas formas de alterar  $U$ , varias de las cuales se discuten en este Capítulo. La experiencia demuestra que todos los cambios en un sistema cerrado que no implican reacciones químicas o cambios de fase, se pueden clasificar como calor, trabajo o combinación de ambos. Por tanto, la energía interna de tal sistema solamente puede cambiar por el flujo de calor o trabajo a través de los límites entre el sistema y el medio. Por ejemplo,  $U$  para un gas puede crecer calentándolo con una llama o haciendo trabajo de compresión sobre él. Este importante reconocimiento da lugar a la segunda y más útil formulación de la primera ley:

$$\Delta U = q + w \quad (2.3)$$

donde  $q$  y  $w$  designan calor y trabajo, respectivamente. Usamos  $\Delta U$  sin subíndice para indicar el cambio de la energía interna del sistema. ¿Qué significamos con calor y trabajo? En las dos secciones siguientes definiremos estos importantes conceptos y los distinguimos entre sí.

Se usa el símbolo  $\Delta$  para indicar que ocurre un cambio como resultado de un proceso arbitrario. Los procesos más simples son aquellos en que solamente cambia una de las variables  $P$ ,  $V$  o  $T$ . Un proceso a temperatura constante se denomina **isotérmico**, y los términos correspondientes para  $P$  y  $V$  constantes son **isobáricos** e **isocóricos**, respectivamente.



**FIGURA 2.1**  
Se muestra un sistema en el que se está haciendo trabajo de compresión sobre el gas. Las paredes son adiabáticas.

## 2.2 Trabajo

En ésta y las secciones siguientes discutimos las dos vías por las que puede cambiar la energía de un sistema. **Trabajo** en Termodinámica se define como una cantidad de energía que fluye a través de los límites entre el sistema y el medio y que puede usarse para cambiar la altura de una masa en un medio. En la Figura 2.1 se muestra un ejemplo. Definimos el sistema como un gas dentro del cilindro adiabático y el pistón. El medio ambiente es todo aquello no representado en la figura. Cuando el gas se comprime, la altura de la masa en el medio baja y los volúmenes inicial y final se definen por las paradas mecánicas indicadas en la figura.

Consideremos el sistema y el medio, antes y después del proceso mostrado en la Figura 2.1, y notemos que la altura de la masa en el medio ha cambiado. Es este cambio el que distingue calor de trabajo. El trabajo tiene importantes características:

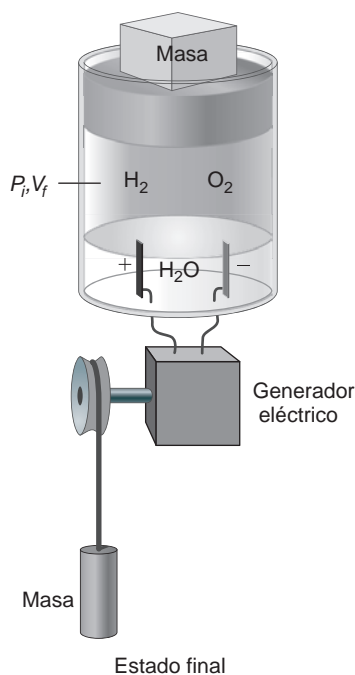
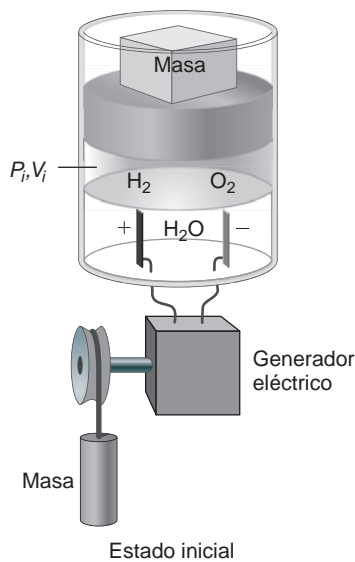


FIGURA 2.2

Se usa la corriente producida por un generador para la electrólisis del agua y, por tanto, efectúa trabajo sobre el sistema, como muestra la bajada de la masa unida al generador. El gas producido en este proceso ejerce un trabajo  $P-V$  sobre el medio, como demuestra la elevación de la masa del pistón.

- El trabajo es transitorio porque sólo aparece durante un cambio de estado del sistema y el medio. Solamente la energía, y no el trabajo, está asociada con los estados inicial y final del sistema.
- El efecto neto del trabajo es cambiar la  $U$  del sistema y el medio, de acuerdo con la primera ley. Si el único cambio del medio es que una masa sube o baja, ha fluido trabajo entre el sistema y el medio.
- La cantidad de trabajo se puede calcular a partir del cambio en la energía potencial de la masa,  $E_{potencial} = mgh$ , donde  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $h$  es el cambio en la altura de esa masa,  $m$ .
- La convención de signo para el trabajo es la siguiente: si disminuye la elevación de la masa en el medio,  $w$  es positiva; si aumenta,  $w$  es negativa. En resumen:  $w > 0$  si  $\Delta U > 0$ . Es habitual decir que si  $w$  es positivo, el medio efectúa trabajo sobre el sistema. Si  $w$  es negativo el sistema efectúa trabajo sobre el medio.

¿Cuánto trabajo se hace en el proceso mostrado en la Figura 2.1? Usando la definición de la Física, se efectúa trabajo cuando un objeto sujeto a una fuerza,  $\mathbf{F}$ , se mueve a través de una distancia,  $d\mathbf{l}$ , de acuerdo con la integral de camino

$$w = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} \quad (2.4)$$

Usando la definición de presión como fuerza por unidad de área, el trabajo efectuado para mover la masa viene dado por

$$w = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{l} = - \iint P_{externo} dA dl = - \int P_{externo} dV \quad (2.5)$$

El signo menos aparece debido a la convención de signos para el trabajo. Nótese que la presión que interviene en esta expresión es la presión externa,  $P_{externa}$ , que no es necesariamente igual a la presión del sistema,  $P$ .

En la Figura 2.2, en la que vemos el contenido del cilindro del sistema, se muestra un ejemplo de otro importante tipo de trabajo, el denominado trabajo eléctrico. La corriente eléctrica fluye a través de una disolución acuosa conductora y el agua sufre la electrólisis para producir  $H_2$  y  $O_2$  gaseosos. La corriente se produce mediante un generador, como el que se usa para alimentar la luz de una bicicleta a través del mecanismo de pedaleo. En este caso, el medio hace un trabajo eléctrico sobre el sistema. Como resultado, algo de agua líquida se transforma en  $H_2$  y  $O_2$ . Según la electrostática, el trabajo efectuado para transportar una carga,  $q$ , a través de una diferencia de potencial,  $\phi$ , es

$$w_{eléctrico} = q\phi \quad (2.6)$$

Para una corriente constante,  $I$ , que fluye durante un tiempo,  $t$ ,  $q = It$ . Por tanto,

$$w_{eléctrico} = I\phi t \quad (2.7)$$

El sistema también trabaja sobre el medio, aumentando el volumen de la fase gas a presión constante. El trabajo total efectuado es

$$w = w_{PV} + w_{eléctrica} = I\phi t - P_{externa} dV = I\phi t - P_{externa} dV = I\phi t - P_i (V_f - V_i) \quad (2.8)$$

Otras formas de trabajo incluyen el trabajo de expansión sobre una superficie, tal como una pompa de jabón, frente a la tensión superficial. La Tabla 2.1 muestra las expresiones para el trabajo para cuatro casos diferentes. Cada uno de esos diferentes tipos de trabajo impone un requerimiento sobre las paredes que separan el sistema del medio. Para poder efectuar los tres primeros tipos de trabajo, los límites deben ser móviles, mientras que para el trabajo eléctrico, deben ser conductores. En el Problema Ejemplo 2.1 se dan varios ejemplos de cálculo de trabajo.

**T A B L A 2.1**  
Tipos de trabajo

Tipos de trabajo	Variables	Ecuación para el trabajo	Unidades Convencionales
Cambio de volumen	Presión ( $P$ ), volumen ( $V$ )	$w = -\int P_{externa} dV$	Pa m <sup>3</sup> = J
Tensión	Tensión ( $\gamma$ ), longitud ( $l$ )	$w = -\int \gamma dl$	N m = J
Expansión superficial	Tensión superficial ( $\gamma$ ), área ( $\sigma$ )	$w = -\iint \gamma d\sigma$	(N m <sup>-1</sup> ) (m <sup>2</sup> ) = J
Eléctrico	Potencial Eléctrico ( $\phi$ ), carga eléctrica ( $q$ )	$w = \int \phi dq$	V C = J

**PROBLEMA EJEMPLO 2.1**

- Calcule el trabajo implicado al expandir 20.0 L de un gas ideal hasta un volumen final de 85.0 L frente a una presión externa constante de 2.50 bar.
- Un globo de agua se expande desde un radio de 1.00 cm a un radio de 3.25 cm. La tensión superficial del agua es 71.99 N m<sup>-1</sup>. ¿Cuánto trabajo se efectúa en el proceso?
- Se hace pasar una corriente de 3.20 A a través de un calentador durante 30.0 s. El potencial eléctrico que atraviesa la resistencia es de 14.5 V. Calcule el trabajo efectuado sobre el calentador.

**Solución**

$$\begin{aligned} \text{a. } w &= -\int P_{externa} dV = -P_{externa} (V_f - V_i) \\ &= -2.50 \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \times (85.0 \text{ L} - 20.0 \text{ L}) \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}} = -16.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

- b. Se incluye un factor 2 en el cálculo que sigue, debido a que el globo tiene una superficie interna y otra externa:

$$\begin{aligned} w &= -\iint \gamma d\sigma = 2\gamma 4\pi(r_f^2 - r_i^2) \\ &= -8\pi \times 71.99 \text{ N m}^{-1} (3.25^2 \text{ cm}^2 - 1.00^2 \text{ cm}^2) \times \frac{10^{-4} \text{ m}^2}{\text{cm}^2} \end{aligned}$$

$$\text{c. } w = \int \phi dq = \phi q = I\phi t = 14.5 \text{ V} \times 3.20 \text{ A} \times 30.0 \text{ s} = 1.39 \text{ kJ}$$

## 2.3 Calor

**Calor**<sup>1</sup> se define en Termodinámica como la cantidad de energía que fluye a través de los límites entre el sistema y el medio, como consecuencia de una diferencia de temperatura

<sup>1</sup> Calor es quizás el término más usado en Termodinámica, afirma Robert Romer [*American Journal of Physics*, 69 (2001), 107–109]. Usualmente, se refiere incorrectamente como si fuera una sustancia, como ocurre en la frase “Cierra la puerta, estás dejando salir el calor”. Un término, igualmente inapropiado es la capacidad calorífica (discutida en la Sección 2.4), debido a que implica que los materiales tienen capacidad de mantener el calor, en lugar de capacidad de almacenar la energía. Usaremos los términos *flujo de calor* o *transferencia de calor*, para enfatizar la naturaleza transitoria del calor. Sin embargo, no debe pensarse en el calor como si fuera un fluido o una sustancia.

entre el sistema y el medio. Al igual que el trabajo, el calor presenta algunas características importantes:

- El calor es transitorio, sólo aparece durante un cambio de estado del sistema y el medio. Sólo la energía, y no el calor, está asociada a los estados inicial y final del sistema y el medio.
- El efecto neto del calor es cambiar la energía interna del sistema y el medio de acuerdo con la primera ley. Si el único cambio en el medio es un cambio de temperatura de un reservorio, el calor ha fluido entre el sistema y el medio. La cantidad de calor que ha fluido es directamente proporcional al cambio de temperatura del reservorio.
- La convención de signo para el calor es la siguiente: si la temperatura del medio disminuye,  $q$  es positivo; si aumenta,  $q$  es negativo. Es habitual decir que si  $q$  es positivo, el calor se retira del medio y se deposita en el sistema. Si  $q$  es negativo, el calor se retira del sistema y se deposita en el medio.



FIGURA 2.3

Se crea un sistema compuesto aislado en el que el medio que rodea al sistema de interés está limitado en toda su extensión. Las paredes que rodean el baño interno de agua son rígidas.

La definición del medio como el resto del universo, que no es sistema es impracticable, porque no es realista buscar a través del universo entero para ver si una masa se ha levantado o bajado y si la temperatura del reservorio ha cambiado. La experiencia muestra que, en general, solamente aquellas partes del universo próximas al sistema interactúan con éste. Se pueden diseñar experimentos para asegurar que éste es el caso, como se muestra en la Figura 2.3. Imagine que tiene interés en una reacción química exotérmica que tiene lugar en un contenedor sellado con paredes diatérmicas. Definimos el sistema como la mezcla de reactante y producto exclusivamente. El matraz que contiene el sistema está inmerso en un baño interno de agua separado de otro baño de agua por un contenedor con paredes rígidas diatérmicas. Durante la reacción, el calor fluye fuera del sistema ( $q < 0$ ), y la temperatura del baño interno de agua aumenta a  $T_f$ . Usando un calentador eléctrico, la temperatura del baño de agua externa aumenta, de forma que en cualquier tiempo,  $T_{interior} = T_{exterior}$ . Debido a esta condición no fluye calor a través de la separación entre los dos baños de agua, y debido a que el contenedor que cierra el baño interno es rígido, no fluye trabajo a través de esta separación. Por tanto,  $\Delta U = q + w = 0 + 0 = 0$  para el sistema compuesto por el baño de agua interno y todo lo que le acompaña. Por tanto, este sistema es un sistema aislado que no interactúa con el resto del universo. Para determinar  $q$  y  $w$  para la mezcla de reactante y producto, necesitamos examinar sólo el sistema compuesto y podemos prescindir del resto del universo.

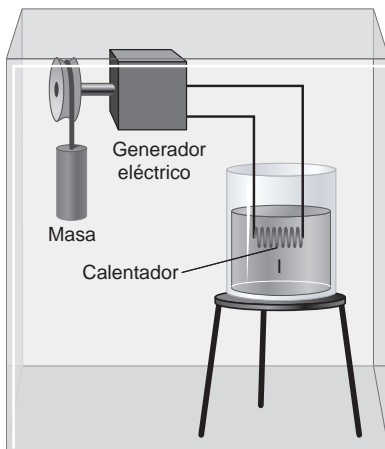
Para enfatizar la distinción entre  $q$  y  $w$ , y la relación entre  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$ , discutimos los dos procesos mostrados en la Figura 2.4. Tienen lugar en un sistema aislado, dividido en dos subsistemas, I y II. En ambos casos, el sistema I consta de un líquido en un vaso y el resto, incluyendo las paredes rígidas adiabáticas es el sistema II. Suponemos que la temperatura del líquido está muy por debajo de su punto de ebullición y su presión de vapor es despreciable. Esto asegura que no se ha vaporizado líquido en el proceso, de forma que el sistema es cerrado. El sistema II se puede entender como el medio que rodea al sistema I y viceversa.

En la Figura 2.4a, se usa un mechero Bunsen alimentado por un recipiente de propano para calentar el líquido (sistema I). El límite entre los sistemas I y II es la superficie que encierra el líquido y el calor puede fluir entre los sistemas I y II a través de dicha pared. Se observa que la temperatura del líquido aumenta durante el proceso. Por Química General, sabemos que la energía interna de un gas monoatómico aumenta linealmente con  $T$ . Este resultado se puede generalizar a sistemas de una sola fase uniforme de composición constante en las que  $U$  es una función monótonamente creciente de  $T$ . Por tanto, como  $\Delta T_I > 0$ ,  $\Delta U_I > 0$ .

Consideremos los cambios en el sistema II. De la primera ley,  $\Delta U_{II} = -\Delta U_I < 0$ . Observe que las masas de propano y oxígeno han decrecido y que las masas de  $H_2O$  y  $CO_2$  han aumentado como consecuencia de la combustión del propano. Ninguno de los pesos del sistema II han disminuido como consecuencia del proceso, y el volumen de ambos sistemas permanece constante. Concluimos que el sistema II no se ha efectuado trabajo sobre el sistema I, esto es,  $w = 0$ . Por tanto, si  $\Delta U_I = q + w > 0$ ,  $q > 0$ . Nótese que la pared que separa



(a)



(b)

**FIGURA 2.4**

Dos sistemas I y II están encerrados en un recinto rígido adiabático. El sistema I consta de un líquido en un vaso, en ambos casos. El sistema II consta del resto del recinto. (a) Proceso en que el líquido se calienta usando una llama. (b) Se calienta usando una resistencia a través de la cual fluye una corriente eléctrica.

los sistemas I y II es diatérmica,  $T_I = T_{II}$  y por tanto  $\Delta T_{II} > 0$ . Si  $\Delta T_{II} > 0$ , ¿por qué es  $\Delta U_{II} < 0$ ? Esta disminución se puede atribuir a la diferencia de energía interna almacenada en los enlaces de los productos de combustión  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  comparada con la de los reactivos  $\text{C}_3\text{H}_8$  y  $\text{O}_2$ . La energía interna  $U$  no es una función monótona de  $T$  para este sistema, debido a los cambios de composición química producidos en el proceso.

Consideremos la Figura 2.4b. En este caso, el límite entre los sistemas I y II está justamente en la pared interna del vaso, pasa por la tapa abierta del vaso y llega hasta la superficie externa del calentador. Nótese que el calentador está enteramente en el sistema II. El calor puede fluir entre los sistemas I y II a través de la superficie límite. Mientras cae la masa en el sistema II, la electricidad fluye a través del calentador. La experiencia es que la temperatura del líquido aumenta (sistema I). De nuevo concluimos que  $\Delta U_I > 0$ . Pero no están claros qué valores tienen  $q$  y  $w$ .

Para resolver este punto, consideremos los cambios en el sistema II de este sistema compuesto. De la primera ley,  $\Delta U_{II} = -\Delta U_I < 0$ . Vemos que la masa ha disminuido en el sistema II. ¿Se puede concluir que se ha efectuado trabajo por el sistema II sobre el sistema I? La disminución de masa en el sistema II muestra que se está efectuando trabajo, pero solamente sobre el calentador, que también está en el sistema II. Esto es así porque el flujo de corriente nunca cruza el límite entre los sistemas. Por tanto,  $w = 0$ , donde  $w$  es el trabajo efectuado sobre el sistema I. Sin embargo,  $\Delta U_I > 0$ , de forma que si  $w = 0$ ,  $q > 0$ . La conclusión es que el aumento de  $U_I$  es debido al flujo de calor del sistema II al sistema I causado por la diferencia entre la temperatura del filamento y el líquido. Nótese que debido a que  $\Delta U_I + \Delta U_{II} = 0$ , se puede calcular el calor que fluye a partir del trabajo eléctrico,  $q = w = I\phi t$ .

¿Por qué  $\Delta U_I < 0$  si  $\Delta T_{II} > 0$ ? El valor de  $U_{II}$  es la suma de la energía interna de todas las partes del sistema II. El valor de  $T_{II}$  aumenta, lo que aumenta la parte térmica de  $U_{II}$ . Sin embargo la energía potencial del sistema II disminuye debido a que la masa disminuye en el proceso. El efecto neto de estos dos cambios opuestos es que  $\Delta U_{II} < 0$ .

Estos ejemplos muestran que la distinción entre calor y trabajo debe hacerse cuidadosamente, con un conocimiento claro de la posición y naturaleza de los límites entre el sistema y el medio que lo rodea.

**PROBLEMA EJEMPLO 2.2**

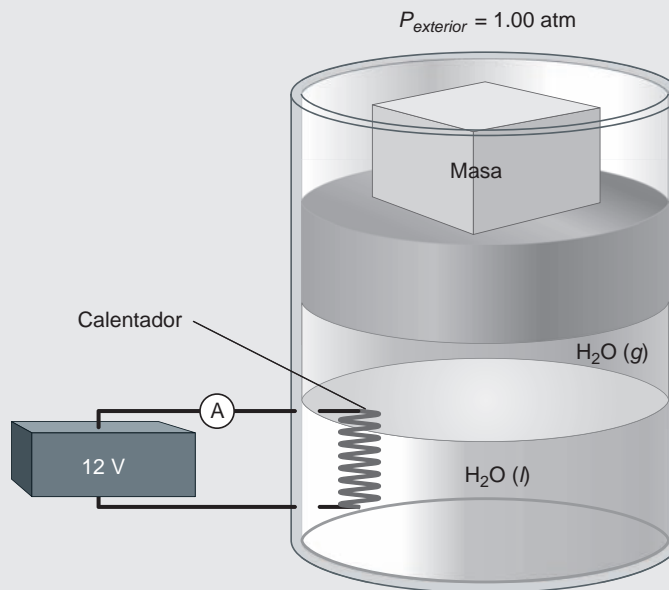
Un calentador se sumerge en una muestra de 100 g de  $\text{H}_2\text{O}$  líquida a  $100^\circ\text{C}$  en un recipiente aislado sobre una mesa de laboratorio a 1 bar de presión. En este proceso, un 10% del líquido se convierte en gas a presión de 1 bar. Para efectuar la transformación se hace fluir a través del calentador una corriente de 2.00 A procedente de una batería de 12.0 V durante  $1.00 \times 10^3$  s. Las densidades del agua líquida y gaseosa en esas condiciones son, respectivamente 997 y  $0.590 \text{ kg m}^{-3}$ .

- A menudo es útil reemplazar un proceso real por un modelo que exhiba los principales rasgos del proceso. Diseñe un sistema modelo y el medio que lo rodea, como el de las Figuras 2.1 y 2.2, que nos permita medir el calor y el trabajo asociados a esta transformación. Para el sistema modelo, defina el sistema y el medio, así como los límites entre ellos.
- Calcule  $q$  y  $w$  para el proceso.
- ¿Cómo puede definir el sistema para un vaso aislado abierto situado sobre la mesa de un laboratorio, de forma que el trabajo se describa adecuadamente?

**Solución**

- El sistema modelo se muestra en la figura siguiente. Las paredes del cilindro y el pistón forman las paredes adiabáticas. La presión externa se mantiene constante mediante la aplicación de un peso adecuado.





- b. En el sistema mostrado, el calor que entra al agua líquida se puede igualar con el trabajo efectuado sobre el calentador. Por tanto,

$$q = I\phi t = 2.00 \text{ A} \times 12.0 \text{ V} \times 1.00 \times 10^3 \text{ s} = 24.0 \text{ kJ}$$

Conforme el líquido se evapora, el volumen del sistema aumenta bajo una presión externa constante. Por tanto, el trabajo efectuado por el sistema sobre el medio que le rodea es

$$w = P_{\text{externa}} (V_f - V_i) = 10^5 \text{ Pa} \times \left( \frac{10.0 \times 10^{-3} \text{ kg}}{0.590 \text{ kg m}^{-3}} + \frac{90.0 \times 10^{-3} \text{ kg}}{997 \text{ kg m}^{-3}} - \frac{100.0 \times 10^{-3} \text{ kg}}{997 \text{ kg m}^{-3}} \right) = 1.70 \text{ kJ}$$

Nótese que el trabajo eléctrico efectuado sobre el calentador es mucho mayor que el trabajo  $P-V$  efectuado en la expansión.

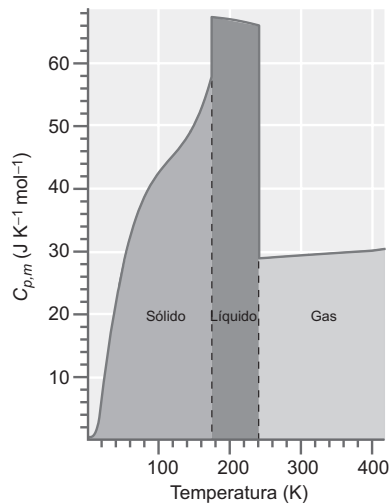
- c. Defina el sistema como el líquido en el vaso y el volumen conteniendo solamente moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  en fase gas. Este volumen consta de elementos de volumen desconectados, dispersos en el aire por encima de la mesa del laboratorio.

## 2.4 Capacidad calorífica

El proceso mostrado en la Figura 2.4 proporciona una vía para cuantificar el calor que fluye en términos del trabajo eléctrico, efectuado por un calentador,  $w = I\phi t$ , que puede medirse fácilmente. La respuesta de un sistema de una sola fase de composición constante a una entrada de calor es aumentar  $T$ . Esto no es así si el sistema sufre un cambio de fase, tal como la vaporización de un líquido. La temperatura de una mezcla en equilibrio de un líquido y un gas en el punto de ebullición permanece constante mientras fluye calor en el sistema. Sin embargo, la masa de la fase gas aumenta a expensas de la fase líquida.

La respuesta del sistema al flujo de calor se describe mediante una importante propiedad termodinámica denominada **capacidad calorífica**. La capacidad calorífica es una propiedad dependiente del material, definida mediante la relación

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{q}{T_f - T_i} = \frac{dq}{dT} \quad (2.9)$$



**FIGURA 2.5**  
Se muestra la variación de  $C_{p,m}$  con la temperatura para el  $\text{Cl}_2$ .

de modo que  $C$  se mide en el sistema de unidades SI,  $\text{J K}^{-1}$ . Es una cantidad extensiva que, por ejemplo, se duplica cuando lo hace la masa del sistema. A menudo, en cálculos, se usa la capacidad calorífica molar,  $C_m$ , que es una cantidad intensiva, cuyas unidades son  $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ . Experimentalmente, la capacidad calorífica de los fluidos se mide sumergiendo un calentador en un fluido e igualando el trabajo eléctrico efectuado sobre la resistencia, con el flujo calorífico en la muestra. Para sólidos, el calentador rodea al sólido. En ambos casos, los resultados experimentales deben corregirse con el calor perdido por cesión al medio. En la siguiente sección explicamos el significado de la notación  $dq$  para el incremento de una cantidad de calor.

El valor de la capacidad calorífica depende de las condiciones experimentales bajo las cuales se determina. Las condiciones más comunes son volumen constante o presión constante, para las cuales la capacidad calorífica se denota mediante  $C_V$  y  $C_P$ , respectivamente. Algunos valores de  $C_{p,m}$  a 298.15 K para sustancias puras están incluidos en las Tablas 2.2 y 2.3 (Véase Apéndice B, Tablas de datos), y las fórmulas para calcular  $C_{p,m}$  a otras temperaturas para gases y sólidos se dan en las Tablas 2.4 y 2.5, respectivamente (Véase Apéndice B, Tablas de datos).

En la Figura 2.5 se ilustra como ejemplo la dependencia de  $C_{p,m}$  con la  $T$  para el  $\text{Cl}_2$ . Para hacer comprensible la forma funcional  $C_{p,m}(T)$  discutimos brevemente las magnitudes relativas de  $C_{p,m}$  en las fases sólida, líquida y gaseosa, usando un modelo microscópico. Un sólido se puede ver como una serie de osciladores armónicos interconectados, y el calor que toma da lugar a excitaciones de las vibraciones colectivas del sólido. A muy bajas temperaturas, esas vibraciones no se pueden activar, debido a que el espaciado de los niveles de energía es grande, comparado con  $kT$ . En consecuencia, el sólido no puede tomar la energía. Por tanto,  $C_{p,m}$  se aproxima a cero conforme  $T$  tiende a cero. Para el sólido,  $C_{p,m}$  crece rápidamente con  $T$  debido a que la energía térmica disponible conforme  $T$  crece, es suficiente para activar las vibraciones del sólido. La capacidad calorífica aumenta discontinuamente cuando el sólido se funde a su forma líquida. Esto es así debido a que el líquido retiene todos los modos vibracionales locales del sólido, y tras la fusión son posibles más modos con frecuencias bajas. Por tanto, la capacidad calorífica del líquido es mayor que la del sólido. Conforme el líquido se vaporiza, los modos vibracionales locales se convierten en traslaciones que no pueden almacenar tanta energía como las vibraciones. Por tanto,  $C_{p,m}$  decrece discontinuamente con la temperatura de vaporización. La capacidad calorífica en el estado gaseoso aumenta lentamente con la temperatura conforme se activan los modos vibracionales de la molécula. Esos cambios en  $C_{p,m}$  se pueden calcular para una sustancia específica usando un modelo microscópico y la Termodinámica Estadística, como discutiremos con detalle en el Capítulo 15.

Una vez que se ha determinado la capacidad calorífica de una serie de sustancias diferentes, disponemos de una vía adecuada para cuantificar el flujo calorífico. Por ejemplo, a presión constante, el flujo de calor entre el sistema y el medio se puede escribir como

$$q_P = \int_{T_{\text{sis},i}}^{T_{\text{sis},f}} C_P^{\text{sistema}}(T) dT = - \int_{T_{\text{alr},i}}^{T_{\text{alr},f}} C_P^{\text{alrededores}}(T) dT \quad (2.10)$$

Mediante la medición del cambio de temperatura de un reservorio térmico en el medio a presión constante, se puede determinar  $q_P$ . En la Ecuación (2.10), el flujo calorífico a presión constante se ha expresado desde la perspectiva del sistema y desde la perspectiva del medio. Se puede escribir una ecuación similar para los procesos a volumen constante. El agua es una elección adecuada para material de los baños de calor en los experimentos, debido a que  $C_P$  es casi constante con valor  $4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$  o  $75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  en el intervalo de  $0^\circ$  a  $100^\circ \text{C}$ .

### PROBLEMA EJEMPLO 2.3

El volumen de un sistema que consta de un gas ideal decrece a presión constante. Como resultado, la temperatura de un baño de agua de 1.50 kg en el medio, aumenta  $14.2^\circ \text{C}$ . Calcule  $q_P$  para el sistema.

## Solución

$$q_p = - \int_{T_{alrd.i}}^{T_{alrd.f}} C_p^{alrededores}(T) dT = -C_p^{alrededores} \Delta T$$

$$= -1.50 \text{ kg} \times 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 14.2 \text{ K} = -89.1 \text{ kJ}$$

¿Cómo están relacionados  $C_p$  y  $C_v$  en un gas? Consideremos el proceso que se muestra en la Figura 2.6 en que una cantidad fija de calor fluye del medio al gas. En procesos a presión constante, el gas se expande conforme su temperatura aumenta. Por tanto el sistema realiza un trabajo contra el medio que le rodea. Como consecuencia, no todo el calor que fluye sobre el sistema se puede usar para aumentar  $\Delta U$ . Tal trabajo no se da en el correspondiente proceso a volumen constante y todo el flujo de calor al sistema se puede emplear en aumentar  $\Delta U$ . Por tanto,  $dT_p < dT_v$ , para el mismo flujo de calor  $dq$ . Por esta razón,  $C_p > C_v$  para los gases.

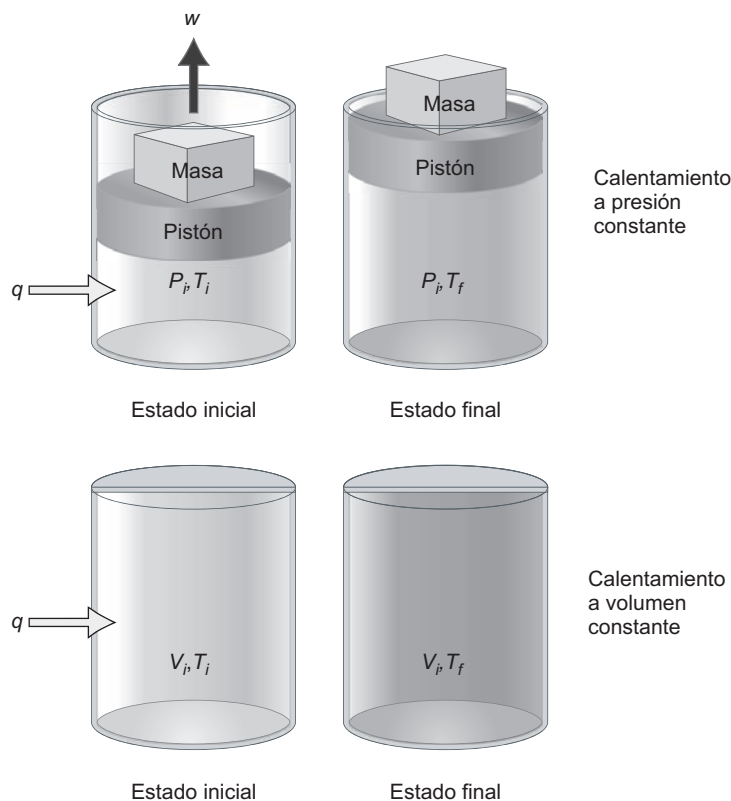
El mismo argumento se aplica a los líquidos y sólidos siempre que  $V$  aumente con  $T$ . Casi todas las sustancias siguen este comportamiento, pese a que hay notables excepciones tales como el agua líquida entre  $4^\circ$  y  $0^\circ\text{C}$  para la que el volumen aumenta conforme  $T$  disminuye. Sin embargo, debido a que  $\Delta V$  hasta que se caliente es mucho más pequeño que para el gas, la diferencia entre  $C_p$  y  $C_v$  para un líquido o sólido es mucho más pequeña que para un gas.

Las notas precedentes sobre la diferencia entre  $C_p$  y  $C_v$  son de naturaleza cualitativa. Sin embargo, las siguientes relaciones cuantitativas son válidas para un gas ideal, y se probarán en el Capítulo 3:

$$C_p - C_v = nR \quad \text{o} \quad C_{p,m} - C_{v,m} = R \quad (2.11)$$

FIGURA 2.6

No todo el flujo de calor al sistema se puede usar para aumentar  $\Delta U$  en un proceso a presión constante, debido a que el sistema efectúa trabajo sobre el medio conforme se expande. Sin embargo, no se efectúa trabajo calentando a volumen constante.



## 2.5 Funciones de estado y funciones de camino

Una formulación alternativa de la primera ley es que  $\Delta U$  es independiente del camino entre el estado inicial y final y depende, únicamente, de los estados inicial y final. Hacemos plausible este enunciado para la energía cinética y el argumento se puede extender a las otras formas de energía relacionadas en la Sección 2.1. Consideremos una sola molécula de masa  $m$ , inicialmente a la velocidad  $v_1$ . Ahora cambiamos su velocidad incrementalmente siguiendo la secuencia  $v_1 \rightarrow v_2 \rightarrow v_3 \rightarrow v_4$ . El cambio en la energía cinética siguiendo esta secuencia viene dado por

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{cinética}} &= \left( \frac{1}{2} m(v_2)^2 - \frac{1}{2} m(v_1)^2 \right) + \left( \frac{1}{2} m(v_3)^2 - \frac{1}{2} m(v_2)^2 \right) \\ &\quad + \left( \frac{1}{2} m(v_4)^2 - \frac{1}{2} m(v_3)^2 \right) \\ &= \left( \frac{1}{2} m(v_4)^2 - \frac{1}{2} m(v_1)^2 \right)\end{aligned}\quad (2.12)$$

Aun cuando  $v_2$  y  $v_3$  pueden tomar cualquier valor arbitrario, no influye en el resultado. Concluimos que el cambio en la energía cinética depende sólo de las velocidades inicial y final y que es independiente del camino entre estos valores. Nuestra conclusión permanece si aumentamos el número de incrementos de velocidad en el intervalo entre  $v_1$  y  $v_2$  en un número grande, arbitrariamente. Como la conclusión vale para todas las moléculas del sistema también vale para  $\Delta U$ .

Este ejemplo mantiene la conclusión de que  $\Delta U$  depende solamente de los estados inicial y final y no del camino que conecta ambos estados. Cualquier función que satisfaga esta condición se denomina **función de estado**, debido a que dependen solamente del estado del sistema y no del camino seguido para alcanzarlo. Esta propiedad se puede expresar matemáticamente. Cualquier función de estado, por ejemplo  $U$ , debe satisfacer la ecuación

$$\Delta U = \int_i^f dU = U_f - U_i \quad (2.13)$$

Esta ecuación establece que en orden a que  $\Delta U$  dependa solamente de los estados inicial y final, caracterizados aquí por  $i$  y  $f$ , el valor de la integral debe ser independiente del camino. En este caso,  $U$  se puede expresar como una cantidad infinitesimal,  $dU$ , que al integrarla depende sólo de los estados inicial y final. La cantidad  $dU$  se denomina diferencial exacta. Diferimos la discusión de las diferenciales exactas al Capítulo 3.

Es útil definir una integral cíclica, denotada por  $\oint$ , como aplicación a un camino cíclico tal que los estados inicial y final son idénticos. Para cualquier función de estado  $U$ ,

$$\oint dU = U_f - U_f = 0 \quad (2.14)$$

debido a que los estados inicial y final son iguales en un proceso cíclico.

El estado de un sistema de una sola fase para una composición fija está caracterizado por dos cualesquiera de las tres variables  $P$ ,  $T$  y  $V$ . Lo mismo es cierto para  $U$ . Por tanto, para un sistema de masa fija,  $U$  se puede escribir en cualquiera de las tres formas  $U(V, T)$ ,  $U(P, T)$  o  $U(P, V)$ . Imaginemos que un gas de masa fija caracterizado por  $V_1$  y  $T_1$  está confinado en un sistema de pistón y cilindro que está aislado del medio. Hay un reservorio térmico en el medio a la temperatura  $T_3 > T_1$ . Primeramente comprimimos el sistema desde un volumen inicial de  $V_1$  a un volumen final de  $V_2$  usando una presión externa constante  $P_{\text{externa}}$ . El trabajo está dado por

$$w = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{externa}} dV = -P_{\text{externa}} \int_{V_i}^{V_f} dV = -P_{\text{externa}} (V_f - V_i) = -P_{\text{externa}} \Delta V \quad (2.15)$$

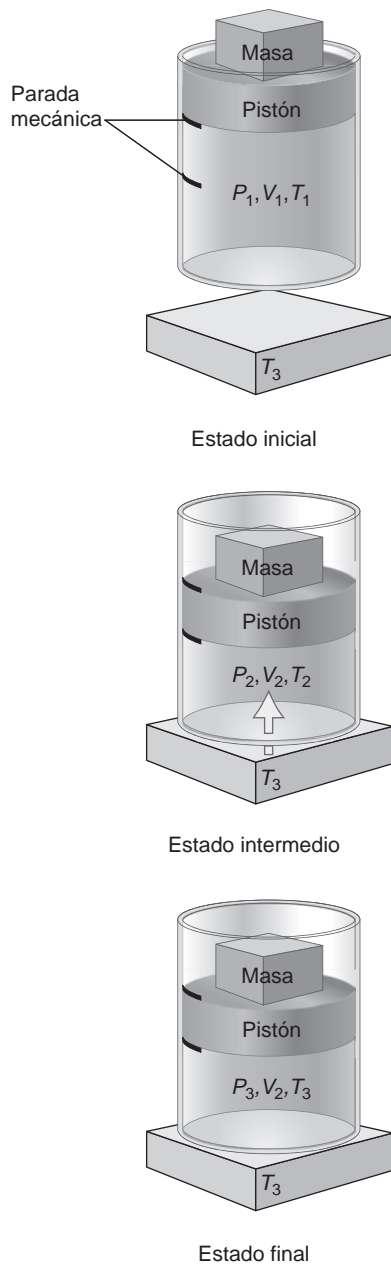


FIGURA 2.7

Un sistema consistente en un gas ideal contenido en un conjunto de pistón y cilindro. El gas en el estado inicial  $V_1, T_1$  se comprime a un estado intermedio, mientras la temperatura aumenta hasta el valor  $T_2$ . Entonces se pone en contacto con un reservorio térmico a  $T_3$ , teniendo lugar un aumento adicional de la temperatura. El estado final es  $V_2, T_3$ .

Debido a que la altura de la masa en el medio es más baja después de la compresión (Véase la Figura 2.7),  $w$  es positivo y  $U$  aumenta. Como el sistema consta de una sola fase uniforme,  $U$  es una función monótona de  $T$ , y  $T$  también crece. El cambio de volumen  $\Delta V$  se ha elegido tal que la temperatura del sistema  $T_2$  después de la compresión satisfaga la desigualdad  $T_1 < T_2 < T_3$ .

A continuación sea una cantidad adicional de calor  $q$  que fluye entre el sistema y el medio a  $V$  constante poniendo en contacto el sistema con el reservorio a la temperatura  $T_3$ . Los valores finales de  $T$  y  $V$  después de esos dos pasos son  $T_3$  y  $V_2$ .

Este proceso de dos etapas se repite para diferentes valores de la masa. En cada caso el sistema termina en el mismo estado final, caracterizado por las variables  $V_2$  y  $T_3$ . La secuencia de etapas que adopta el sistema desde el estado inicial  $V_1, T_1$  al estado final  $V_2, T_3$  se denomina un **camino**. Cambiando la masa, se genera una serie de caminos diferentes, todos con origen en el estado  $V_1, T_1$  y fin en el estado  $V_2, T_3$ . De acuerdo con la primera ley,  $\Delta U$  para este proceso de dos etapas es

$$\Delta U = U(T_3, V_2) - U(T_1, V_1) = q + w \quad (2.16)$$

Debido a que  $\Delta U$  es una función de estado, su valor para el proceso de dos etapas descrito, es el mismo para cada uno de los diferentes valores de la masa.

¿Son  $q$  y  $w$  también funciones de estado? Para este proceso,

$$w = -P_{\text{externa}} \Delta V \quad (2.17)$$

y  $P_{\text{externa}}$  es diferente para cada valor de la masa, o para cada camino. Por tanto,  $w$  es también diferente para cada camino; se puede tomar un camino de  $V_1, T_1$  a  $V_2, T_3$  y otro camino diferente de  $V_2, T_3$  hacia  $V_1, T_1$ . Como el trabajo es diferente en esos caminos, la integral cíclica del trabajo no es igual a cero. Por tanto,  $w$  no es una función de estado.

Usando la primera ley para calcular  $q$  en cada uno de los caminos, obtenemos el resultado

$$q = \Delta U - w = \Delta U + P_{\text{externa}} \Delta V \quad (2.18)$$

Como  $\Delta U$  es la misma en todos los caminos, y  $w$  es diferente para cada camino, concluimos que  $q$  es también diferente para cada camino. Como en el trabajo, la integral cíclica del calor no es igual a cero. Por tanto, ni  $q$  ni  $w$  son funciones de estado y se denominan **funciones de camino**.

Como  $q$  y  $w$  son funciones de camino, no hay diferenciales exactas para el trabajo y el calor. Las cantidades incrementales de estas cantidades se denotan mediante  $dq$  y  $dw$ , en lugar de  $dq$  y  $dw$ , para resaltar el hecho de que cantidades incrementales de trabajo y calor no son diferenciales exactas. Éste es un resultado importante, que se puede expresar matemáticamente.

$$\Delta q \neq \int_i^f dq \neq q_f - q_i \quad \text{y} \quad \Delta w \neq \int_i^f dw \neq w_f - w_i \quad (2.19)$$

De hecho, no hay cantidades tales como  $\Delta q, q_f, q_i$  y  $\Delta w, w_f, w_i$ . Éste es un resultado importante. No se puede referir el trabajo o calor poseído por un sistema, debido a que esos conceptos no tienen significado. Después de completar un proceso que implica la transferencia de calor y trabajo entre el sistema y el medio, el sistema y el medio poseen energía interna, pero no poseen calor ni trabajo.

Pese a que la discusión precedente puede parecer pedante en una primera lectura, es importante usar los términos trabajo y calor de forma que reflejen el hecho de que no son funciones de estado. Ejemplos de sistemas de interés para nosotros son las baterías, células de combustible, refrigeradores y motores de combustión interna. En cada caso, la utilidad de esos sistemas es que el trabajo y/o el calor fluye entre el sistema y el medio. Por ejemplo, en un refrigerador, la energía eléctrica se usa para extraer el calor del interior del dispositivo y se libera en el medio. Se puede decir que el refrigerador tiene la capacidad de extraer calor, pero sería erróneo hablar de él como que tiene calor. En el motor de combustión interna, la energía química contenida en los enlaces de las moléculas de combustible y en el  $O_2$  se libera con la formación de  $CO_2$  y  $H_2O$ . Este cambio en la energía interna se puede usar para

hacer girar el vehículo, por tanto, induciendo un flujo de trabajo entre el vehículo y el medio. Se puede referir la capacidad del motor para efectuar trabajo, pero sería incorrecto referirnos al vehículo o al motor como conteniendo o teniendo trabajo.

## 2.6 Equilibrio, cambio y reversibilidad

La Termodinámica se puede aplicar solamente a sistemas en equilibrio interno y un requerimiento del equilibrio es que todas las velocidades de cambio de todos los procesos, tales como la difusión o las reacciones químicas sean cero. ¿Cómo podemos reconciliar estos enunciados con nuestros cálculos de  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$ , asociados al proceso en que hay un cambio macroscópico en el sistema? Para responder a esta pregunta es importante distinguir entre el sistema y el medio, estando en equilibrio interno y sistema y medio estando en equilibrio entre sí.

Discutamos en primer lugar la cuestión del equilibrio interno. Consideremos un sistema de un gas ideal, que satisface la ecuación de estado,  $P = nRT/V$ . Todas las combinaciones de  $P$ ,  $V$  y  $T$  consistentes con esta ecuación de estado forman una superficie en el espacio  $P$ - $V$ - $T$  como se muestra en la Figura 2.8. Todos los puntos de la superficie corresponden a estados de equilibrio del sistema. Los puntos que no están en la superficie no corresponden a ningún estado físicamente realizable del sistema. Las situaciones de no equilibrio no se pueden representar en una gráfica tal, debido a que  $P$ ,  $V$  y  $T$  no tienen valores únicos para un sistema que no está en equilibrio térmico.

Ahora vamos a considerar un proceso en el que el sistema cambia de un estado inicial caracterizado por  $P_i$ ,  $V_i$  y  $T_i$  a uno final caracterizado por  $P_f$ ,  $V_f$  y  $T_f$  como se muestra en la Figura 2.8. Si la velocidad de cambio de las variables macroscópicas es despreciable, el sistema va desde el estado inicial al final a través de una sucesión de estados de equilibrio internos. Tal proceso se denomina **proceso cuasi-estático**, y mantiene el equilibrio interno. Si la velocidad de cambio es suficientemente grande, las velocidades de difusión y colisión intermolecular pueden no ser suficientemente altas para mantener al sistema en su estado de equilibrio interno. Sin embargo, los cálculos termodinámicos para tales procesos son válidos, mientras sea significativo asignar valores únicos a las variables termodinámicas  $P$ ,  $V$  y  $T$  y a la concentración del sistema que sufre el cambio. Para los cambios rápidos, pueden darse fluctuaciones locales en los valores de las variables macroscópicas del sistema. Si esas fluctuaciones son pequeñas, cantidades tales como el trabajo y el calor se pueden calcular todavía usando los valores medios de las variables macroscópicas. Las mismas consideraciones valen para el medio.

El concepto de proceso cuasi-estático nos permite visualizar un proceso en el que el sistema sufre un cambio mayor, en términos de un camino constituido por una secuencia de estados en los que el sistema y el medio están en equilibrio interno. Distinguiremos entre dos clases muy importantes de procesos cuasi-estáticos, los procesos reversibles e irreversibles. Para su discusión es útil considerar el sistema mecánico mostrado en la Figura 2.9. Debido a que las dos masas tienen el mismo valor, la fuerza neta que actúa sobre el final de la cuerda es cero, y las masas no se mueven. Si se sitúa una masa adicional sobre una de las dos masas, el sistema no estará ya en equilibrio mecánico y las masas se moverán. En el límite en que el incremento de la masa tiende a cero, la velocidad a la que las masas iniciales se mueven se aproxima a cero. En este caso, nos referiremos al proceso como **reversible**, significando que la dirección del proceso puede invertirse situando una masa infinitesimal en el otro extremo.

La reversibilidad en un sistema químico se puede ilustrar mediante agua líquida en equilibrio con agua gaseosa rodeadas por un reservorio térmico. El sistema y el medio están, ambos, a la temperatura  $T$ . Un crecimiento infinitesimalmente pequeño en  $T$  produce un crecimiento pequeño de la cantidad de agua en la fase gaseosa, y un pequeño decrecimiento en la fase líquida. Un decrecimiento igualmente pequeño en la temperatura tiene el efecto opuesto. Por tanto, las fluctuaciones en  $T$  dan lugar a las correspondientes fluctuaciones en la composición del sistema. Si un cambio infinitesimal opuesto en la variable que dirige el proceso (la temperatura en este caso) causa una inversión en la dirección del proceso, éste es reversible.

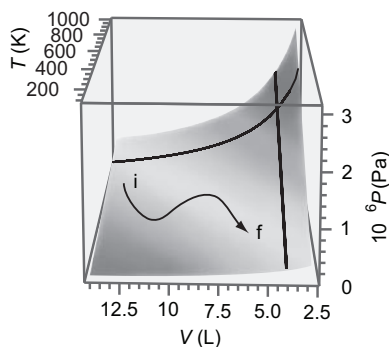
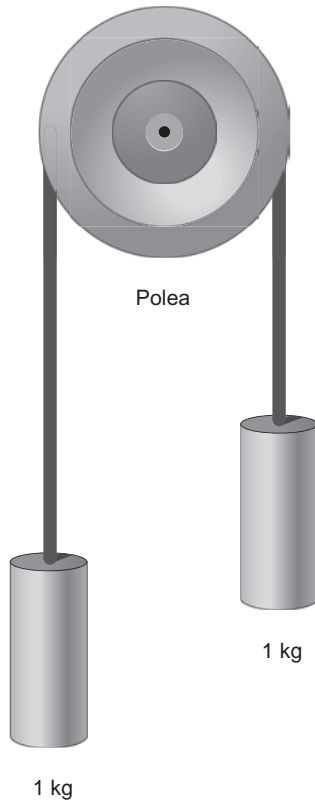


FIGURA 2.8

Todas las combinaciones de presión, volumen y temperatura consistentes con 1 mol de un gas ideal se sitúan en la superficie coloreada. Todas las combinaciones de presión y volumen consistentes con  $T = 800$  K y todas las combinaciones de presión y temperatura consistentes con un volumen de 4.0 L se muestran como curvas en negro que se sitúan en la superficie  $P$ - $V$ - $T$ . La tercera curva corresponde a un camino entre un estado inicial  $i$  y uno final  $f$  que no se efectúan a temperatura ni a volumen constante.

Si un cambio infinitesimal en la variable directriz no cambia la dirección del proceso, se dice que el proceso es **irreversible**. Por ejemplo, si se induce un crecimiento grande de la temperatura en un solo paso en un sistema empleando un pulso de calor, la cantidad de agua en la fase gas aumenta abruptamente. En este caso, la composición del sistema no puede volver al estado inicial mediante una disminución infinitesimal de la temperatura. Esta relación es característica de los procesos irreversibles. Pese a que cualquier proceso que tiene lugar a una velocidad rápida en el mundo real es irreversible, los procesos reales se pueden aproximar reversiblemente en el límite apropiado. Por ejemplo, mediante pequeñas variaciones en el potencial eléctrico en una célula electroquímica, la conversión de los reactantes en productos se puede llevar a cabo casi reversiblemente.

## 2.7 Comparación del trabajo en procesos reversibles e irreversibles



**FIGURA 2.9**  
 Dos masas de exactamente 1 kg cada una se conectan mediante una cuerda de masa nula, que se desplaza sin fricción por la polea. El sistema está en equilibrio mecánico y las masas son estacionarias.

Concluimos en la Sección 2.5 que  $w$  no es una función de estado y que el trabajo asociado con el proceso, es dependiente del camino. Este enunciado se puede formular cuantitativamente comparando el trabajo asociado con las expansiones reversible e irreversible y la compresión de un gas ideal. Este proceso se discute a continuación y se ilustra en la Figura 2.10.

Consideremos el siguiente proceso irreversible, significando que las presiones interna y externa no son iguales. Una cantidad de un gas ideal está confinado en un cilindro con un pistón móvil sin peso. Las paredes del sistema son diatérmicas, permitiendo que el calor fluya entre el sistema y el medio. Por tanto el proceso es isotérmico a la temperatura del medio,  $T$ . El sistema está inicialmente definido por las variables  $T$ ,  $P_1$  y  $V_1$ . La posición del pistón está determinada por  $P_{\text{externa}} = P_1$ , que puede cambiarse añadiendo o quitando peso del pistón. Debido a que se mueven horizontalmente, no se efectúa trabajo añadiendo o quitando los pesos. El gas se expande primero a temperatura constante disminuyendo  $P_{\text{externa}}$  abruptamente al valor  $P_2$  (se quitan los pesos), siendo  $P_2 < P_1$ . Una cantidad suficiente de calor fluye en el sistema a través de las paredes diatérmicas, para mantener la temperatura en el valor constante  $T$ . El sistema está ahora definido por  $T$ ,  $P_2$  y  $V_2$ , donde  $V_2 > V_1$ . El sistema vuelve entonces a su estado original en un **proceso isotérmico**, aumentando  $P_{\text{externa}}$  abruptamente a su valor original  $P_1$  (se añaden los pesos). El calor fluye fuera del sistema al medio en esta etapa. El sistema ha vuelto a su estado original y, debido a ello, es un proceso cíclico,  $\Delta U = 0$ . ¿Son también cero  $q_{\text{total}}$  y  $w_{\text{total}}$  para el proceso cíclico? El trabajo total asociado a este proceso cíclico viene dado por la suma de los trabajos de cada etapa individual:

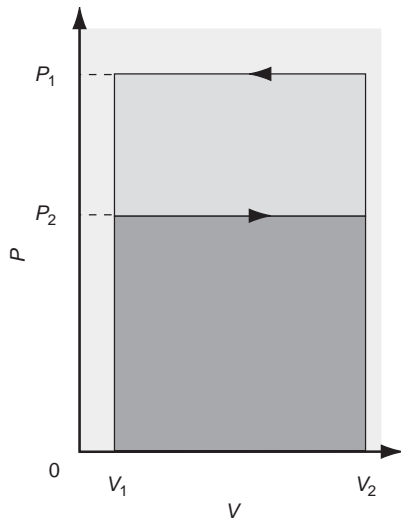
$$w_{\text{total}} = \sum_i -P_{\text{externa},i} \Delta V_i = w_{\text{expansión}} + w_{\text{compresión}} = -P_2(V_2 - V_1) - P_1(V_1 - V_2) \quad (2.20)$$

$$= -(P_2 - P_1) \times (V_2 - V_1) > 0 \quad \text{ya que } P_2 < P_1 \quad \text{y} \quad V_2 > V_1$$

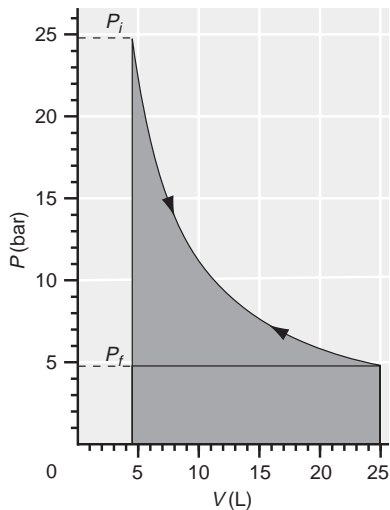
La relación entre  $P$  y  $V$  para el proceso en consideración se muestra gráficamente en la Figura 2.10, en lo que se denomina **diagrama indicador**. Un diagrama indicador es útil ya que el trabajo efectuado en las etapas de expansión y contracción se pueden evaluar a partir del área apropiada en la figura, lo que es equivalente a evaluar la integral  $w = -\int P_{\text{externa}} dV$ . Nótese que el trabajo efectuado en la expansión es negativo debido a que  $\Delta V > 0$ , y el efectuado en la compresión es positivo debido a que  $\Delta V < 0$ . Como  $P_2 < P_1$ , la magnitud del trabajo efectuado en el proceso de compresión es mayor que el efectuado en el proceso de expansión y  $w_{\text{total}} > 0$ . ¿Qué se puede decir acerca de  $q_{\text{total}}$ ? La primera ley establece que debido a que  $\Delta U = q_{\text{total}} + w_{\text{total}} = 0$ ,  $q_{\text{total}} < 0$ .

Llevamos a cabo el mismo proceso cíclico en un ciclo reversible. Una condición necesaria para la reversibilidad es que  $P = P_{\text{externa}}$  en cada etapa del ciclo. Esto significa que  $P$  cambia durante las etapas de expansión y compresión. El trabajo asociado con la expansión es

$$w_{\text{expansión}} = -\int P_{\text{externa}} dV = -\int P dV = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (2.21)$$



**FIGURA 2.10**  
El trabajo de cada etapa y el trabajo total se pueden obtener a partir de un diagrama indicador. Para la etapa de compresión,  $w$  viene dado por el área total en grises oscuro y claro; para la etapa de expansión,  $w$  viene dado por el área oscura. Las flechas indican las direcciones del cambio en  $V$  en las dos etapas. El signo de  $w$  es opuesto en los dos procesos. El trabajo total en el ciclo es el área clara.



**FIGURA 2.11**  
Diagrama indicador para procesos reversibles. A diferencia de la Figura 2.10, las áreas bajo las curvas  $P$ - $V$  son idénticas en la dirección directa e inversa.

Este trabajo se esquematiza en el área oscura en el diagrama indicador de la Figura 2.11.

Si este proceso se invierte y se calcula el trabajo de compresión, se obtiene el siguiente resultado:

$$w_{\text{compresión}} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (2.22)$$

Se ve que la magnitud del trabajo en el proceso directo y en el inverso son iguales. El trabajo total efectuado en este proceso cíclico viene dado por

$$\begin{aligned} w &= w_{\text{expansión}} + w_{\text{compresión}} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT \ln \frac{V_1}{V_2} \\ &= -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} + nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = 0 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Por tanto, el trabajo efectuado en un ciclo isotérmico reversible es cero. Como  $\Delta U = q + w$  es una función de estado,  $q = -w = 0$  para este proceso reversible. Examinando la altura que alcanzan los pesos en el medio, al final del proceso, vemos que son las mismas que al comienzo del mismo. Como demostraremos en el Capítulo 5,  $q$  y  $w$  no son iguales a cero para un proceso cíclico reversible si  $T$  no es constante.

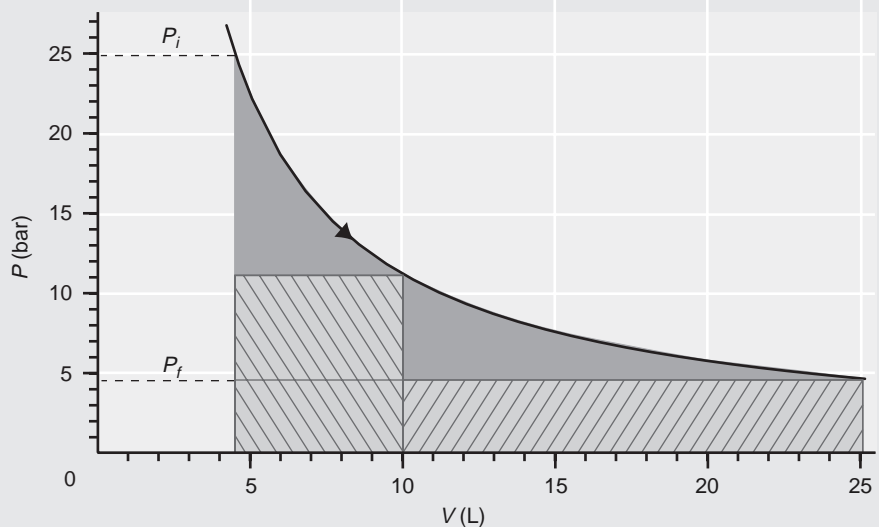
**PROBLEMA EJEMPLO 2.4**

En este ejemplo, 2.00 moles de un gas ideal sufren una expansión isotérmica a lo largo de tres caminos diferentes: (1) expansión reversible desde  $P_i = 25.0$  bar y  $V_i = 4.50$  L a  $P_f = 4.50$  bar; (2) una sola etapa de expansión frente a una presión externa constante de 4.50 bar, y (3) una expansión de dos etapas consistente inicialmente de una expansión frente a una presión externa constante de 11.0 bar hasta  $P = P_{\text{externa}}$ , seguida de una expansión frente a una presión externa constante de 4.50 bar hasta  $P = P_{\text{externa}}$ .

Calcule el trabajo para cada uno de los procesos. ¿Para cuál de los procesos irreversibles es mayor la magnitud del trabajo?

**Solución**

El proceso se describe en el siguiente diagrama indicador:



Primeramente calculamos la temperatura constante a la que el proceso discurre, el volumen final, y el volumen intermedio en las dos etapas de la expansión:



$$T = \frac{P_i V_i}{nR} = \frac{25.0 \text{ bar} \times 4.50 \text{ L}}{8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.00 \text{ mol}} = 677 \text{ K}$$

$$V_f = \frac{nRT}{P_f} = \frac{8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.00 \text{ mol} \times 677 \text{ K}}{4.50 \text{ bar}} = 25.0 \text{ L}$$

$$V_{\text{int}} = \frac{nRT}{P_{\text{int}}} = \frac{8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.00 \text{ mol} \times 677 \text{ K}}{11.0 \text{ bar}} = 10.2 \text{ L}$$

El trabajo de un proceso reversible viene dado por

$$w = -nRT_1 \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= -2.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 677 \text{ K} \times \ln \frac{25.0 \text{ L}}{4.50 \text{ L}} = -19.3 \times 10^3 \text{ J}$$

Ahora calculamos el trabajo de los procesos irreversibles de una sola etapa y de dos etapas:

$$w_{\text{una etapa}} = -P_{\text{externa}} \Delta V = -4.50 \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \times (25.00 \text{ L} - 4.50 \text{ L}) \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}}$$

$$= -9.23 \times 10^3 \text{ J}$$

$$w_{\text{dos etapas}} = -P_{\text{externa}} \Delta V = -11.0 \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \times (10.2 \text{ L} - 4.50 \text{ L}) \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}}$$

$$- 4.50 \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \times (25.00 \text{ L} - 10.2 \text{ L}) \times \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}}$$

$$= -12.9 \times 10^3 \text{ J}$$

La magnitud del trabajo es mayor para el proceso de dos etapas que para el de una sola etapa, pero menor que para el proceso irreversible.

El problema ejemplo 2.4 sugiere que la magnitud del trabajo para el proceso de expansión multietapa aumenta con el número de etapas. Éste es el caso, como se muestra en la Figura 2.12. Imaginemos que el número de etapas crece indefinidamente. Conforme  $n$  aumenta, la diferencia de presión  $P_{\text{externa}} - P$  para cada etapa individual disminuye. En el límite en que  $n \rightarrow \infty$ , la diferencia de presión  $P_{\text{externa}} - P \rightarrow 0$ , y el área total de los rectángulos del diagrama indicador se aproxima al área bajo la curva reversible. Por tanto, los procesos irreversibles llegan a ser reversibles y los valores de los trabajos se igualan.

En contraste, la magnitud del trabajo de compresión irreversible supera al del proceso reversible, para valores finitos de  $n$  y llega a igualarse al del proceso reversible conforme  $n \rightarrow \infty$ . La diferencia entre los procesos de expansión y compresión proviene del requerimiento de que  $P_{\text{externa}} < P$  al comienzo de cada etapa de expansión, mientras que  $P_{\text{externa}} > P$  al comienzo de cada etapa de compresión.

Sobre la base de esos cálculos para los ciclos reversible e irreversible, introducimos otro criterio para distinguir entre proceso reversible e irreversible. Supongamos que un sistema sufre un cambio a través de una o varias etapas individuales, y que el sistema vuelve a su estado inicial siguiendo las mismas etapas, pero en orden inverso. El sistema vuelve a su estado inicial porque el proceso es cíclico. Si el medio vuelve también a su estado original (todas las masas a la misma altura y todos los reservorios a sus temperaturas originales), el proceso es reversible. Si el medio no retorna a su estado original, el proceso es irreversible.

A menudo nos interesa extraer trabajo de un sistema. Por ejemplo, la expansión de la mezcla aire-combustible en un motor de un automóvil tras la ignición, proporciona el torque que finalmente empuja las ruedas. ¿Es similar la capacidad de efectuar trabajo para los procesos reversible e irreversible? Esta cuestión se responde usando los diagramas indicadores de las Figuras 2.10 y 2.11 para el caso específico del trabajo de expansión isotérmica,

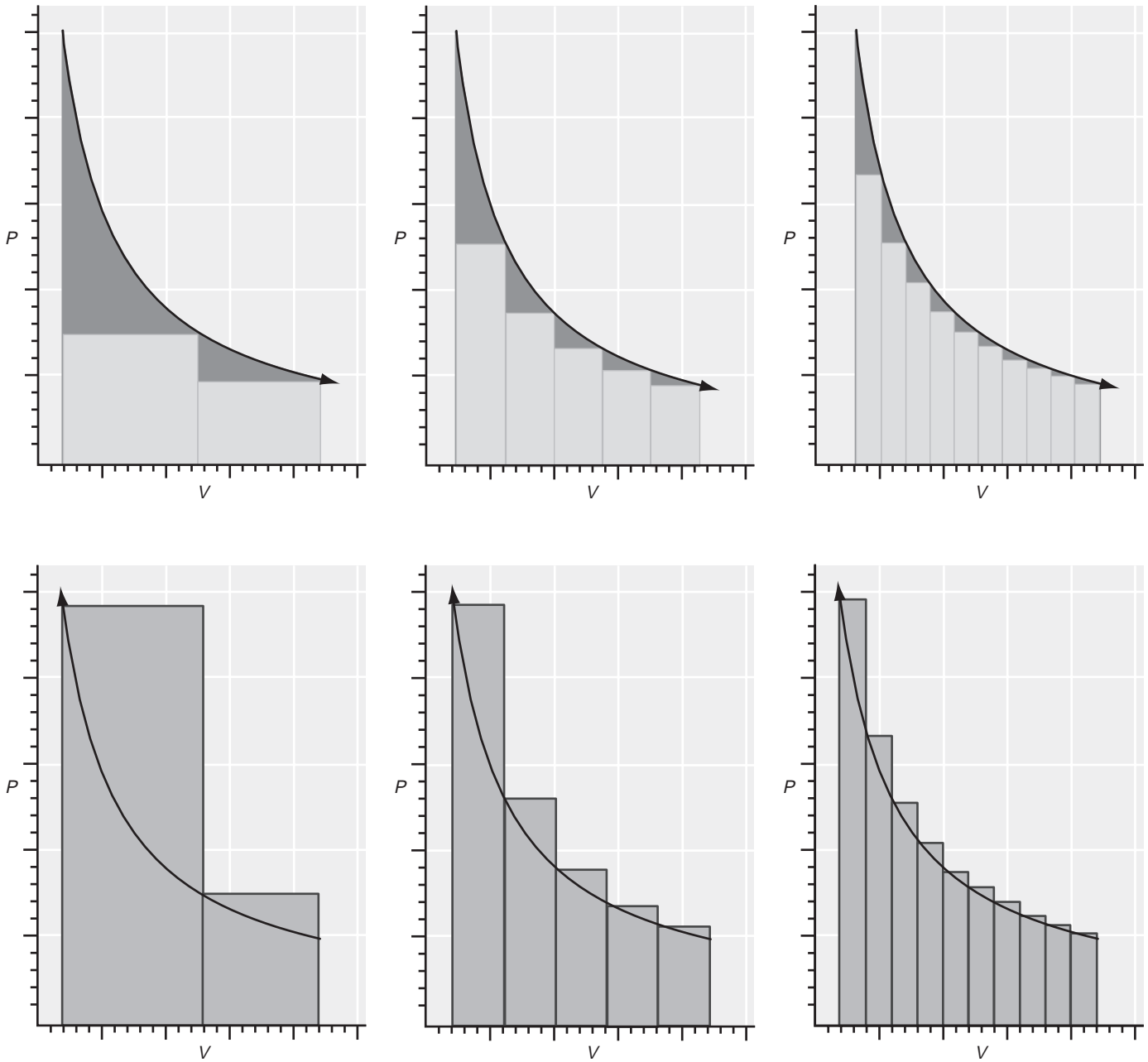


FIGURA 2.12

En la parte superior del cuadro se compara el trabajo efectuado en una expansión (áreas superiores gris oscuro y claro) con el trabajo efectuado en una serie de procesos de expansión irreversible en varias etapas consecutivas a presión constante (área gris claro). La parte inferior del cuadro muestra resultados análogos para la compresión, donde el área bajo la curva en negro es el trabajo de compresión reversible. Nótese que el trabajo total efectuado por los procesos de expansión y compresión irreversibles se aproxima al reversible conforme el número de etapas aumenta.

haciendo notar que el trabajo se puede calcular a partir del área bajo la curva  $P-V$ . Compararemos el trabajo de expansión de  $V_1$  a  $V_2$  en un solo paso a presión constante, para el caso reversible. Para la expansión en un solo paso, la presión externa constante viene dada por  $P_{externa} = nRT/V_2$ . Sin embargo, si la expansión se lleva a cabo reversiblemente, la presión del sistema es siempre mayor que este valor. Comparando las áreas en los diagramas indicadores de la Figura 2.12, se ve que

$$|w_{reversible}| \geq |w_{irreversible}| \quad (2.24)$$

Por contra, para la etapa de compresión

$$|w_{reversible}| \leq |w_{irreversible}| \quad (2.25)$$

El trabajo reversible es el límite inferior del trabajo de compresión y el límite superior del trabajo de expansión. Este resultado para el trabajo de expansión se puede generalizar mediante un enunciado válido para todas las formas de trabajo. *El trabajo máximo que se puede*

extraer de un proceso entre los mismos estados inicial y final, es el que se obtiene bajo las condiciones reversibles.

Pese a que el enunciado precedente es cierto, sugiere que sería óptimo operar el motor de un automóvil bajo condiciones en las que la presión dentro de los cilindros difiera sólo infinitesimalmente de la presión atmosférica externa. Esto, claramente no es posible. Un motor práctico debe generar un torque sobre el eje, y esto solamente puede ocurrir si la presión del cilindro es apreciablemente mayor que la presión externa. Similarmente, una batería solamente es útil si se puede extraer una corriente significativa, más que infinitesimal. Por operar tales dispositivos bajo condiciones irreversibles, el trabajo obtenido es menor que el límite teóricamente posible efectuado por un proceso reversible.

## 2.8 Determinación de $\Delta U$ e introducción de la entalpía, una nueva función de estado

¿Cómo se puede medir  $\Delta U$  en un proceso termodinámico? Éste será el tópico del Capítulo 4, en el que discutiremos la calorimetría. Sin embargo, este tópico se discute brevemente aquí, con objeto de poder efectuar los cálculos en sistemas de gases ideales en los problemas del final del capítulo. La primera ley establece que  $\Delta U = q + w$ . Imaginemos que el proceso se lleva a cabo en condiciones de volumen constante y que no es posible un trabajo que no sea de expansión. Como en esas condiciones,  $w = -\int P_{externa} dV = 0$ ,

$$\Delta U = q_V \quad (2.26)$$

La ecuación (2.26) establece que  $\Delta U$  se puede determinar experimentalmente midiendo el flujo de calor entre el sistema y el medio en un proceso a volumen constante.

¿Qué dice la primera ley cuando tenemos condiciones reversibles y de presión constante? Escribimos

$$dU = dq_P - P_{externa} dV = dq_P - P dV \quad (2.27)$$

e integramos esta expresión entre los estados inicial y final:

$$\int_i^f dU = U_f - U_i = \int dq_P - \int P dV = q_P - (P_f V_f - P_i V_i) \quad (2.28)$$

Nótese que en orden a evaluar la integral que incluye  $P$ , debemos conocer la relación funcional  $P(V)$  que en este caso es  $P_i = P_f = P$ . Reordenando la última ecuación, tenemos

$$(U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = q_P \quad (2.29)$$

Como  $P$ ,  $V$  y  $U$  son todas funciones de estado,  $U + PV$  es una función de estado. Esta nueva función de estado se denomina entalpía y su símbolo es  $H$ . [Se puede efectuar una demostración más rigurosa de que  $H$  es una función de estado invocando la primera ley para  $U$  y aplicando el criterio de la ecuación (3.5) al producto  $PV$ .]

$$H \equiv U + PV \quad (2.30)$$

Al igual que  $U$ ,  $H$  tiene unidades de energía y es una propiedad extensiva. Como demuestra la ecuación (2.29), para un proceso que solamente implica trabajo  $P$ - $V$  se puede determinar  $\Delta H$  midiendo el flujo de calor entre el sistema y el medio a presión constante:

$$\Delta H = q_P \quad (2.31)$$

Esta ecuación es la análoga a presión constante de la Ecuación (2.26). Debido a que las reacciones químicas tienen lugar, mucho más frecuentemente, a  $P$  constante que a  $V$  constante, los cambios de energía miden experimentalmente, monitorizando el flujo de calor,  $\Delta H$  más que  $\Delta U$ .

## 2.9 Cálculo de $q$ , $w$ , $\Delta U$ y $\Delta H$ para procesos que implican a gases ideales

En esta Sección, discutimos cómo se pueden calcular  $\Delta U$  y  $\Delta H$ , así como  $q$  y  $w$ , a partir de las variables de estado iniciales y finales si se conoce el camino entre ambos estados. Los problemas del final de este Capítulo preguntan cómo calcular  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para procesos simples y multietapas. Debido a que, a menudo, es necesario llevar a cabo tales cálculos, el sistema será, generalmente, un gas ideal. El uso de un gas ideal como un sustituto de sistemas más complejos, tiene la significativa ventaja de que las matemáticas son más simples, permitiendo que nos concentremos en el proceso más que en las manipulaciones de las ecuaciones y la evaluación de las integrales.

¿Qué es necesario conocer para calcular  $\Delta U$ ? La discusión que sigue está restringida a procesos que no incluyen reacciones químicas o cambios de fase. Debido a que  $U$  es una función de estado,  $\Delta U$  es independiente del camino entre los estados inicial y final. Para describir una cantidad fija de un gas ideal (es decir,  $n$  es constante) deben conocerse los valores de dos de las variables  $P$ ,  $V$  y  $T$ . ¿Es esto también cierto para  $\Delta U$  en procesos que implican a gases ideales? Para responder a esta cuestión, consideremos la expansión de un gas ideal desde un estado inicial  $V_1, T_1$  al estado final  $V_2, T_2$ . En primer lugar suponemos que  $U$  es una función de ambas,  $V$  y  $T$ . ¿Es correcta esta suposición? Como los átomos o moléculas de un gas ideal no interactúan entre sí,  $U$  no depende de la distancia entre los átomos o moléculas. Por tanto,  $U$  no es una función de  $V$  y concluimos que para un gas ideal  $U$  debe ser solamente función de  $T$ ,  $\Delta U = \Delta U(T)$ .

También sabemos que para un intervalo de temperatura en el que  $C_V$  es constante,

$$\Delta U = q_V = C_V(T_f - T_i) \quad (2.32)$$

¿Esta ecuación es válida solamente para  $V$  constante? Como para un gas ideal  $U$  es función únicamente de  $T$ , la ecuación (2.32) es también válida para procesos que impliquen a gases ideales en los que  $V$  no es constante. Por tanto, si se conocen  $C_V$ ,  $T_1$  y  $T_2$  se puede calcular  $\Delta U$  sin considerar el camino recorrido entre los estados inicial y final.

¿Cuántas variables se requieren para definir  $\Delta H$ , para un gas ideal? Escribimos

$$\Delta H = \Delta U(T) + \Delta(PV) = \Delta U(T) + \Delta(nRT) = \Delta H(T) \quad (2.33)$$

Vemos que  $\Delta H$  es función sólo de  $T$  para un gas ideal. En analogía con la ecuación (2.32)

$$\Delta H = q_P = C_P(T_f - T_i) \quad (2.34)$$

Como  $\Delta H$  es una función sólo de  $T$ , para un gas ideal, la ecuación (2.34) es válida para todos los procesos con gases ideales, sea  $P$  constante o no, mientras sea razonable suponer que  $C_P$  es constante. Por tanto, si las temperaturas inicial y final se conocen o se pueden calcular, y si se conocen  $C_V$  y  $C_P$  se pueden calcular  $\Delta U$  y  $\Delta H$  sin considerar el camino, para los procesos que impliquen gases ideales, usando las Ecuaciones (2.32) y (2.34), mientras no se den reacciones químicas ni cambios de fase. Como  $U$  y  $H$  son funciones de estado, el enunciado previo es cierto tanto para los procesos reversibles como los irreversibles. Recordemos que para un gas ideal  $C_P - C_V = nR$ , de forma que si se conoce una de las dos,  $C_V$  o  $C_P$  se puede determinar la otra.

Reparemos en que la primera ley liga  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$ . Si se pueden calcular dos cualesquiera de estas cantidades, se puede usar la primera ley para calcular la tercera. En el cálculo del trabajo, es frecuente que solamente tenga lugar trabajo de expansión. En este caso siempre se procede partiendo de la ecuación

$$w = - \int P_{externa} dV \quad (2.35)$$



### 2.1 Capacidad calorífica



## 2.2 Compresión isotérmica reversible de un gas ideal

### 2.3 Compresión y expansión isobárica reversible de un gas ideal

### 2.4 Calentamiento y enfriamiento isocórico de un gas ideal

### 2.5 Procesos cíclicos reversibles

Esta integral sólo puede ser evaluada si se conoce la relación funcional entre  $P_{\text{externa}}$  y  $V$ . Un caso frecuente es que  $P_{\text{externa}} = \text{constante}$ , tal que

$$w = -P_{\text{externa}} (V_f - V_i) \quad (2.36)$$

Como  $P_{\text{externa}} \neq P$ , el trabajo considerado en la ecuación (2.36) es para un proceso irreversible.

Un segundo caso frecuente es que la presión del sistema y la externa difieran solamente en una cantidad infinitesimal. En este caso, es suficientemente preciso escribir  $P_{\text{externa}} = P$ , y el proceso es reversible:

$$w = -\int \frac{nRT}{V} dV \quad (2.37)$$

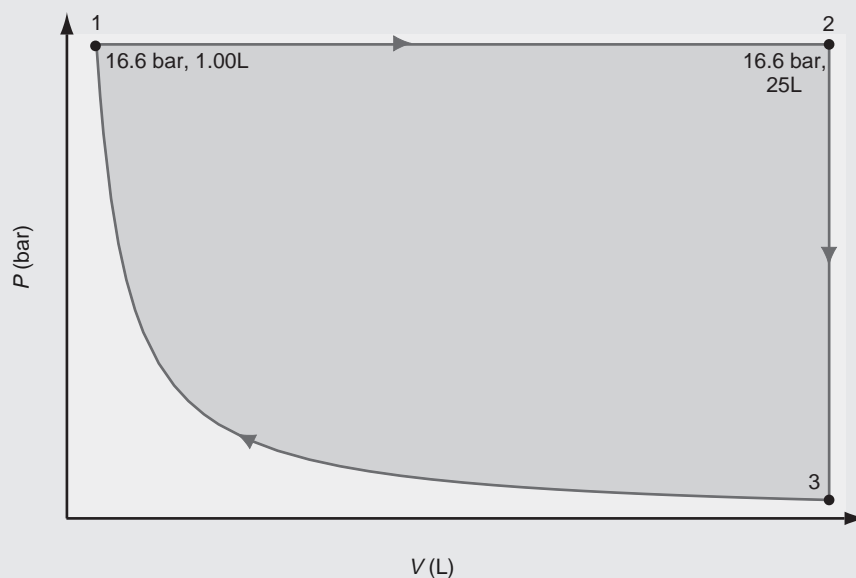
Esta integral sólo se puede evaluar si se conoce  $T$  en función de  $V$ . El caso más frecuente es un proceso isotérmico, en el que  $T$  es constante. Como vimos en la Sección 2.2, para este caso

$$w = -nRT \int \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.38)$$

Para resolver los problemas termodinámicos, es muy útil comprender el proceso a fondo antes de comenzar el cálculo, porque, a menudo, es posible obtener el valor de uno o más valores de  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  sin cálculos. Por ejemplo,  $\Delta U = \Delta H = 0$  para un proceso isotérmico, debido a que  $\Delta U$  y  $\Delta H$  dependen sólo de  $T$ . Para un proceso adiabático,  $q = 0$  por definición. Si sólo es posible trabajo de expansión,  $w = 0$  para un proceso a volumen constante. Estas guías se ilustran en los dos problemas ejemplos siguientes.

#### PROBLEMA EJEMPLO 2.5

Un sistema que contiene 2.50 moles de un gas ideal para el que  $C_{V,m} = 20.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  recorre el ciclo incluido en el siguiente diagrama en la dirección indicada por las flechas. El camino curvado corresponde a  $PV = nRT$ , donde  $T = T_1 = T_3$ .



- Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para cada segmento y para el ciclo completo.
- Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para cada segmento y cada ciclo si se invierte la dirección de todos los procesos.

**Solución**

Comenzamos preguntándonos cuáles de entre  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  pueden ser evaluados sin cálculos para alguno de los segmentos. Como el camino entre los estados 1 y 3 es isotérmico,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  son cero para este segmento. Por tanto, a partir de la primera ley,  $q_{3 \rightarrow 1} = -w_{3 \rightarrow 1}$ . Por esta razón, sólo necesitamos calcular una de esas dos cantidades. Como  $\Delta V = 0$  a lo largo del camino entre los estados 2 y 3,  $w_{2 \rightarrow 3} = 0$ . Por tanto,  $\Delta U_{2 \rightarrow 3} = q_{2 \rightarrow 3}$ . De nuevo, sólo necesitamos calcular una de esas dos cantidades. Debido a que el proceso total es cíclico, el cambio de cualquier función de estado. Por tanto,  $\Delta U = \Delta H = 0$  para el ciclo sin importar la dirección elegida. Ahora tratamos con cada segmento individualmente.

**Segmento 1  $\rightarrow$  2**

Los valores de  $n$ ,  $P_1$  y  $V_1$ , y  $P_2$  y  $V_2$  se conocen. Por tanto,  $T_1$  y  $T_2$  se pueden calcular usando la ley del gas ideal. Usamos esas temperaturas para calcular  $\Delta U$  como sigue:

$$\begin{aligned}\Delta U_{1 \rightarrow 2} &= nC_{V,m}(T_2 - T_1) = \frac{nC_{V,m}}{nR}(P_2V_2 - P_1V_1) \\ &= \frac{2.50 \text{ mol} \times 20.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{2.50 \text{ mol} \times 0.08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \times (16.6 \text{ bar} \times 25.0 \text{ L} - 16.6 \text{ bar} \times 1.00 \text{ L}) \\ &= 99.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

El proceso tiene lugar a presión constante, de forma que

$$\begin{aligned}w &= -P_{\text{externa}}(V_2 - V_1) = -16.6 \text{ bar} \times \frac{10^5 \text{ N m}^{-2}}{\text{bar}} \times (25.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= -39.8 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Usando la primera ley

$$q = \Delta U - w = 99.6 \text{ kJ} + 39.8 \text{ kJ} \approx 139.4 \text{ kJ}$$

A continuación calculamos  $T_2$ , y entonces  $\Delta H_{1 \rightarrow 2}$ :

$$T_2 = \frac{P_2V_2}{nR} = \frac{16.6 \text{ bar} \times 25.0 \text{ L}}{2.50 \text{ mol} \times 0.08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 2.00 \times 10^3 \text{ K}$$

A continuación calculamos  $T_3 = T_1$

$$T_1 = \frac{P_1V_1}{nR} = \frac{16.6 \text{ bar} \times 1.00 \text{ L}}{2.50 \text{ mol} \times 0.08314 \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 79.9 \text{ K}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{1 \rightarrow 2} &= \Delta U_{1 \rightarrow 2} + \Delta(PV) = \Delta U_{1 \rightarrow 2} + nR(T_2 - T_1) \\ &= 99.6 \times 10^3 \text{ J} + 2.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (2000 \text{ K} - 79.9 \text{ K}) = 139.4 \text{ kJ}\end{aligned}$$

**Segmento 2  $\rightarrow$  3**

Como hemos hecho notar,  $w = 0$ , y

$$\begin{aligned}\Delta U_{2 \rightarrow 3} &= q_{2 \rightarrow 3} = C_V(T_3 - T_2) \\ &= 2.50 \text{ mol} \times 20.79 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (79.9 \text{ K} - 2000 \text{ K}) \\ &= -99.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

El resultado numérico es igual en magnitud, pero de signo opuesto a  $\Delta U_{1 \rightarrow 2}$ , debido a que  $T_3 = T_1$ . Por la misma razón,  $\Delta H_{2 \rightarrow 3} = -\Delta H_{1 \rightarrow 2}$ .

**Segmento 3  $\rightarrow$  1**

Para este segmento,  $\Delta U_{3 \rightarrow 1} = 0$  y  $\Delta H_{3 \rightarrow 1} = 0$  como vimos al principio y  $w_{3 \rightarrow 1} = -q_{3 \rightarrow 1}$ . Debido a esto, es una compresión isotérmica irreversible,

$$w_{3 \rightarrow 1} = -nRT \ln \frac{V_1}{V_3} = -2.50 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 79.9 \text{ K} \times \ln \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{25.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3}$$

$$= 5.35 \text{ kJ}$$

En la siguiente Tabla se dan los resultados para los segmentos individuales y para el ciclo, en la dirección indicada. Si el ciclo se recorre en la dirección inversa, son iguales todas las magnitudes de todas las cantidades de la Tabla, pero todas de signo contrario.

Camino	$q$ (kJ)	$w$ (kJ)	$\Delta U$ (kJ)	$\Delta H$ (kJ)
1→2	139.4	-39.8	99.6	139.4
2→3	-99.6	0	-99.6	-139.4
3→1	-5.35	5.35	0	0
Ciclo	34.5	-34.5	0	0

#### PROBLEMA EJEMPLO 2.6

En este ejemplo, 2.50 moles de un gas ideal con  $C_{v,m} = 12.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  se expanden adiabáticamente frente a una presión externa constante de 1.00 bar. La temperatura y presión iniciales del gas son 325 K y 2.50 bar, respectivamente. La presión final es 1.25 bar. Calcular la temperatura final,  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$ .

#### Solución

Como el proceso es adiabático,  $q = 0$  y  $\Delta U = w$ . Por tanto,

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_f - T_i) = -P_{\text{externa}}(V_f - V_i)$$

Usando la ley del gas ideal,

$$nC_{v,m}(T_f - T_i) = -nRP_{\text{externa}} \left( \frac{T_f}{P_f} - \frac{T_i}{P_i} \right)$$

$$T_f \left( nC_{v,m} + \frac{nRP_{\text{externa}}}{P_f} \right) = T_i \left( nC_{v,m} + \frac{nRP_{\text{externa}}}{P_i} \right)$$

$$T_f = T_i \left( \frac{C_{v,m} + \frac{RP_{\text{externa}}}{P_i}}{C_{v,m} + \frac{RP_{\text{externa}}}{P_f}} \right)$$

$$= 325 \text{ K} \times \left( \frac{12.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1.00 \text{ bar}}{2.50 \text{ bar}}}{12.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + \frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 1.00 \text{ bar}}{1.25 \text{ bar}}} \right) = 268 \text{ K}$$

Calculamos  $\Delta U = w$  a partir de

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_f - T_i) = 2.5 \text{ mol} \times 12.47 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (268 \text{ K} - 325 \text{ K}) = -1.78 \text{ kJ}$$

Como la temperatura baja durante la expansión, la energía interna disminuye:

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + nR(T_2 - T_1)$$

$$= -1.78 \times 10^3 \text{ J} + 2.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (268 \text{ K} - 325 \text{ K}) = -2.96 \text{ kJ}$$



2.6 Calentamiento y enfriamiento adiabático reversible de un gas ideal

## 2.10 Expansión y compresión adiabática reversible de un gas ideal

La expansión y compresión adiabática de los gases es un proceso meteorológico importante. Por ejemplo, el enfriamiento de una nube conforme asciende en la atmósfera se puede modelar como un proceso adiabático debido a que la transferencia de calor entre la nube y el resto de la atmósfera es lenta en la escala de tiempo de su movimiento ascendente.

Consideremos la expansión adiabática de un gas ideal. Como  $q = 0$ , la primera ley adopta la forma

$$\Delta U = w \quad \text{o} \quad C_V dT = -P_{\text{externa}} dV \quad (2.39)$$

Para un proceso adiabático reversible,  $P = P_{\text{externa}}$ , y

$$C_V dT = -nRT \frac{dV}{V} \quad \text{o lo que es igual,} \quad C_V \frac{dT}{T} = -nR \frac{dV}{V} \quad (2.40)$$

Integrando ambos miembros de esta ecuación entre los estados inicial y final,

$$\int_{T_i}^{T_f} C_V \frac{dT}{T} = -nR \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} \quad (2.41)$$

Si  $C_V$  es constante en el intervalo de temperatura  $T_f - T_i$ , entonces

$$C_V \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (2.42)$$

Como para un gas ideal  $C_p - C_V = nR$ , la ecuación (2.42) se puede escribir en la forma

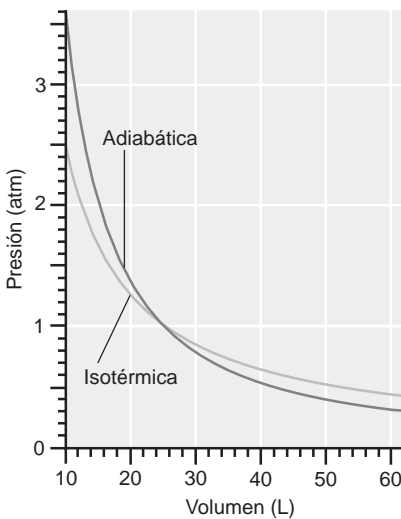
$$\ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right) = -(\gamma - 1) \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) \quad \text{o lo que es igual,} \quad \frac{T_f}{T_i} = \left( \frac{V_f}{V_i} \right)^{1-\gamma} \quad (2.43)$$

donde  $\gamma = C_{p,m}/C_{v,m}$ . Sustituyendo en la ecuación previa  $T_f/T_i = P_f V_f / P_i V_i$ , tenemos

$$P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma \quad (2.44)$$

para la expansión o compresión adiabática reversible de un gas ideal. Nótese que nuestra deducción sólo es aplicable a procesos reversibles, porque hemos supuesto que  $P = P_{\text{externa}}$ .

La compresión adiabática reversible de un gas da lugar al calentamiento y una expansión adiabática reversible enfriamiento, como se puede ver en la Figura 2.13. Dos sistemas conteniendo 1 mol de  $N_2$  gas tienen el mismo volumen a  $P = 1$  atm. En condiciones isotérmicas, el calor fluye del sistema cuando se comprime a  $P > 1$  atm, y hacia el sistema cuando se expande a  $P < 1$  atm, para mantener  $T$  constante. En condiciones adiabáticas no fluye calor hacia o desde el sistema. Nótese en la Figura 2.13 que en una compresión adiabática reversible iniciada a 1 atm,  $P_{\text{adiabática}} > P_{\text{isotérmica}}$  para todo  $P > 1$  atm. Por tanto, este valor de  $P$  debe corresponder al valor de  $T$  para el que  $T > T_{\text{isotérmica}}$ . Igualmente, en una expansión adiabática reversible originada a 1 atm,  $P_{\text{adiabática}} < P_{\text{isotérmica}}$  para  $P < 1$  atm. Por tanto, este valor de  $T$  debe corresponder al valor de  $T$  para el que  $T < T_{\text{isotérmica}}$ .



**FIGURA 2.13**  
 Dos sistemas conteniendo 1 mol de  $N_2$  tienen los mismos valores de  $P$  y  $V$  a 1 atm. La curva oscura corresponde a una expansión y compresión reversible en torno a  $P = 1$  atm bajo condiciones adiabáticas. La curva clara corresponde a una compresión y expansión reversible en torno a  $P = 1$  atm bajo condiciones isotérmicas.

**PROBLEMA EJEMPLO 2.7**

Una masa nubosa que cruza el océano a una altura de 2000 m encuentra una cadena montañosa costera. Cuando sube a una altura de 3500 m pasa sobre las montañas, sufriendo una expansión adiabática. Las presiones a 2000 y 3500 m son 0.802 y



0.602 atm, respectivamente. Si la temperatura inicial de la masa nubosa es 288 K, ¿cuál es la temperatura de la nube cuando pasa sobre las montañas? Suponga que  $C_{P,m}$  para el aire es  $28.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  y que obedece la ley del gas ideal. Si estuviéramos sobre la montaña, ¿esperaríamos que lloviera o que nevara?

**Solución**

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) &= -(\gamma-1)\ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right) = -(\gamma-1)\ln\left(\frac{T_f P_i}{T_i P_f}\right) = -(\gamma-1)\ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - (\gamma-1)\ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right) \\ &= -\frac{(\gamma-1)}{\gamma}\ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right) = -\frac{\left(\frac{C_{P,m}}{C_{P,m}-R}-1\right)}{\frac{C_{P,m}}{C_{P,m}-R}}\ln\left(\frac{P_i}{P_f}\right) \\ &= -\frac{\left(\frac{28.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{28.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}-1\right)}{\frac{28.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}{28.86 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}}\times \ln\left(\frac{0.802 \text{ atm}}{0.602 \text{ atm}}\right) = -0.0826 \end{aligned}$$

$$T_f = 0.9207T_i = 265 \text{ K}$$

Es de esperar que nieve.

## Vocabulario

calor	entalpía	proceso cuasi-estático
camino	función camino	proceso irreversible
camino cíclico	función de estado	proceso isotérmico
capacidad calorífica	isobárico	proceso reversible
diagrama indicador	isocórico	trabajo
diferencial exacta	isotérmico	
energía interna	primera ley de la Termodinámica	

## Cuestiones sobre conceptos

**C2.1** Una corriente eléctrica pasa a través de una resistencia sumergida en un líquido en un contenedor adiabático. La temperatura del líquido varía en  $1^\circ\text{C}$ . El sistema consta solamente de un líquido. ¿Fluye calor o trabajo a través de los límites entre sistema y el medio? Justifique la respuesta.

**C2.2** Explique cómo se puede usar una masa de agua en un medio para determinar  $q$  en un proceso. Calcule  $q$  si la temperatura de un baño de  $1.00 \text{ kg}$  de agua en el medio aumenta en  $1.25^\circ\text{C}$ . Suponga que el medio está a presión constante.

**C2.3** Explique la relación entre los términos *diferencial exacta* y *función de estado*.

**C2.4** ¿Por qué es incorrecto hablar de calor o trabajo asociado a un sistema?

**C2.5** Dos sistemas de gases ideales sufren una expansión reversible partiendo de la misma  $P$  y  $V$ . Al final de la expansión los dos sistemas tienen el mismo volumen. La presión en el sistema que sufre la expansión adiabática es menor que la del sistema que sufre la expansión isotérmica. Explique este resultado sin hacer uso de ecuaciones.

**C2.6** Una copa de agua a  $278 \text{ K}$  (el sistema) se sitúa en un horno microondas y se conecta un minuto durante el cual comienza a hervir. ¿Cuáles de  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$  son positivas, negativas o nulas?

**C2.7** ¿Qué es erróneo en el siguiente enunciado? *Debido a que una casa bien aislada almacena gran cantidad de calor, la temperatura no caerá mucho cuando la chimenea falle.*

Reescriba el enunciado de forma que contenga la misma información pero de manera correcta.

**C2.8** ¿Qué es erróneo en el siguiente enunciado?: *Las quemaduras producidas por el vapor de agua a 100°C pueden ser más graves que las causadas por el agua a 100°C debido a que el vapor contiene más calor que el agua.*

Reescriba el enunciado de forma que contenga la misma información pero de manera correcta.

**C2.9** Describa en qué difieren las expansiones reversibles e irreversibles, discutiendo hasta que grado se mantiene el equilibrio entre el sistema y el medio.

**C2.10** Una reacción química tiene lugar a volumen constante en un recinto separado del medio mediante una pared diatérmica. ¿Se puede decir si la temperatura del medio aumenta, disminuye o permanece la misma en este proceso? Explíquelo.

## Problemas

**P2.1** 3.00 moles de un gas ideal a 27.0°C se expanden isotérmicamente desde un volumen inicial de 20.0 dm<sup>3</sup> hasta un volumen final de 60.0 dm<sup>3</sup>. Calcule  $w$  para este proceso (a) para una expansión frente a una presión externa constante de  $1.00 \times 10^5$  Pa y (b) para una expansión reversible.

**P2.2** 3.00 moles de un gas ideal se comprimen isotérmicamente desde 60.0 a 20.0 L usando una presión externa de 5.00 atm. Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$ .

**P2.3** Un sistema que consta de 57.5 g de agua líquida a 298 K se calienta usando un calentador de inmersión a presión constante de 1.00 bar. Si pasa una corriente de 1.50 a través de una resistencia de 10.0 ohm durante 150 s, ¿cuál es la temperatura final del agua? La capacidad calorífica del agua se puede encontrar en el apéndice B.

**P2.4** Para 1 mol de un gas ideal,  $P_{\text{externa}} = P = 200 \times 10^3$  Pa. La temperatura cambia desde 100°C a 25.0°C, y  $C_{V,m} = 3/2R$ . Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$ .

**P2.5** Considere una expansión isotérmica de 5.25 moles de un gas ideal a 450 K desde una presión inicial de 15.0 bar a una presión final de 3.50 bar. Describa el proceso que produce la mayor cantidad de trabajo efectuado por el sistema con  $P_{\text{externa}} \geq 3.50$  bar y calcule  $w$ . Describa el proceso que produce la menor cantidad de trabajo efectuado por el sistema con  $P_{\text{externa}} \geq 3.50$  bar y calcule  $w$ . ¿Cuál es la menor cantidad de trabajo efectuado sin restricciones en la presión externa?

**P2.6** Calcule  $\Delta H$  y  $\Delta U$  para la transformación de 1 mol de gas ideal desde 27.0°C y 1.00 atm a 327°C y 17.0 atm si

$$C_{P,m} = 20.9 + 0.042 \frac{T}{K} \text{ en } \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

**P2.7** Calcule  $w$  para la expansión adiabática de 1 mol de un gas ideal a una presión inicial de 2.00 bar desde una temperatura inicial de 450 K hasta una temperatura final de 300 K. Escriba una expresión para el trabajo efectuado en la expansión isotérmica reversible del gas a 300 K, desde una presión inicial de 2.00 bar. ¿Qué valor de la presión final dará el mismo valor de  $w$  que la primera parte de este problema? Suponga que  $C_{P,m} = 5/2R$ .

**P2.8** En la expansión adiabática de 1 mol de un gas ideal desde una temperatura inicial de 25.0°C, el trabajo efectuado contra el medio es 1200 J. Si  $C_{V,m} = 3/2R$ , calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$ .

**P2.9** Un gas ideal sufre una expansión desde un estado inicial descrito por  $P_i$ ,  $V_i$ ,  $T$  a un estado final descrito por  $P_f$ ,  $V_f$ ,  $T$  en (a) un proceso a la presión externa  $P_f$  y (b) en un proceso reversible. Deduzca las expresiones para la mayor masa que se puede subir a la altura  $h$  en el medio, en ese proceso.

**P2.10** Un neumático de automóvil contiene aire a  $320 \times 10^3$  Pa a 20.0°C. Se quita la válvula y el aire se expande adiabáticamente frente a una presión externa constante de  $100 \times 10^3$  Pa hasta  $P = P_{\text{externa}}$ . Para el aire,  $C_{V,m} = 5/2R$ . Calcule la temperatura final. Suponga un comportamiento de gas ideal.

**P2.11** 3.50 moles de un gas ideal se expanden desde 450 K y una presión inicial de 5.00 bar a una presión final de 1.00 bar, y  $C_{P,m} = 5/2R$ . Calcule  $w$  para los dos casos siguientes:

- La expansión es isotérmica y reversible.
- La expansión es adiabática y reversible.

Sin el recurso de las ecuaciones, explique por qué el resultado de la parte (b) es mayor o menor que el resultado de la parte (a).

**P2.12** Un gas ideal descrito por  $T_i = 300$  K,  $P_i = 1.00$  bar y  $V_i = 10.0$  L se calienta a volumen constante hasta  $P = 10.0$  bar. Entonces sufre una expansión isotérmica reversible hasta  $P = 1.00$  bar. A continuación se le hace retornar al estado original extrayendo el calor a presión constante. Describa este proceso cíclico en un diagrama  $P$ - $V$ . Calcule  $w$  para cada etapa y para el proceso total. ¿Qué valores para  $w$  calcularíamos si el ciclo se recorriera en dirección opuesta?

**P2.13** 3.00 moles de un gas ideal con  $C_{V,m} = 3/2R$  inicialmente a la temperatura de  $T_i = 298$  K y  $P_i = 1.00$  bar se encierran en un conjunto adiabático de pistón y cilindro. El gas se comprime situando una masa de 625 kg sobre el pistón de diámetro 20.0 cm. Calcule el trabajo efectuado en este proceso y la distancia que recorre el pistón. Suponga que la masa del pistón es despreciable.

**P2.14** Una botella a  $21.0^\circ\text{C}$  contiene un gas ideal a una presión de  $126.4 \times 10^3 \text{ Pa}$ . Se quita el tapón de caucho que cierra la botella. El gas se expande adiabáticamente frente a una  $P_{\text{externa}} = 101.9 \times 10^3 \text{ Pa}$ , y en el proceso se expelen algo de gas de la botella. Cuando  $P = P_{\text{externa}}$ , rápidamente se pone el tapón. El gas que queda en la botella se calienta suavemente hasta  $21.0^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es la presión final en la botella para un gas monoatómico, en el que  $C_{V,m} = 3/2R$ , y para un gas diatómico, en el que  $C_{V,m} = 5/2R$ ?

**P2.15** Un perdigón de Zn de masa  $10.0 \text{ g}$  se introduce en un vaso que contiene  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido a la presión de  $P = 1.00 \text{ bar}$  y una temperatura de  $T = 298 \text{ K}$ . ¿Qué reacción tiene lugar? Calcule  $w$  para el proceso.

**P2.16** Un mol de gas ideal para el que  $C_{V,m} = 20.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  se calienta desde una temperatura inicial de  $0^\circ\text{C}$  a una temperatura final de  $275^\circ\text{C}$  a volumen constante. Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para este proceso.

**P2.17** Un mol de un gas ideal, para el que  $C_{V,m} = 3/2R$ , inicialmente a  $20.0^\circ\text{C}$  y  $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$  sufre una transformación en dos etapas. Para cada una de las etapas descritas en la siguiente relación, calcule la presión final, así como  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$ . Calcule también  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para el proceso completo.

- El gas se expande isotérmicamente y reversiblemente hasta duplicar el volumen.
- Desde el comienzo al final de la primera etapa, la temperatura sube hasta  $80.0^\circ\text{C}$  a volumen constante.

**P2.18** Un mol de un gas ideal con  $C_{V,m} = 3/2R$  inicialmente a  $298 \text{ K}$  y  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  sufre una compresión adiabática reversible. Al final del proceso la presión es de  $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ . Calcule la temperatura final del gas. Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para este proceso.

**P2.19** Un mol de un gas ideal para el que  $C_{V,m} = 3/2R$ , se somete a dos cambios sucesivos de estado: (1) Desde  $25.0^\circ\text{C}$  y  $100 \times 10^3 \text{ Pa}$ , el gas se expande isotérmicamente a una presión constante de  $20.0 \times 10^3 \text{ Pa}$  hasta duplicar el volumen inicial. (2) Al final del proceso previo, el gas se enfría a volumen constante desde  $25.0^\circ\text{C}$  a  $-25.0^\circ\text{C}$ . Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para cada una de las etapas. Calcule también  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para el proceso completo.

**P2.20** La temperatura de  $1 \text{ mol}$  de un gas ideal aumenta desde  $18.0^\circ$  a  $55.1^\circ\text{C}$  conforme se comprime adiabáticamente el gas. Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para este proceso suponiendo que  $C_{V,m} = 3/2R$ .

**P2.21** Una muestra de  $1 \text{ mol}$  de un gas ideal para el que  $C_{V,m} = 3/2R$  se somete al proceso de dos etapas siguientes: (1) Desde el estado inicial del gas, descrito por  $T = 28.0^\circ\text{C}$  y  $P = 2.00 \times 10^4 \text{ Pa}$ , el gas sufre una expansión isotérmica frente a una presión externa constante de  $1.00 \times 10^4 \text{ Pa}$  hasta que el volumen se duplica. (2) Subsecuentemente, el gas se enfría a volumen constante. La temperatura cae hasta  $-40.5^\circ\text{C}$ . Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para cada una de las etapas y para el proceso total.

**P2.22** Un vaso cilíndrico con paredes rígidas adiabáticas está separado en dos partes por un pistón adiabático sin fricción. Cada parte contiene  $50.0 \text{ L}$  de un gas monoatómico ideal con  $C_{V,m} = 3/2R$ . Inicialmente,  $T_i = 298 \text{ K}$  y  $P_i = 1.00 \text{ bar}$  en cada parte. Lentamente se introduce calor en la parte izquierda usando un calentador eléctrico bajo el pistón que se mueve suficientemente a la derecha para originar una presión final de  $P_f = 7.50 \text{ bar}$  en la parte derecha. Considere que la compresión del gas en la parte derecha es un proceso reversible.

- Calcule el trabajo efectuado sobre la parte derecha en este proceso y la temperatura final en la parte derecha.
- Calcule la temperatura final en la parte izquierda y la cantidad de calor que fluye en esta parte.

**P2.23** Un vaso conteniendo  $1 \text{ mol}$  de un gas ideal con  $P_i = 1.00 \text{ bar}$  y  $C_{P,m} = 5/2R$  está en contacto térmico con un baño de agua. Trate el vaso, gas y agua como si estuviera en equilibrio térmico, inicialmente a  $298 \text{ K}$ , y como si estuvieran separados del resto del universo por paredes adiabáticas. El vaso, gas y baño de agua tienen una capacidad calorífica media de  $C_p = 7500 \text{ J K}^{-1}$ . El gas se comprime reversiblemente a  $P_f = 10.5 \text{ bar}$ . ¿Cuál es la temperatura del sistema después de que se haya establecido el equilibrio térmico?

**P2.24** La capacidad calorífica de un óxido de plomo sólido viene dada por

$$C_{P,m} = 44.35 + 1.47 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} \text{ en } \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Calcule el cambio de entalpía de  $1 \text{ mol}$  de  $\text{PbO(s)}$  si se enfría desde  $500$  a  $300 \text{ K}$  a presión constante.

**P2.25** Considere la expansión adiabática de  $0.500 \text{ mol}$  de un gas monoatómico ideal con  $C_{V,m} = 3/2R$ . El estado inicial está descrito por  $P = 3.25 \text{ bar}$  y  $T = 300 \text{ K}$ .

- Calcule la temperatura final si el gas sufre una expansión reversible hasta una presión final de  $P = 1.00 \text{ bar}$ .
- Calcule la temperatura final si el mismo gas sufre una expansión adiabática frente a una presión externa de  $P = 1.00 \text{ bar}$  hasta una presión final de  $P = 1.00 \text{ bar}$ .

Explique la diferencia de los resultados para las partes (a) y (b).

**P2.26** Un gas ideal sufre una expansión de una sola etapa frente a una presión externa constante  $P_{\text{externa}}$  a temperatura constante desde  $T, P_i, V_i$  a  $T, P_f, V_f$ .

- ¿Cuál es la masa más grande  $m$  que se puede subir hasta la altura  $h$  en esta expansión?
- El sistema vuelve a su estado inicial en una compresión de una sola etapa. ¿Cuál es la masa más pequeña  $m$  que debe caer una altura  $h$  para devolver al sistema a su estado inicial?
- Si  $h = 10.0 \text{ cm}$ ,  $P_i = 1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ ,  $P_f = 0.500 \times 10^6 \text{ Pa}$ ,  $T = 300 \text{ K}$  y  $n = 1.00 \text{ mol}$ , calcule los valores de las masas en las partes (a) y (b).

**P2.27** Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  si 1.00 mol de un gas ideal con  $C_{V,m} = 3/2R$  sufre una expansión adiabática reversible desde un volumen inicial  $V_i = 5.25 \text{ m}^3$  hasta un volumen final  $V_f = 25.5 \text{ m}^3$ . La temperatura inicial es 300 K.

**P2.28** Unos neumáticos de bicicleta desinflados llegan a estar notablemente calientes después de ser inflados. Aproximar este proceso como una compresión adiabática reversible. Suponga que la presión inicial y la temperatura del aire antes de ser introducidos en el neumático son  $P_i = 1.00 \text{ bar}$  y  $T_i = 298 \text{ K}$ . El volumen final del aire en el neumático es  $V_f = 1.00 \text{ L}$  y la presión final es  $P_f = 5.00 \text{ bar}$ . Calcule la temperatura final del aire en el neumático. Suponga que  $C_{V,m} = 5/2R$ .

**P2.29** Un mol de un gas ideal con  $C_{V,m} = 3/2R$  se expande adiabáticamente frente a una presión externa constante de 1.00 bar. La temperatura y presión iniciales son  $T_i = 300 \text{ K}$  y  $P_i = 25.0 \text{ bar}$ . La presión final es  $P_f = 1.00 \text{ bar}$ . Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para el proceso.

**P2.30** Un mol de  $\text{N}_2$  en un estado definido por  $T_i = 300 \text{ K}$  y  $V_i = 2.50 \text{ L}$  sufre una expansión reversible isotérmica hasta  $V_f = 23.0 \text{ L}$ . Calcule  $w$  suponiendo: (a) que el gas está descrito por la ley del gas ideal y (b) que el gas está descrito por la ecuación de estado de van der Waals. ¿Cuál es el porcentaje de error al usar la ley del gas ideal en lugar de la ecuación de van der Waals? Los parámetros de van der Waals para el  $\text{N}_2$  se dan en la Tabla 7.4.

## Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

**W2.1** Se lleva a cabo una simulación en la que un gas ideal se calienta bajo las condiciones de presión constante o volumen constante. Las cantidades  $\Delta V$  (o  $\Delta P$ ),  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta T$  se determinan en función del calor. Se calcula el calor tomado por el gas bajo  $P$  o  $V$  constante y se compara con  $\Delta U$  y  $\Delta H$ .

**W2.2** La compresión y la expansión isotérmica reversible de un gas ideal se simula para diferentes valores de  $T$ . El trabajo,  $w$ , se calcula a partir de los valores de  $T$  y  $V$  obtenidos en la simulación. A partir de los resultados se calcula el calor,  $q$  y el número de moles de gas del sistema.

**W2.3** La compresión y expansión isobárica reversible de un gas ideal se simulan para diferentes valores de la presión del gas cuando fluye el calor de o hacia el medio. Las cantidades  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$  se calculan a partir de los valores de  $\Delta T$  y  $\Delta V$  obtenidos en la simulación.

**W2.4** El calentamiento y enfriamiento isocórico de un gas ideal se simula para diferentes valores del volumen. El número de moles de gas y  $\Delta U$  se calculan a partir del valor constante  $V$  y de los valores de  $T$  y  $P$  obtenidos en la simulación.

**W2.5** Se simulan procesos cíclicos reversibles en los que el ciclo es rectangular o triangular en una representación  $P$ - $V$ . Para cada segmento y para el ciclo, se determinan  $\Delta U$ ,  $q$  y  $w$ . Se determina para un ciclo tipo, la ratio entre el trabajo efectuado sobre el medio y el calor absorbido del medio para diferentes valores de  $P$  y  $V$ .

**W2.6** Se simula el calentamiento y enfriamiento de un gas ideal para diferentes valores de la temperatura inicial. Se determina la cantidad  $\gamma = C_{P,m}/C_{V,m}$  así como  $C_{P,m}$  y  $C_{V,m}$  a partir de  $P, V$  y se calculan  $\Delta U$  y  $\Delta H$  a partir de los valores de  $V, T$  y  $P$  obtenidos en la simulación.

# La importancia de las funciones de estado: energía interna y entalpía

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 3.1 Las propiedades matemáticas de las funciones de estado
- 3.2 La dependencia de  $U$  con  $V$  y  $T$
- 3.3 ¿Depende la energía interna más fuertemente de  $V$  o de  $T$ ?
- 3.4 La variación de la entalpía con la temperatura a presión constante
- 3.5 ¿Cómo están relacionados  $C_P$  y  $C_V$ ?
- 3.6 La variación de la entalpía con la presión a temperatura constante
- 3.7 El experimento de Joule-Thompson
- 3.8 Licuefacción de gases usando una expansión isentálpica

Las propiedades matemáticas de las funciones de estado se utilizan para expresar las cantidades infinitesimales  $dU$  y  $dH$  como diferenciales exactas. Haciéndolo así se pueden deducir expresiones que relacionan el cambio de  $U$  con  $T$  y  $V$  y el cambio de  $H$  con  $T$  y  $P$  con cantidades accesibles experimentalmente tales como la capacidad calorífica y el coeficiente de expansión térmica. Pese a que tanto  $U$  como  $H$  son funciones de dos variables cualesquiera de  $P$ ,  $V$  y  $T$ , la dependencia de  $U$  y  $H$  con la temperatura es generalmente mucho mayor que la dependencia con  $P$  o  $V$ . Como resultado, para la mayor parte de los procesos que implican a gases, líquidos y sólidos,  $U$  y  $H$  se pueden considerar como si sólo fueran funciones de  $T$ . Una excepción a este enunciado es el enfriamiento en la expansión isoentálpica de gases reales, que se usa comercialmente en la licuefacción de  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $He$  y  $Ar$ . ■

## 3.1 Las propiedades matemáticas de las funciones de estado

En el Capítulo 2 demostramos que  $U$  y  $H$  son funciones de estado y que  $w$  y  $q$  son funciones de camino. También discutimos cómo calcular los cambios en esas cantidades para un gas ideal. En este capítulo, se explota la independencia del camino de las funciones de estado para obtener relaciones con las que se puedan calcular  $\Delta U$  y  $\Delta H$  como funciones de  $P$ ,  $V$  y  $T$  para gases reales, líquidos y sólidos. De este modo, desarrollamos los aspectos formales de la Termodinámica. Veremos que la estructura formal de la Termodinámica proporciona una poderosa ayuda para ligar la teoría con el experimento. Sin embargo, antes de que se discutan estos tópicos, precisamos esquematizar las propiedades matemáticas de las funciones de estado.

Las funciones de estado termodinámicas de interés aquí se definen por dos de las variables del conjunto  $P$ ,  $V$  y  $T$ . Para formular los cambios de las funciones de estado, haremos un uso extensivo de las derivadas parciales. La discusión que sigue no es aplicable a las funciones de camino tales como  $w$  y  $q$  debido a una relación funcional como la Ecuación (3.1) no es aplicable a las funciones dependientes del camino. Consideremos 1 mol de un gas ideal para el que

$$P = f(V, T) = \frac{RT}{V} \quad (3.1)$$

Nótese que  $P$  se puede escribir como una función de dos de las variables  $V$  y  $T$ . El cambio en  $P$  derivado de un cambio de  $V$  o  $T$  es proporcional a las siguientes **derivadas parciales**:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{P(V + \Delta V, T) - P(V, T)}{\Delta V} = -\frac{RT}{V^2} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{P(V, T + \Delta T) - P(V, T)}{\Delta T} = \frac{R}{V} \end{aligned} \quad (3.2)$$

El subíndice  $T$  en  $(\partial P/\partial V)_T$  indica que  $T$  se mantiene constante en la diferenciación con respecto a  $V$ . Las derivadas parciales en la Ecuación (3.2) permiten determinar cómo cambia una función cuando cambian las variables. Por ejemplo, ¿Cuál es el cambio de  $P$  si los valores de  $T$  y  $V$  cambian? En este caso,  $P$  cambia a  $P + dP$ , donde

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.3)$$

Consideremos la siguiente ilustración práctica de la Ecuación (3.3). Estamos en una colina y hemos determinado su altura por encima del nivel del mar. ¿Cuánto cambiará la altitud (denotada por  $z$ ) si nos movemos una pequeña distancia al este (denotada por  $x$ ) y al norte (denotada por  $y$ )? El cambio en  $z$  cuando nos movemos hacia el este es la pendiente de la colina en esa dirección,  $(\partial z/\partial x)_y$ , multiplicada por la distancia que nos movemos. Podemos escribir una expresión similar para el cambio de altitud cuando nos movemos hacia el norte. Por tanto, el cambio total en la altitud es la suma de los dos cambios o

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

Como la pendiente de la colina es función de  $x$  e  $y$ , esta expresión para  $dz$  sólo es válida para pequeños cambios  $dx$  y  $dy$ . De otro modo, es necesario considerar derivadas de mayor orden.

Podemos tomar, también, las derivadas segunda o de orden más elevado. Tienen particular interés las derivadas parciales segundas mixtas. Consideremos las derivadas parciales mixtas de  $P$ :

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V\right)_V = \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{RT}{V}\right)\right]\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left[-\frac{RT}{V^2}\right]\right)_V = -\frac{R}{V^2} \quad (3.4)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right)_T = \frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{RT}{V}\right)\right]\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left[\frac{R}{V}\right]\right)_T = -\frac{R}{V^2}$$

Para todas las funciones de estado  $f$  y para nuestro caso específico de  $P$ , el orden en el que la función se diferencia no afecta al resultado. Por esta razón,

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial f(V, T)}{\partial V}\right)_T\right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial f(V, T)}{\partial T}\right)_V\right)_T \quad (3.5)$$

Debido a que la Ecuación (3.5) sólo es satisfecha por las funciones de estado  $f$ , se puede usar para determinar si una función  $f$  es una función de estado. Si  $f$  es una función de estado, podemos escribir  $\Delta f = \int_i^f df = f_{\text{final}} - f_{\text{inicial}}$ . Esta ecuación establece que  $f$  se puede expresar como una cantidad infinitesimal,  $df$ , que cuando se integra depende solamente de los estados inicial y final;  $df$  se denomina **diferencial exacta**. Un ejemplo de función de estado y su diferencial exacta son  $U$  y  $dU = dq - P_{\text{externa}} dV$ .

**PROBLEMA EJEMPLO 3.1**

a. Calcule

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y, \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x, \left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y, \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x, \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right)_x \text{ y } \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right)_y$$

para la función  $f(x, y) = ye^x + xy + x \ln y$ .b. Determine si  $f(x, y)$  es una función de estado de las variables  $x$  e  $y$ .c. Si  $f(x, y)$  es una función de estado de las variables  $x$  e  $y$ , ¿Cuál es la diferencial total?**Solución**

$$\text{a. } \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = ye^x + y + \ln y, \quad \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = e^x + x + \frac{x}{y}$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y = ye^x, \quad \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x = -\frac{x}{y^2}$$

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right)_x = e^x + 1 + \frac{1}{y}, \quad \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right)_y = e^x + 1 + \frac{1}{y}$$

b. Como hemos demostrado que

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x}{\partial x}\right)_y$$

$f(x, y)$  es una función de estado de las variables  $x$  e  $y$ . Nótese que cualquier función que se comporte bien y se pueda expresar en forma analítica es una función de estado.

c. La diferencial total viene dada por

$$\begin{aligned} df &= \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy \\ &= (ye^x + y + \ln y)dx + \left(e^x + x + \frac{x}{y}\right)dy \end{aligned}$$

Otros dos resultados importantes del cálculo diferencial se usan frecuentemente. Consideremos una función,  $z = f(x, y)$ , que se puede reagrupar como  $x = g(y, z)$  o  $y = h(x, z)$ . Por ejemplo, si  $P = nRT/V$ , entonces  $V = nRT/P$  y  $T = PV/nR$ . En este caso

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (3.6)$$

También se usa la **regla cíclica**:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (3.7)$$

Se pueden usar las Ecuaciones (3.6) y (3.7) para reformular la Ecuación (3.3):

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

T A B L A 3.1

Coeficientes de expansión isotérmica  
para sólidos y líquidos a 298 K

Elemento	$10^6 \beta \text{ (K}^{-1}\text{)}$	Elemento o Compuesto	$10^4 \beta \text{ (K}^{-1}\text{)}$
Ag(s)	18.9	Hg(l)	18.1
Al(s)	23.1	CCl <sub>4</sub> (l)	11.4
Au(s)	14.2	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (l)	14.6
Cu(s)	16.5	CH <sub>3</sub> OH(l)	14.9
Fe(s)	11.8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	11.2
Mg(s)	24.8	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (l)	10.5
Si(s)	2.6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	12.1
W(s)	4.5	H <sub>2</sub> O(l)	2.04
Zn(s)	30.2	H <sub>2</sub> O(s)	1.66

Fuentes: Benenson, W., Harris, J. W., Stocker, H. y Lutz, H., *Handbook of Physics*, Springer, New York, 2002; Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2002; Blachnik, R., Ed., *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4th ed., Springer, Berlin, 1998.

Supongamos que precisamos evaluar esta expresión para una sustancia específica, tal como el N<sub>2</sub> gas. ¿Qué cantidades debemos medir en el laboratorio para obtener el valor numérico de  $(\partial P/\partial T)_V$  y  $(\partial P/\partial V)_T$ ? Usando las Ecuaciones (3.6) y (3.7),

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1 \quad (3.8)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\beta}{\kappa} \quad \text{y}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{\kappa V}$$

donde  $\beta$  y  $\kappa$  son los valores del **coeficiente de dilatación térmica volumétrica** y la **compresibilidad isotérmica**, respectivamente, definidos por

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{y} \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (3.9)$$

Ambos  $(\partial V/\partial T)_P$  y  $(\partial V/\partial P)_T$  se pueden medir determinando el cambio del volumen del sistema cuando se varía la presión y la temperatura, mientras se mantiene constante la segunda variable.

Se incluye el signo menos en la definición de  $\kappa$  en la ecuación se toma para que los valores de la compresibilidad isotérmica sean positivos. Para pequeños cambios en  $T$  y  $P$ , las Ecuaciones (3.9) se pueden escribir en las formas más compactas  $V(T_2) = V(T_1)(1 + \beta[T_2 - T_1])$  y  $V(P_2) = V(P_1)(1 - \kappa[P_2 - P_1])$ . En las Tablas 3.1 y 3.2 se dan valores para  $\beta$  y  $\kappa$  para una serie de sólidos y líquidos seleccionados.

La Ecuación (3.8) es un ejemplo de derivadas parciales aparentemente abstractas que se pueden relacionar con cantidades determinadas experimentalmente usando las propiedades matemáticas de las funciones de estado. Usando las definiciones de  $\beta$  y  $\kappa$ , se puede escribir la Ecuación (3.3) en la forma

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} dT - \frac{1}{\kappa V} dV \quad (3.10)$$



TABLA 3.2

## Compresibilidad isotérmica a 298 K

Sustancia	$10^6 \kappa / \text{bar}^{-1}$	Sustancia	$10^6 \kappa / \text{bar}^{-1}$
Al(s)	1.33	Br <sub>2</sub> (l)	64
SiO <sub>2</sub> (s)	2.57	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	110
Ni(s)	0.513	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	61
TiO <sub>2</sub> (s)	0.56	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	94
Na(s)	13.4	CCl <sub>4</sub> (l)	103
Cu(s)	0.702	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (l)	125
C(grafito)	0.156	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (l)	126
Mn(s)	0.716	CH <sub>3</sub> OH(l)	120
Co(s)	0.525	CS <sub>2</sub> (l)	92.7
Au(s)	0.563	H <sub>2</sub> O(l)	45.9
Pb(s)	2.37	Hg(l)	3.91
Fe(s)	0.56	SiCl <sub>4</sub> (l)	165
Ge(s)	1.38	TiCl <sub>4</sub> (l)	89

Fuentes: Benenson, W., Harris, J. W., Stocker, H., y Lutz, H., *Handbook of Physics*, Springer, New York, 2002; Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2002; Blachnik, R., Ed., *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4th ed., Springer, Berlin, 1998.

que se puede integrar para dar

$$\Delta P = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\beta}{\kappa} dT - \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{\kappa V} dV \approx \frac{\beta}{\kappa} (T_f - T)_i - \frac{1}{\kappa} \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (3.11)$$

La segunda expresión en la Ecuación (3.11) es válida si  $\Delta T$  y  $\Delta V$  son suficientemente pequeños para que  $\beta$  y  $\kappa$  sean constantes en el intervalo de integración. El Problema Ejemplo 3.2 muestra una aplicación útil de esta ecuación.

## PROBLEMA EJEMPLO 3.2

Accidentalmente llegamos al final de la escala de un termómetro de etanol en vidrio, de forma que el volumen completo del capilar de vidrio está lleno. ¿Cuánto habrá aumentado la presión en el capilar si la temperatura ha aumentado en 10.0°C?

$\beta_{\text{vidrio}} = 4.00 \times 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$ ,  $\beta_{\text{etanol}} = 11.2 \times 10^{-4} (\text{°C})^{-1}$  y  $\kappa_{\text{etanol}} = 11.0 \times 10^{-5} (\text{bar})^{-1}$ . ¿Cree que el termómetro sobrevivirá al experimento?

## Solución

Usando la Ecuación (3.11),

$$\begin{aligned} \Delta P &= \int \frac{\beta_{\text{etanol}}}{\kappa} dT - \int \frac{1}{\kappa V} dV \approx \frac{\beta_{\text{etanol}}}{\kappa} \Delta T - \frac{1}{\kappa} \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &= \frac{\beta_{\text{etanol}}}{\kappa} \Delta T - \frac{1}{\kappa} \ln \frac{V_i (1 + \beta_{\text{vidrio}} \Delta T)}{V_i} \approx \frac{\beta_{\text{etanol}}}{\kappa} \Delta T - \frac{1}{\kappa} \frac{V_i \beta_{\text{vidrio}} \Delta T}{V_i} \\ &= \frac{(\beta_{\text{etanol}} - \beta_{\text{vidrio}})}{\kappa} \Delta T \\ &= \frac{(11.2 - 4.00) \times 10^{-4} (\text{°C})^{-1}}{11.0 \times 10^{-5} (\text{bar})^{-1}} \times 10.0 \text{°C} = 65.5 \text{ bar} \end{aligned}$$

En este cálculo hemos usado las relaciones  $V(T_2) = V(T_1)(1 + \beta[T_2 - T_1])$  y  $\ln(1+x) \approx x$  si  $x \ll 1$ .  
El vidrio no puede soportar un incremento tal de presión.

## 3.2 La dependencia de $U$ con $V$ y $T$

En esta sección, se usa el hecho de que  $dU$  es una diferencial exacta para establecer cómo varía  $U$  con  $T$  y  $V$ . Para una cantidad dada de una sustancia pura o una mezcla de composición fija,  $U$  está determinada por dos de las tres variables  $P$ ,  $V$  y  $T$ . Se podrían elegir otras combinaciones de las variables para discutir los cambios en  $U$ . Sin embargo, la discusión que sigue demuestra que es particularmente conveniente elegir las variables  $T$  y  $V$ . Como  $U$  es una función de estado, un cambio infinitesimal en  $U$  se puede escribir como

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.12)$$

Esta expresión nos dice que si las variables de estado cambian de  $T, V$  a  $T + dT, V + dV$ , el cambio en  $U$ ,  $dU$  se puede determinar del siguiente modo: determinamos la pendiente de  $U(T, V)$  con respecto a  $T$  y  $V$  y las evaluamos para  $T, V$ . Después, esas pendientes se multiplican por los incrementos  $dT$  y  $dV$ , respectivamente, y se suman los dos términos. En tanto en cuanto  $dT$  y  $dV$  sean cantidades infinitesimales, podemos despreciar las derivadas de orden elevado.

¿Cómo podemos obtener valores numéricos para  $(\partial U/\partial T)_V$  y  $(\partial U/\partial V)_T$ ? En lo que sigue, sólo consideramos trabajo  $P$ - $V$ . Combinando la Ecuación (3.12) y la expresión diferencial de la primera ley,

$$dq - P_{extema} dV = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.13)$$

El símbolo  $dq$  se usa para una cantidad infinitesimal de calor, con el fin de recordar que el calor no es una función de estado. Primero consideraremos los procesos a volumen constante para los que  $dV = 0$ , de forma que la Ecuación (3.13) queda como

$$dq_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.14)$$

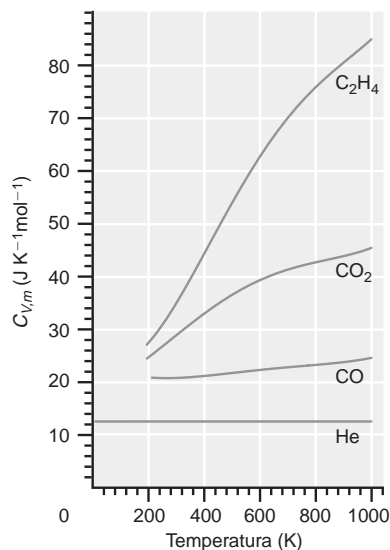
Nótese que en la ecuación previa,  $dq_V$  es el producto de una función de estado y una diferencial exacta. Por tanto,  $dq_V$  llega a ser como una función de estado, pero sólo a causa de que se ha especificado el camino ( $V$  constante). La cantidad  $dq$  no es una función de estado.

Pese a que la cantidad  $(\partial U/\partial T)_V$  parece muy abstracta, se puede realmente medir. Por ejemplo, imaginemos la inmersión en un baño de agua de un contenedor con paredes diatérmicas rígidas. Un proceso tal como una reacción química tiene lugar en el interior del contenedor y se mide el flujo de calor al medio. Si hay flujo de calor,  $dq_V$ , se observa un aumento o disminución de temperatura,  $dT$  entre el sistema y el baño de agua que lo rodea. Ambas cantidades se pueden medir. La ratio,  $dq_V/dT$ , es una forma especial de capacidad calorífica discutida en la Sección 2.4:

$$\frac{dq_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (3.15)$$

donde  $dq_V/dT$  corresponde al camino a volumen constante y se denomina **capacidad calorífica a volumen constante**.

La cantidad  $C_V$  es extensiva y depende del tamaño del sistema, mientras que  $C_{V,m}$  es una cantidad intensiva. Los experimentos demuestran que  $C_{V,m}$  tiene valores numéricos diferen-



**FIGURA 3.1**

Capacidades caloríficas molares  $C_{V,m}$  para un grupo de gases. Los átomos solamente tienen grados de libertad translacional y, por tanto, comparativamente tienen valores menores de  $C_{V,m}$ , que son independientes de la temperatura. Las moléculas con grados de libertad vibracional tienen valores más elevados de  $C_{V,m}$ , a temperaturas suficientemente elevadas como para activar las vibraciones.

tes para diferentes sustancias bajo las mismas condiciones. La observación demuestra que  $C_{V,m}$  siempre es positiva para una sola fase, sustancia pura o mezcla de composición fija, en tanto en cuanto no tengan lugar reacciones químicas o cambios de fase en el sistema. Para procesos sujetos a estas restricciones,  $U$  aumenta monótonamente con  $T$ . La Figura 3.1 muestra  $C_{V,m}$  en función de la temperatura, para varios átomos y moléculas en fase gaseosa.

Antes de continuar nuestra discusión sobre cómo determinar experimentalmente los cambios de  $U$  con  $T$  a  $V$  constante, para sistemas de sustancias puras o en mezclas, vamos a estudiar las capacidades caloríficas con más detalle, mirando al sistema en términos de un modelo microscópico.

En Termodinámica, el origen de la dependencia de  $C_{V,m}$  de la sustancia no es una cuestión a desvelar, porque a la Termodinámica no le concierne la estructura microscópica del sistema. Para obtener resultados numéricos en Termodinámica, propiedades dependientes del sistema, tales como  $C_{V,m}$  se obtienen del experimento o de la teoría. Se requiere un modelo microscópico para explicar por qué  $C_{V,m}$  para una sustancia particular tiene el valor que se ha medido. Por ejemplo, ¿por qué  $C_{V,m}$  es menor para el He gaseoso que para el metanol gaseoso? Para aumentar la temperatura en una cantidad  $dT$  en un sistema que contenga helio sólo, la energía translacional de los átomos debe aumentar. En contraste para obtener el mismo crecimiento  $dT$  en un sistema que contenga metanol, las energías rotacional, vibracional y translacional de las moléculas han de aumentar simultáneamente, debido a que todos los grados de libertad están en equilibrio entre sí. Por tanto, para un incremento de temperatura dado,  $dT$ , se debe añadir más energía por mol de metanol que por mol de He. Por esta razón,  $C_{V,m}$  es mayor para el metanol en fase gaseosa que para el He gaseoso.

La explicación precedente es válida para  $T$  alta, pero para  $T$  baja hay que aplicar consideraciones adicionales. Para excitar las rotaciones moleculares se requiere mucha menos energía que para las vibraciones. Por tanto, los grados de libertad rotacionales contribuyen al  $C_{V,m}$  de moléculas, incluso a baja temperatura, haciendo que sea mayor  $C_{V,m}$  para el CO que para He a 300 K. Sin embargo, los grados de libertad vibracionales sólo se excitan a alta  $T$ . Esto da lugar a un aumento gradual adicional de la  $C_{V,m}$  observada para CO y  $\text{CO}_2$ , relativa al He, para  $T > 300$  K. Debido a que el número de grados de libertad aumenta con el número de átomos,  $C_{V,m}$  es mayor para una molécula poliatómica, tal como  $\text{C}_2\text{H}_4$ , que para CO y  $\text{CO}_2$ , a una temperatura dada.

Con la definición de  $C_V$ , disponemos de una forma para determinar experimentalmente los cambios de  $U$  con  $T$  a  $V$  constante para sistemas de sustancias puras o mezclas de composición constante en ausencia de reacciones químicas o cambios de fase. Después que se ha obtenido  $C_V$  en función de  $T$  como se discutió en la Sección 2.4, se evalúa numéricamente la integral:

$$\Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT \quad (3.16)$$

Frecuentemente,  $C_{V,m}$  se puede tomar como constante en un intervalo de temperatura limitado. Si éste es el caso, la Ecuación (3.16) se simplifica a

$$\Delta U_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V \Delta T = n C_{V,m} \Delta T \quad (3.17)$$

que se puede escribir de otra forma para hacer explícita la relación entre  $q_V$  y  $\Delta U$ :

$$\int_i^f dq_V = \int_i^f \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad \text{o} \quad q_V = \Delta U \quad (3.18)$$

Pese a que  $dq$  no es una diferencial exacta, la integral tiene un valor único si está definido el camino, como en este caso (volumen constante). La Ecuación (3.18) muestra que  $\Delta U$  para un proceso arbitrario en un sistema cerrado en el que solamente se efectúa trabajo  $P$ - $V$ , se puede determinar midiendo  $q$  en condiciones de volumen constante. Como se discutirá en el Capítulo 4, la técnica de la bomba calorimétrica  $P$ - $V$  usa esta aproximación para determinar  $\Delta U$  en reacciones químicas.

A continuación vamos a considerar la dependencia de  $U$  con  $V$  a  $T$  constante, o  $(\partial U / \partial V)_T$ . Esta cantidad tiene unidades de  $\text{J/m}^3 = (\text{J/m})\text{m}^2 = \text{kgms}^{-2}/\text{m}^2 = \text{fuerza}/\text{área} = \text{presión}$ , y se

denomina **presión interna**. Para evaluar explícitamente la presión interna para diferentes sustancias, usaremos un resultado que se deduce en la discusión de la segunda ley de la Termodinámica en la Sección 5.12:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (3.19)$$

Usando esta ecuación, la diferencial total de la energía interna se puede escribir como,

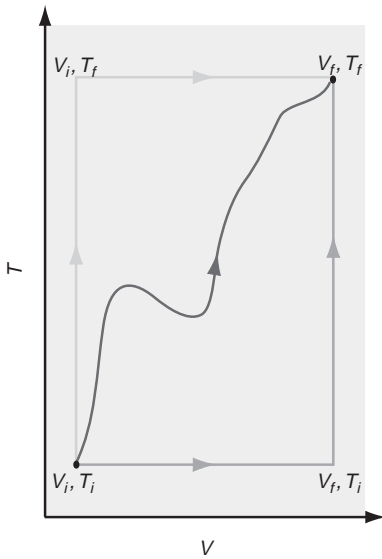
$$dU = dU_V + dU_T = C_V dT + \left[ T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV \quad (3.20)$$

En esta ecuación, se han usado los símbolos  $dU_V$  y  $dU_T$ , donde los subíndices indican qué variable es constante. La Ecuación (3.20) es un resultado importante que se aplica a sistemas conteniendo gases, o sólidos en una sola fase (o fases mezcladas de composición constante) si no ocurren reacciones químicas o cambios de fase. La ventaja de escribir  $dU$  en la forma dada por la Ecuación (3.20) más que la de la Ecuación (3.12) es que se puede evaluar  $(\partial U/\partial V)_T$  en términos de las variables del sistema  $P$ ,  $V$  y  $T$  y sus derivadas, todas accesibles experimentalmente.

Una vez que son conocidas  $(\partial U/\partial V)_T$  y  $(\partial U/\partial T)_V$ , se pueden usar estas cantidades para determinar  $dU$ . Como  $U$  es una función de estado, el camino seguido entre los estados inicial y final es irrelevante. En la Figura 3.2 se muestran tres caminos diferentes, y  $dU$  es el mismo para esos y cualquier otro camino que conecte  $V_i, T_i$  y  $V_f, T_f$ . Para simplificar el cálculo, el camino elegido consta de dos segmentos, en los que cambia una sola de las variables. Un ejemplo de un camino tal es  $V_i, T_i \rightarrow V_f, T_i \rightarrow V_f, T_f$ . Como  $T$  es constante en el primer segmento,

$$dU = dU_T = \left[ T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$$

Como  $V$  es constante en el segundo segmento,  $dU = dU_V = C_V dT$ . Finalmente, el cambio total  $dU$  es la suma de los cambios en los dos segmentos.



**FIGURA 3.2**  
Como  $U$  es una función de estado, todos los caminos que conectan  $V_i, T_i$  y  $V_f, T_f$  son igualmente válidos para calcular  $\Delta U$ . Por tanto, es irrelevante una especificación del camino.

### 3.3 ¿Depende la energía interna más fuertemente de $V$ o de $T$ ?

En el Capítulo 2 demostramos que  $U$  es una función solamente de  $T$  para un gas ideal. Sin embargo este enunciado no es cierto para gases reales, líquidos y sólidos en los que debemos considerar el cambio de  $U$  con  $V$ . En esta Sección, nos preguntamos cuál de las dependencias de  $U$  con la temperatura o el volumen es la más importante para determinar  $\Delta U$  en un proceso de interés. Para responder a esta pregunta, consideraremos separadamente sistemas que consten de un gas ideal, un gas real, un líquido y un sólido. El Problema ejemplo 3.3 muestra que la Ecuación (3.19) da un resultado único para un sistema que consta de un gas ideal.

#### PROBLEMA EJEMPLO 3.3

Evalúe  $(\partial U/\partial V)_T$  para un gas ideal y modifique convenientemente la Ecuación (3.20) para el caso específico de un gas ideal.

**Solución**

$$T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T\left(\frac{\partial [nRT/V]}{\partial T}\right)_V - P = \frac{nRT}{V} - P = 0$$

Por tanto,  $dU = C_V dT$ , mostrando que para un gas ideal,  $U$  sólo es función de  $T$ .

El Problema Ejemplo 3.3 muestra que  $U$  es función sólo de  $T$  para un gas ideal. Específicamente,  $U$  no es función de  $V$ . Este resultado es comprensible en términos de la función potencial de la Figura 1.6. Como las moléculas de un gas ideal no se atraen o repelen entre sí, no se requiere energía para cambiar su distancia promedio de separación (aumento o disminución de  $V$ ):

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT \quad (3.21)$$

Recuérdese que  $U$  es función sólo de  $T$ , y la Ecuación (3.21) vale para un gas ideal incluso si  $V$  no es constante.



**FIGURA 3.3**

Descripción esquemática del experimento de Joule para determinar  $(\partial U/\partial V)_T$ . Dos vasos esféricos, A y B, están separados por una válvula. Ambos vasos están sumergidos en un baño de agua, cuya temperatura está monitorizada. La presión inicial en cada vaso es la indicada.

Vamos a considerar la variación de  $U$  con  $T$  y  $V$  para un gas real. La determinación experimental de  $(\partial U/\partial V)_T$  fue llevada a cabo por James Joule usando un aparato consistente en dos matraces de vidrio separados por una llave de paso, sumergido en un baño de agua. En la Figura 3.3 se muestra una vista idealizada del experimento. Conforme se abre la válvula entre los dos recipientes, el gas, inicialmente en el volumen A, se expande completamente hasta llenar el volumen A + B. Para interpretar el resultado de este experimento, es importante comprender dónde se sitúan los límites entre el sistema y el medio. Aquí, decidimos situar el límite del sistema de forma que incluya todo el gas. Inicialmente el límite se sitúa totalmente en  $V_A$ , pero se mueve durante la expansión de forma que continúa incluyendo todas las moléculas del gas. Con esta elección, el volumen del sistema cambia de  $V_A$  antes de la expansión, a  $V_A + V_B$  después de que tenga lugar la expansión.

La primera ley de la Termodinámica [Ecuación (3.13)] establece que

$$dq - P_{externa} dV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

Sin embargo, todo el gas está contenido en el sistema; por tanto,  $P_{externa} = 0$  debido a que el vacío no ejerce ninguna presión. Por tanto, la Ecuación (3.13) queda

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3.22)$$

Dentro de la precisión experimental, Joule encontró que  $dT_{medio} = 0$ . Como el baño de agua y el sistema están en equilibrio térmico,  $dT = dT_{medio} = 0$ . Con esta observación Joule concluyó que  $dq = 0$ . Por tanto, la Ecuación (3.22) se transforma en

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = 0 \quad (3.23)$$

Como  $dV \neq 0$ , Joule concluyó que  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ . El experimento de Joule no fue definitivo, debido a que la sensibilidad experimental era limitada, como se muestra en el Problema Ejemplo 3.4.

#### PROBLEMA EJEMPLO 3.4

En el experimento de Joule para determinar  $(\partial U/\partial V)_T$ , las capacidades caloríficas del gas y del baño de agua que lo rodea están relacionadas por  $C_{alrededores}/C_{sistema} \approx 1000$ . Si la precisión con la que se podía medir la temperatura del medio es  $\pm 0.006^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es el mínimo cambio detectable en la temperatura del gas?

#### Solución

Veamos el montaje experimental como dos sistemas interactuando en un recinto adiabático rígido. El primero es el volumen de los vasos A y B, y el segundo es el

baño de agua y los vasos. Como los dos sistemas interactuantes están aislados del resto del universo,

$$q = C_{\text{baño agua}} \Delta T_{\text{baño agua}} + C_{\text{gas}} \Delta T_{\text{gas}} = 0$$

$$\Delta T_{\text{gas}} = -\frac{C_{\text{baño agua}}}{C_{\text{gas}}} \Delta T_{\text{baño agua}} = -1000 \times (\pm 0.006^\circ \text{C}) = \mp 6^\circ \text{C}$$

En este cálculo,  $\Delta T_{\text{gas}}$  es el cambio de temperatura que sufre el gas expandido hasta alcanzar el equilibrio térmico con el baño de agua, que es el negativo del cambio de la temperatura durante la expansión.

Como el mínimo valor detectable de  $\Delta T_{\text{gas}}$  es más bien grande, este aparato es claramente inadecuado para medir pequeños cambios en la temperatura del gas en una expansión.

Joule en colaboración con William Thompson (Lord Kelvin) llevaron a cabo experimentos más sensibles. Estos experimentos, que se discuten en la Sección 3.8, demostraron que  $(\partial U/\partial V)_T$  es pequeño, pero no cero, para gases reales.

El Problema Ejemplo 3.3 ha mostrado que  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  para un gas ideal. Vamos a calcular  $(\partial U/\partial V)_T$  y  $\Delta U_T = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U/\partial V)_T dV_m$  para un gas real, en el que se emplea la Ecuación de van der Waals para describir el gas, como ilustra el Problema Ejemplo 3.5.

#### PROBLEMA EJEMPLO 3.5

Sea un gas descrito por la ecuación de estado de van der Waals,  $P = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$ . Use esta ecuación para completar estas tareas:

- Calcule  $(\partial U/\partial V)_T$  usando  $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$ .
- Deduzca una expresión para el cambio de energía interna,  $\Delta U_T = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U/\partial V)_T dV_m$ , al comprimir un gas de van der Waals desde un volumen molar inicial de  $V_{m,i}$  a un volumen molar final de  $V_{m,f}$  a temperatura constante.

**Solución**

$$\text{a. } T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = T \left( \frac{\partial \left[ \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right]}{\partial T} \right)_V - P = \frac{RT}{V_m - b} - P$$

$$= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m^2} = \frac{a}{V_m^2}$$

$$\text{b. } \Delta U_{T,m} = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} \left( \frac{\partial U_m}{\partial V} \right)_T dV_m = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} \frac{a}{V_m^2} dV_m = a \left( \frac{1}{V_{m,i}} - \frac{1}{V_{m,f}} \right)$$

Nótese que  $\Delta U_{T,m}$  es cero si la parte atractiva del potencial intermolecular es cero.

El Problema Ejemplo 3.5 demuestra que  $(\partial U/\partial V)_T \neq 0$ , y  $\Delta U_{T,m}$  se puede calcular si se conoce la ecuación de estado del gas real. Esto permite determinar la importancia relativa de  $\Delta U_{T,m} = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U_m/\partial V)_T dV_m$  y  $\Delta U_{V,m} = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT$  en un proceso en el que cambian tanto  $T$  como  $V$ , como se muestra en el Problema Ejemplo 3.6.

**PROBLEMA EJEMPLO 3.6**

Una muestra de  $N_2$  sufre un cambio desde un estado inicial descrito por  $T = 200$  K y  $P_i = 5.00$  bar a un estado final descrito por  $T = 400$  K y  $P_f = 20.0$  bar. Tratamos al  $N_2$  como un gas de van der Waals con parámetros  $a = 0.137$  Pa m<sup>6</sup> mol<sup>-2</sup> y  $b = 3.87 \times 10^{-5}$  m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>. Usaremos el camino  $N_2(g, T = 200$  K,  $P = 5.00$  bar)  $\rightarrow$   $N_2(g, T = 200$  K,  $P = 20.0$  bar)  $\rightarrow$   $N_2(g, T = 400$  K,  $P = 20.0$  bar), teniendo en mente que todos los caminos dan la misma respuesta para  $\Delta U$  del proceso total.

a. Calcule  $\Delta U_{T,m} = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U_m / \partial V)_T dV_m$  usando el resultado del Problema Ejemplo 3.5. Nótese que  $V_{m,i} = 3.28 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> y  $V_{m,f} = 7.88 \times 10^{-4}$  m<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 200 K, calculados usando la Ecuación de estado de van der Waals.

b. Calcule  $\Delta U_{V,m} = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT$  usando la siguiente relación para  $C_{V,m}$  en este intervalo de temperatura:

$$\frac{C_{V,m}}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}} = 22.50 - 1.187 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 2.3968 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} - 1.0176 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

Las ratios  $T^n/\text{K}^n$  aseguran que  $C_{V,m}$  tiene las dimensiones correctas.

c. Compare las dos contribuciones a  $\Delta U_m$ . ¿Se puede despreciar  $\Delta U_{T,m}$  frente a  $\Delta U_{V,m}$ ?

**Solución**

a. Usando el resultado del Problema Ejemplo 3.5,

$$\begin{aligned} \Delta U_{T,m} &= a \left( \frac{1}{V_{m,i}} - \frac{1}{V_{m,f}} \right) = 0.137 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-3} \\ &\times \left( \frac{1}{3.28 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} - \frac{1}{7.88 \times 10^{-4} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \right) = -132 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{b. } \Delta U_{V,m} &= \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT = \int_{200}^{400} \left( 22.50 - 1.187 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 2.3968 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right. \\ &\quad \left. - 1.0176 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3} \right) \\ &\quad \times d \left( \frac{T}{\text{K}} \right) \text{ J mol}^{-1} \\ &= (4.50 - 0.712 + 0.447 - 0.0610) \text{ kJ mol}^{-1} = 4.17 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

c.  $\Delta U_{T,m}$  es 3.1% de  $\Delta U_{V,m}$  en este caso. En este ejemplo, y en la mayoría de procesos, se puede despreciar  $\Delta U_{T,m}$  frente a  $\Delta U_{V,m}$  para gases reales.

Los cálculos de los Problemas Ejemplo 3.5 y 3.6 muestran que es una buena aproximación  $\Delta U_{T,m} = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U_m / \partial V)_T dV_m \approx 0$  para los gases reales en la mayoría de condiciones. Por tanto, es suficientemente preciso considerar  $U$  como función sólo de  $T$  [ $U = U(T)$ ] para gases reales en procesos que no conlleven densidades de gas inusualmente elevadas.

Tras discutir los gases ideales y los reales, ¿qué podemos decir sobre la magnitud relativa de  $\Delta U_{T,m} = \int_{V_{m,i}}^{V_{m,f}} (\partial U_m / \partial V)_T dV_m$  y  $\Delta U_{V,m} = \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT$  para procesos que impliquen a líquidos o sólidos? A partir de los experimentos, se sabe que la densidad de los líquidos y sólidos varía sólo ligeramente con la presión externa en el intervalo en el que las dos formas de la materia son estables. Esta conclusión no es válida para condiciones de presión extremadamente elevadas, tales como las del interior de los planetas o las estrellas. Sin embargo, es seguro decir que  $dV$  para un sólido o líquido es muy pequeño en la mayoría de procesos. Por tanto,

$$\Delta U_{T, \text{sólido, líq}} = \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \approx \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \Delta V \approx 0 \quad (3.24)$$

ya que  $\Delta V \approx 0$ . Este resultado es válido incluso si  $(\partial U / \partial V)_T$  es grande.

La conclusión que podemos extraer de esta Sección es la siguiente: en la mayor parte de condiciones que enfrentan los químicos en el laboratorio,  $U$  se puede considerar como función sólo de  $T$  para todas las sustancias. La siguiente Ecuación es una buena aproximación, incluso si  $V$  no es constante en el proceso considerado:

$$U(T_f, V_f) - U(T_i, V_i) = \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V dT = n \int_{T_i}^{T_f} C_{V,m} dT \quad (3.25)$$

Nótese que la Ecuación (3.25) sólo es aplicable a un proceso en el que no hay cambio en la fase del sistema, tal como la vaporización o la fusión, y en el que no hay reacciones químicas. Los cambios de  $U$  derivados de estos procesos se discutirán en los Capítulos 4 y 6.

### 3.4 La variación de la entalpía con la temperatura a presión constante

Al igual que  $U$ ,  $H$  se puede definir como una función de cualesquiera dos de las tres variables  $P$ ,  $V$  y  $T$ . Fue conveniente elegir  $U$  como función de  $T$  y  $V$  debido a que esta elección da lugar a la identidad  $\Delta U = q_V$ . Usando un razonamiento similar, elegimos que  $H$  sea función de  $T$  y  $P$ . ¿Cómo varía  $H$  con  $P$  y  $T$ ? Discutimos a continuación la variación de  $H$  con  $T$  a  $P$  constante, y diferimos a la Sección 3.6 la discusión de la variación de  $H$  con  $P$  a  $T$  constante.

Consideremos el proceso a presión constante mostrado esquemáticamente en la Figura 3.4. Para este proceso definido por  $P = P_{\text{externa}}$ ,

$$dU = dq_P - P dV \quad (3.26)$$

Pese a que la integral  $dq$  depende, en general, del camino, tiene un valor único en este caso, ya que se especifica el camino, es decir,  $P = P_{\text{externa}} = \text{constante}$ . Integrando ambos miembros de la Ecuación (3.26),

$$\int_i^f dU = \int_i^f dq_P - \int_i^f P dV \quad \text{o} \quad U_f - U_i = q_P - P(V_f - V_i) \quad (3.27)$$

Como  $P = P_f = P_i$ , esta ecuación se puede reescribir como

$$(U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = q_P \quad \text{o} \quad \Delta H = q_P \quad (3.28)$$

La Ecuación precedente muestra que el valor de  $\Delta H$  se puede determinar para un proceso arbitrario a  $P$  constante, en un sistema cerrado en el que sólo se efectúe trabajo  $P$ - $V$ , midiendo simplemente  $q_P$ , el calor transferido entre el sistema y el medio en un proceso a presión constante. Nótese la similitud entre las Ecuaciones (3.28) y (3.18). Para un proceso arbitrario en un sistema cerrado en el que no se efectúa otro trabajo que el  $P$ - $V$ ,  $\Delta U = q_V$  si el proceso tiene lugar a  $V$  constante, y  $\Delta H = q_P$  si el proceso tiene lugar a  $P$  constante. Estas dos ecuaciones son la base fundamental de las técnicas experimentales de las bombas calorimétricas y la calorimetría a presión constante discutidas en el Capítulo 4.

Una aplicación útil de la Ecuación (3.28) es la determinación experimental de  $\Delta H$  y  $\Delta U$  de fusión y vaporización para una sustancia dada. Fusión (sólido  $\rightarrow$  líquido) y vaporización (líquido  $\rightarrow$  gas) ocurren a temperatura constante si el sistema se mantiene a presión constante y el calor fluye a través de los límites del sistema y el medio. En ambas transiciones de fase, deben superarse las interacciones atractivas entre las moléculas del sistema. Por tanto,  $q > 0$  en ambos casos y  $C_P \rightarrow \infty$ . Como  $\Delta H = q_P$ ,  $\Delta H_{\text{fusión}}$  y  $\Delta H_{\text{vaporización}}$  se pueden determinar midiendo el calor necesario para efectuar la transición a presión constante. Como  $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ , a  $P$  constante,

$$\Delta U_{\text{vaporización}} = \Delta H_{\text{vaporización}} - P \Delta V_{\text{vaporización}} > 0 \quad (3.29)$$

El cambio de volumen debido a la vaporización es  $\Delta V_{\text{vaporización}} = V_{\text{gas}} - V_{\text{líquido}} \gg 0$ ; por tanto,  $\Delta U_{\text{vaporización}} < \Delta H_{\text{vaporización}}$ . Una expresión análoga a la Ecuación (3.29) se puede escribir re-

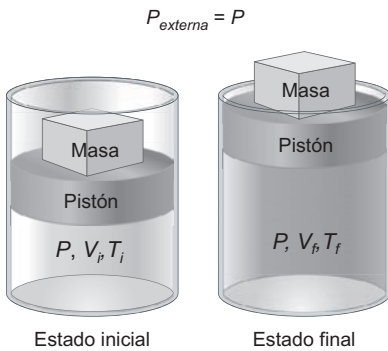


FIGURA 3.4 Se muestran los estados inicial y final para un proceso indefinido que tiene lugar a presión constante.



lacionando  $\Delta U_{\text{fusión}}$  y  $\Delta H_{\text{fusión}}$ . Nótese que  $\Delta V_{\text{fusión}}$  es mucho menor que  $\Delta V_{\text{vaporización}}$  y puede ser positivo o negativo. Por tanto,  $\Delta U_{\text{fusión}} \approx \Delta H_{\text{fusión}}$ . La termodinámica de la fusión y la vaporización se discutirán con más detalle en el Capítulo 8.

Como  $H$  es una función de estado,  $dH$  es una diferencial exacta, lo que nos permite ligar  $(\partial H/\partial T)_P$  a una cantidad medible. En analogía con la discusión precedente para  $dU$ ,  $dH$  se escribe en la forma

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP \quad (3.30)$$

Como  $dP = 0$  a  $P$  constante, y  $dH = dq_P$  a partir de la Ecuación (3.28), la Ecuación (3.30) se transforma en

$$dq_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT \quad (3.31)$$

La Ecuación (3.31) permite definir la **capacidad calorífica a presión constante**,  $C_P$ , de forma análoga a  $C_V$  en la Ecuación (3.15):

$$C_P \equiv \frac{dq_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (3.32)$$

Pese a que esta ecuación parece abstracta,  $C_P$  es una cantidad medible. Para medirla, sólo se necesita determinar el flujo de calor a o desde el medio para un proceso a presión constante, en función del cambio de temperatura en el límite en el que  $dT$  y  $dq$  tienden a cero y eso da lugar a la relación  $\lim_{dT \rightarrow 0} (dq/dT)_P$ .

Como en el caso de  $C_V$ ,  $C_P$  es una propiedad extensiva del sistema y varía de una sustancia a otra. Se debe conocer la dependencia de  $C_P$  con la temperatura para calcular el cambio de  $H$  con  $T$ . En general, para un proceso a presión constante en el que no hay cambio de fase en el sistema y no hay reacciones químicas,

$$\Delta H_P = \int_{T_i}^{T_f} C_P(T) dT = n \int_{T_i}^{T_f} C_{P,m}(T) dT \quad (3.33)$$

Si la variación de temperatura es suficientemente pequeña, se supone, usualmente, que  $C_P$  es constante. En este caso,

$$\Delta H_P = C_P \Delta T = n C_{P,m} \Delta T \quad (3.34)$$

Los cambios de entalpía que derivan de las reacciones químicas y los cambios de fase no se pueden calcular usando las Ecuaciones (3.33) y (3.34). El cálculo de  $\Delta H$  para estos procesos se discutirá en los Capítulos 4 y 6.

#### PROBLEMA EJEMPLO 3.7

Una muestra de 143.0 g de  $C(s)$  en forma de grafito se calienta de 300 a 600 K a presión constante. En este intervalo de temperaturas,  $C_{P,m}$

$$\begin{aligned} \frac{C_{P,m}}{\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}} = & -12.19 + 0.1126 \frac{T}{\text{K}} - 1.947 \times 10^{-4} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 1.919 \times 10^{-7} \frac{T^3}{\text{K}^3} \\ & - 7.800 \times 10^{-11} \frac{T^4}{\text{K}^4} \end{aligned}$$

Calcule  $\Delta H$  y  $q_P$ . ¿Cuál es el error relativo de  $\Delta H$  si se desprecian los términos dependientes de la temperatura de  $C_{P,m}$  y suponga que  $C_{P,m}$  mantiene constante su valor a 300 K en el intervalo de temperatura?

**Solución**

$$\begin{aligned}\Delta H &= \frac{m}{M} \int_{T_i}^{T_f} C_{P,m}(T) dT \\ &= \frac{143.0 \text{ g}}{12.00 \text{ g mol}^{-1}} \frac{\text{J}}{\text{mol}} \int_{300}^{600} \left( -12.19 + 1.1126 \frac{T}{\text{K}} - 1.947 \times 10^{-4} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 1.919 \right. \\ &\quad \left. \times 10^{-7} \frac{T^3}{\text{K}^3} - 7.800 \times 10^{-11} \frac{T^4}{\text{K}^4} \right) d \frac{T}{\text{K}} \\ &= \frac{143.0}{12.00} \times \left[ -12.19 \frac{T}{\text{K}} + 0.0563 \frac{T^2}{\text{K}^2} - 6.49 \times 10^{-5} \frac{T^3}{\text{K}^3} + 4.798 \right. \\ &\quad \left. \times 10^{-8} \frac{T^4}{\text{K}^4} - 1.56 \times 10^{-11} \frac{T^5}{\text{K}^5} \right]_{300}^{600} \quad \text{J} = 46.85 \text{ kJ}\end{aligned}$$

A partir de la Ecuación (3.28),  $\Delta H = q_p$ .

Si suponemos que  $C_{P,m} = 8.617 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , que es el valor calculado a 300 K,  $\Delta H = 143.0 \text{ g}/12.00 \text{ g mol}^{-1} \times 8.617 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times [600 \text{ K} - 300 \text{ K}] = 30.81 \text{ kJ}$ .

El error relativo es  $(30.81 \text{ kJ} - 46.85 \text{ kJ})/46.85 \text{ kJ} = -34\%$ . En este caso, no es razonable suponer que  $C_{P,m}$  es independiente de la temperatura.

### 3.5 ¿Cómo están relacionados $C_P$ y $C_V$ ?

Hasta ahora, se han definido dos capacidades caloríficas separadas,  $C_P$  y  $C_V$ . ¿Están relacionadas estas cantidades? Para responder a esta cuestión, escribimos la forma diferencial de la primera ley como

$$dq = C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + P_{\text{externa}} dV \quad (3.35)$$

Consideremos un proceso que procede a presión constante, para el que  $P = P_{\text{externa}}$ . En este caso, la Ecuación (3.35) se transforma en

$$dq_p = C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + P dV \quad (3.36)$$

Como  $dq_p = C_P dT$ ,

$$\begin{aligned}C_P &= C_V + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = C_V + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= C_V + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P\end{aligned} \quad (3.37)$$

Para obtener la función (3.37), se dividen los dos miembros de la Ecuación (3.36) por  $dT$ , y la relación de cambio  $dV/dT$  se ha transformado en derivadas parciales a  $P$  constante. En el último caso se ha usado la Ecuación (3.19). Usando la Ecuación (3.9) y la regla cíclica, se puede simplificar la Ecuación (3.37) a

$$C_P = C_V + TV \frac{\beta^2}{\kappa} \quad \text{o} \quad C_{P,m} = C_{V,m} + TV_m \frac{\beta^2}{\kappa} \quad (3.38)$$

La Ecuación (3.38) proporciona otro ejemplo de la utilidad de la teoría formal de la termodinámica al ligar las derivadas parciales, aparentemente abstractas, con los datos disponibles experimentalmente. La diferencia entre  $C_P$  y  $C_V$  se pueden determinar a una temperatura dada conociendo solamente el volumen molar, el coeficiente de la expansión térmica y la compresibilidad isotérmica.

A continuación aplicamos la Ecuación (3.38) a gases ideales y reales, así como a líquidos y sólidos, en ausencia de cambios de fase y reacciones químicas. Como  $\beta$  y  $\kappa$  son siempre positivos para gases reales e ideales,  $C_p - C_v > 0$  para esas sustancias. En primer lugar  $C_p - C_v$  se calcula para un gas ideal y entonces se calcula para líquidos y sólidos. Para un gas ideal,  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  como se muestra en el Problema Ejemplo 3.3, y  $P(\partial V/\partial T)_p = P(nR/P) = nR$  de forma que la Ecuación (3.37) se convierte en

$$C_p - C_v = nR \quad (3.39)$$

Este resultado se introdujo sin deducción en la Sección 2.4. La derivada parcial  $(\partial V/\partial T)_p = V\beta$  es mucho más pequeña para líquidos y sólidos que para gases. Por tanto, generalmente

$$C_v \gg \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.40)$$

de forma que  $C_p \approx C_v$  para un líquido o un sólido. Como se demostró previamente en el Problema Ejemplo 3.2, no es factible llevar a cabo experimentos de calentamiento de líquidos y sólidos a volumen constante, debido a que conllevan incrementos de presión grandes. Por tanto, la capacidad calorífica tabulada para líquidos y sólidos es  $C_{p,m}$  en lugar de  $C_{v,m}$ .

### 3.6 La variación de la entalpía con la presión a temperatura constante

En la Sección previa, hemos aprendido cómo cambia  $H$  con  $T$  a  $P$  constante. Para calcular cómo cambia  $H$  con ambas,  $P$  y  $T$ , se debe calcular  $(\partial H/\partial P)_T$ . La derivada parcial  $(\partial H/\partial P)_T$  es menos directa de determinar en un experimento que  $(\partial H/\partial T)_p$ . Como hemos visto, en mucho a procesos que implican cambios en ambas,  $P$  y  $T$ ,  $(\partial H/\partial T)_p dT \gg (\partial H/\partial P)_T dP$  y la dependencia con la presión de  $H$  se puede despreciar frente a la dependencia con la temperatura. Sin embargo, el conocimiento de que  $(\partial H/\partial P)_T$  no es nula es crucial para comprender el funcionamiento de un refrigerador y la licuefacción de gases. La siguiente discusión es aplicable a gases, líquidos y sólidos.

Dada la definición  $H = U + PV$ , comenzamos escribiendo  $dH$  como

$$dH = dU + P dV + V dP \quad (3.41)$$

Sustituyendo las formas diferenciales de  $dU$  y  $dH$ ,

$$\begin{aligned} C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP &= C_v dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + P dV + V dP \\ &= C_v dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] dV + V dP \end{aligned} \quad (3.42)$$

Para procesos isotérmicos,  $dT = 0$ , y la Ecuación (3.42) se puede reagrupar como

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V \quad (3.43)$$

Usando la Ecuación (3.19) para  $(\partial U/\partial V)_T$ ,

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T &= T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V \\ &= V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \end{aligned} \quad (3.44)$$

La segunda formulación de la Ecuación (3.44) se obtiene mediante la aplicación de la regla cíclica [Ecuación (3.7)]. Esta ecuación es aplicable a todos los sistemas que contienen sustancias puras o mezclas con una composición fija, suponiendo que no tienen lugar cambios de fase o reacciones químicas. La cantidad  $(\partial H/\partial P)_T$  se evalúa para un gas ideal en el Problema Ejemplo 3.8.

**PROBLEMA EJEMPLO 3.8**

Evalue  $(\partial H/\partial P)_T$  para un gas ideal.

**Solución**

$$(\partial P/\partial T)_V = (\partial[nRT/V]/\partial T)_V = nR/V \text{ y } (\partial V/\partial P)_T = RT(d[nRT/P]/dP)_T \\ = -nRT/P^2 \text{ para un gas ideal. Por tanto,}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + V = T\frac{nR}{V}\left(-\frac{nRT}{P^2}\right) + V = -\frac{nRT}{P}\frac{nRT}{nRT} + V = 0$$

Este resultado se puede deducir directamente de la definición  $H = U + PV$ . Para un gas ideal,  $U = U(T)$  solamente y  $PV = nRT$ . Por tanto,  $H = H(T)$  para un gas ideal y  $(\partial H/\partial P)_T = 0$ .

Debido a que el Problema Ejemplo 3.8 muestra que  $H$  es función solamente de  $T$  para un gas ideal,

$$\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT = n \int_{T_i}^{T_f} C_{p,m}(T) dT \quad (3.45)$$

para un gas ideal. Como  $H$  es función sólo de  $T$ , la Ecuación (3.45) es válida para un gas ideal incluso si  $P$  no es constante. Este resultado también es comprensible en términos de la función potencial de la Figura 1.6. Como las moléculas no se atraen ni repelen entre sí, no se requiere energía para que haya cambios en la distancia de separación promedio (aumento o disminución de  $P$ ).

A continuación aplicamos la Ecuación (3.44) en su forma general a varios tipos de sistemas. Como se muestra en el Problema Ejemplo 3.8,  $(\partial H/\partial P)_T = 0$  para un gas ideal. Para líquidos y sólidos, el primer término de la Ecuación (3.44),  $T(\partial P/\partial T)_V(\partial V/\partial P)_T$ , es, usualmente, mucho más pequeño que  $V$ . Éste es el caso debido a que  $(\partial V/\partial P)_T$  es muy pequeño, lo cual es consistente con nuestra experiencia de que los líquidos y sólidos son difíciles de comprimir. La Ecuación (3.44) establece que para líquidos y sólidos,  $(\partial H/\partial P)_T \approx V$  en buena aproximación, y  $dH$  se puede escribir como

$$dH \approx C_p dT + V dP \quad (3.46)$$

para sistemas consistentes en líquidos y sólidos, solamente.

**PROBLEMA EJEMPLO 3.9**

Calcule el cambio de entalpía cuando 124 g de metanol líquido a 1.00 bar y 298 K sufren un cambio de estado a 2.50 bar y 425 K. La densidad del metanol líquido en esas condiciones es  $0.791 \text{ g cm}^{-3}$ , y  $C_{p,m}$  para el metanol líquido es  $81.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

**Solución**

Como  $H$  es una función de estado, cualquier camino entre los estados inicial y final darán el mismo  $\Delta H$ . Elegimos el camino metanol ( $l$ , 1.00 bar, 298 K)  $\rightarrow$  metanol ( $l$ , 1.00 bar, 425 K)  $\rightarrow$  metanol ( $l$ , 2.50 bar, 425 K). La primera etapa es isotérmica y la segunda es isobárica. El cambio total de  $H$  es

$$\begin{aligned}\Delta H &= n \int_{T_i}^{T_f} C_{P,m} dT + \int_{P_i}^{P_f} V dP \approx n C_{P,m} (T_f - T_i) + V (P_f - P_i) \\ &= 81.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \frac{124 \text{ g}}{32.04 \text{ g mol}^{-1}} \times (425 \text{ K} - 298 \text{ K}) \\ &\quad + \frac{124 \text{ g}}{0.791 \text{ g cm}^{-3}} \times \frac{10^{-6} \text{ m}^3}{\text{cm}^3} \times (2.50 \text{ bar} - 1.00 \text{ bar}) \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{\text{bar}} \\ &= 39.9 \times 10^3 \text{ J} + 23.5 \text{ J} \approx 39.9 \text{ kJ}\end{aligned}$$

Nótese que la contribución del cambio en  $T$  a  $\Delta H$  es mucho mayor que la procedente del cambio en  $P$ .

El Problema Ejemplo 3.9 muestra que debido a que los volúmenes molares de líquidos y sólidos son pequeños,  $H$  cambia mucho más rápidamente con  $T$  que con  $P$ . Bajo la mayor parte de condiciones, se puede suponer que  $H$  es una función solamente de  $T$  en líquidos y sólidos. Se encuentran excepciones a esta regla en astrofísica o geofísica, en donde se dan cambios de presión extremadamente grandes.

La conclusión que podemos extraer de esta Sección es la siguiente: bajo la mayoría de condiciones que los químicos encuentran en el laboratorio,  $H$  se puede entender como una función sólo de  $T$  en líquidos y sólidos. Entonces es buena aproximación escribir

$$H(T_f, P_f) - H(T_i, P_i) = \Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_P dT = n \int_{T_i}^{T_f} C_{P,m} dT \quad (3.47)$$

incluso si  $P$  no es constante en el proceso en consideración. La dependencia de  $H$  con  $P$  para gases reales, se discutirá en las Secciones 3.7 y 3.8 en conexión con el experimento de Joule-Thomson.

Nótese que la Ecuación (3.47) solamente es aplicable en procesos en los que no hay cambios de fase en el sistema, tales como la vaporización o la fusión, y en los que no hay reacciones químicas. Los cambios de  $H$  que provienen de las reacciones químicas y los cambios de fase se discutirán en los Capítulos 4 y 6.

Habiendo tratado los sólidos, líquidos y gases ideales, nos faltan los gases reales. Para los gases reales,  $(\partial H/\partial P)_T$  y  $(\partial U/\partial V)_T$  son pequeños, pero todavía tienen un efecto considerable en las propiedades de los gases tras la expansión o compresión. La tecnología convencional para la licuefacción de gases y para el funcionamiento de los refrigeradores se basa en el hecho de que  $(\partial H/\partial P)_T$  y  $(\partial U/\partial V)_T$  no son cero para los gases reales. Para deducir una fórmula útil para calcular  $(\partial H/\partial P)_T$  para un gas real, en la siguiente Sección discutimos el experimento de Joule-Thomson.

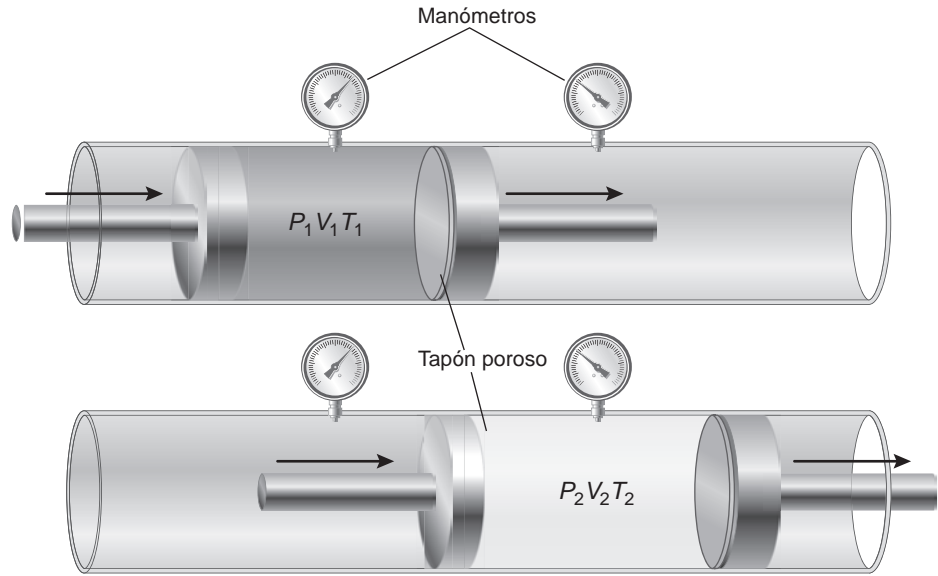
## 3.7 El experimento de Joule-Thomson

Si se abre totalmente la válvula de un cilindro de  $\text{N}_2$  comprimido a 298 K se cubre con escarcha, demostrando que la temperatura de la válvula está por debajo del punto de congelación del  $\text{H}_2\text{O}$ . Un experimento similar con un cilindro de  $\text{H}_2$  da lugar a un considerable aumento de la temperatura y, potencialmente, una explosión. ¿Cómo pueden comprenderse estos efectos? Para explicarlo, vamos a discutir el **experimento de Joule-Thomson**.

En la Figura 3.5 se muestra el experimento de Joule-Thomson, que se puede ver como una versión mejorada del experimento de Joule ya que permite medir  $(\partial U/\partial V)_T$  con mu-

FIGURA 3.5

En el experimento de Joule-Thomson, se fuerza un gas a través de un tapón poroso, usando un mecanismo de pistón y cilindro. Los pistones se mueven para mantener constante la presión en cada región. Hay una apreciable caída de presión a través del tapón y se mide el cambio de temperatura del gas. Las figuras superior e inferior muestran los estados inicial y final, respectivamente. Como se muestra en el texto, si el conjunto del cilindro y el pistón forman una pared adiabática entre el sistema (los gases a ambas caras del tapón) y el medio, la expansión es isentálpica.



cha mayor sensibilidad que el experimento de Joule. En este experimento, el gas fluye desde un cilindro a alta presión a la izquierda a un cilindro a baja presión a la derecha, a través de un tapón poroso de un tubo aislado. Los pistones se mueven para mantener la presión inalterada en cada región hasta que todo el gas se ha transferido a la región de la derecha del tapón poroso. Si se usa  $N_2$  en el proceso de expansión ( $P_1 > P_2$ ), se encuentra que  $T_2 < T_1$ ; en otras palabras, el gas se enfría cuando se expande. ¿Cuál es el origen de este efecto? Consideremos una cantidad de gas igual al volumen inicial  $V_1$  que pasa a través del aparato de izquierda a derecha. El trabajo total en este proceso es la suma del trabajo llevado a cabo por el movimiento de los pistones en cada cara del tapón separadamente:

$$w = w_{izq} + w_{der} = - \int_{V_1}^0 P_1 dV - \int_0^{V_2} P_2 dV = -P_2 V_2 + P_1 V_1 \quad (3.48)$$

Como el tubo está aislado,  $q = 0$ , y

$$\Delta U = U_2 - U_1 = w = -P_2 V_2 + P_1 V_1 \quad (3.49)$$

Esta ecuación se reagrupa en la forma

$$U_2 + P_2 V_2 = U_1 + P_1 V_1 \quad \text{o} \quad H_2 = H_1 \quad (3.50)$$

Nótese que la entalpía es constante en la expansión, esto es, la expansión es **isentálpica**. Para las condiciones del experimento, usando  $N_2$ , tanto  $dT$  como  $dP$  son negativas, de forma que  $(\partial T / \partial P)_H > 0$ . La relación de cambio limitante determinada experimentalmente de  $\Delta T$  a  $\Delta P$  a entalpía constante se conoce como **coeficiente de Joule-Thomson**:

$$\mu_{J-T} = \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_H = \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H \quad (3.51)$$

Si  $\mu_{J-T}$  es positivo, las condiciones son tales que domina la parte atractiva del potencial, y si  $\mu_{J-T}$  es negativo, domina la parte repulsiva del potencial. Usando los valores determinados experimentalmente de  $\mu_{J-T}$ , se puede calcular  $(\partial H / \partial P)_T$ . Para un proceso isentálpico,

$$dH = C_p dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = 0 \quad (3.52)$$

Dividiendo por  $dP$  y haciendo explícita la condición  $dH = 0$ ,

$$C_p \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_H + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0 \quad (3.53)$$

$$\text{dando } \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -C_p \mu_{J-T}$$

La Ecuación (3.53) establece que se puede calcular  $(\partial H/\partial P)_T$  usando las propiedades dependientes del material  $C_p$  y  $\mu_{J-T}$ . Como  $\mu_{J-T}$  no es cero para gases reales, la dependencia con la presión de  $H$  no se puede despreciar en un proceso de expansión o compresión en el que el cambio de presión es grande. Nótese que  $(\partial H/\partial P)_T$  puede ser positivo o negativo, dependiendo del valor de  $\mu_{J-T}$  a la  $P$  y  $T$  de interés.

Si  $\mu_{J-T}$  se mide experimentalmente, se puede calcular  $(\partial U/\partial V)_T$  como se muestra en el Problema Ejemplo 3.10. Tiene la ventaja de que el cálculo de  $(\partial U/\partial V)_T$  basado en medidas de  $C_p$ ,  $\mu_{J-T}$  y la compresibilidad isotérmica  $\kappa$  es mucho más preciso que una medida basada en el experimento de Joule. En la Tabla 3.3 se muestran los valores de  $\mu_{J-T}$  para gases seleccionados. Debemos tener presente que  $\mu_{J-T}$  es una función de  $P$  y  $\Delta P$ , de forma que los valores contenidos en la tabla solamente son válidos para una variación pequeña de presión originada a 1 atm de presión.

TABLE 3.3

Coefficientes de Joule-Thomson para sustancias seleccionadas, a 273 K y 1 atm

Gas	$\mu_{J-T}$ (K/MPa)
Ar	3.66
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-0.39
CH <sub>4</sub>	4.38
CO <sub>2</sub>	10.9
H <sub>2</sub>	-0.34
He	-0.62
N <sub>2</sub>	2.15
Ne	-0.30
NH <sub>3</sub>	28.2
O <sub>2</sub>	2.69

Fuente: Linstrom, P. J. y Mallard, W. G., Eds., *NIST Chemistry Webbook: NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, recuperado de <http://webbook.nist.gov>.

#### PROBLEMA EJEMPLO 3.10

Usando la Ecuación (3.43),  $(\partial H/\partial P)_T = [(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial P)_T + V$ , y la Ecuación (3.19),  $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$ , deduzca una fórmula expresando  $(\partial H/\partial P)_T$  enteramente en términos de cantidades medibles para un gas.

Solución

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T &= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V \\ &= \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V \\ &= -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V = -TV\beta + V = V(1 - \beta T) \end{aligned}$$

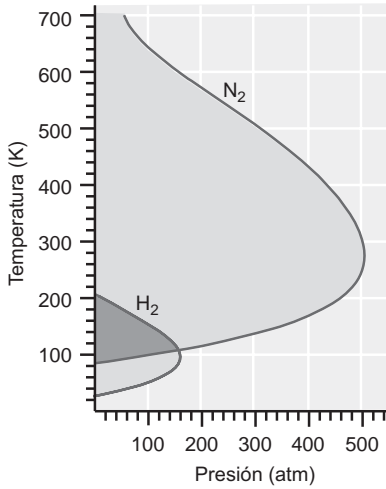
En esta Ecuación,  $\beta$  es el coeficiente de expansión térmica definido en la Ecuación (3.9).

#### PROBLEMA EJEMPLO 3.11

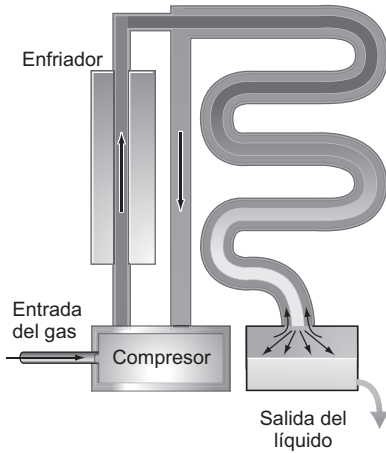
Usando la Ecuación (3.43),

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V$$

demuestre que  $\mu_{J-T} = 0$  para un gas ideal.



**FIGURA 3.6**  
 En las curvas de la figura,  $\mu_{J-T} = 0$ ,  $\mu_{J-T}$  es positivo a la izquierda de las curvas y negativo a la derecha. Para experimentar enfriamiento en una expansión a 100 atm,  $T$  debe estar entre 50 y 150 K para el  $H_2$ . Las temperaturas correspondientes para el  $N_2$  son 100 y 650 K.



**FIGURA 3.7**  
 Descripción esquemática de la licuefacción de un gas usando una expansión Joule-Thomson isentálpica. El calor se extrae del gas sacándolo del compresor. Después se enfría en el intercambiador de calor a contracorriente, antes de expandirlo por el boquerel. La licuefacción tiene lugar debido a que su temperatura es suficientemente baja.

**Solución**

$$\begin{aligned} \mu_{J-T} &= -\frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{C_p} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V \right] \\ &= -\frac{1}{C_p} \left[ 0 + P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V \right] \\ &= -\frac{1}{C_p} \left[ P \left( \frac{\partial [nRT/P]}{\partial P} \right)_T + V \right] = -\frac{1}{C_p} \left[ -\frac{nRT}{P} + V \right] = 0 \end{aligned}$$

En este cálculo hemos usado el resultado  $(\partial U/\partial V)_T = 0$  para un gas ideal.

El Problema Ejemplo 3.11 muestra que para un gas ideal,  $\mu_{J-T}$  es cero. Puede demostrarse que para un gas de van der Waals en el límite de presión cero

$$\mu_{J-T} = \frac{1}{C_{p,m}} \left( \frac{2a}{RT} - b \right) \tag{3.54}$$

### 3.8 Licuefacción de gases usando una expansión isentálpica

Para gases reales, el coeficiente  $\mu_{J-T}$  de Joule-Thomson puede tomar valores positivos o negativos en diferentes regiones del espacio  $P-T$ . Si  $\mu_{J-T}$  es positivo, un decrecimiento en la presión da lugar a un enfriamiento del gas; si es negativo, la expansión del gas da lugar a un calentamiento. La Figura 3.6 muestra la variación de  $\mu_{J-T}$  con  $T$  y  $P$  para el  $N_2$  y el  $H_2$ . A lo largo de las líneas curvas,  $\mu_{J-T} = 0$ . A la izquierda de cada curva,  $\mu_{J-T}$  es positivo, y a la derecha negativo. La temperatura para la que  $\mu_{J-T} = 0$  se refiere como temperatura de inversión. Se realiza una expansión en la región en que  $\mu_{J-T}$  es positivo,  $\Delta T$  puede hacerse suficientemente grande conforme  $\Delta P$  disminuya en la expansión como para licuar el gas. Nótese que la Ecuación (3.54) predice que la temperatura de inversión de un gas de van der Waals es independiente de  $P$ , lo que no está de acuerdo con el experimento.

Los resultados de la Figura 3.6 están de acuerdo con la observación de que a presión elevada ( $100 < P < 500$  atm) la expansión de  $N_2$  a 300 K da lugar a enfriamiento y que similares condiciones para el  $H_2$  dan lugar a calentamiento. Para enfriar  $H_2$  en una expansión, debe primeramente preenfriarse a 200 K, y la presión debe ser menor de 160 atm. He y  $H_2$  se calientan en una expansión isentálpica a 300 K para  $P < 200$  atm.

El efecto Joule-Thomson se puede usar para licuar gases tales como  $N_2$ , como se muestra en la Figura 3.7. Primeramente el gas a presión atmosférica se comprime hasta un valor de 50 a 200 atm, lo que da lugar a un aumento sustancial de su temperatura. Se enfría y a continuación se hace pasar a través de un intercambiador de calor en el que la temperatura disminuye hasta un valor de  $\sim 50$  K del punto de ebullición. A la salida del intercambiador de calor, el gas se expande a través del boquerel hasta una presión final de 1 atm en una expansión isentálpica. El enfriamiento que tiene lugar debido a que  $\mu_{J-T} > 0$  provoca la licuefacción. El gas que se desprende se hace pasar a través del intercambiador de calor en la dirección opuesta a la del gas a licuar. Las dos corrientes de gas están separadas, pero buen contacto térmico. En este proceso, el gas a licuar se enfría previamente, permitiendo que una sola etapa de expansión finalice la licuefacción



## Vocabulario

capacidad calorífica a presión constante	coeficiente de dilatación	experimento de Joule-Thompson
capacidad calorífica a volumen constante	térmica volumétrica	isentálpica
coeficiente de Joule-Thomson	derivadas parciales	presión interna
compresibilidad isotérmica	diferencial exacta	regla cíclica

## Cuestiones sobre conceptos

**C3.1** ¿Por qué  $C_{P,m}$  es función de la temperatura para el etano, pero no para el argón?

**C3.2** ¿Por qué  $q_v = \Delta U$  sólo en un proceso a volumen constante? ¿Es válida esta fórmula si es posible un trabajo diferente del  $P-V$ ?

**C3.3** Emplee la Figura 1.6 y explique por qué  $(\partial U/\partial V)_T$  es, generalmente, pequeña en gases reales.

**C3.4** Explique sin usar ecuaciones por qué  $(\partial H/\partial P)_T$  es generalmente pequeña en gases reales.

**C3.5** ¿Por qué es razonable escribir  $dH \approx C_p dT + VdP$  para una muestra líquida o sólida?

**C3.6** ¿Por qué la Ecuación  $\Delta H = \int_{T_i}^{T_f} C_p(T) dT = n \int_{T_i}^{T_f} C_{p,m}(T) dT$  es válida para un gas ideal, aunque en el

proceso no sea constante  $P$ ? ¿Es válida esta ecuación para un gas real? ¿Por qué?

**C3.7** La capacidad calorífica  $C_{P,m}$  es menor que  $C_{V,m}$  para el  $H_2O(l)$  entre  $4^\circ$  y  $5^\circ C$ . Explique este resultado.

**C3.8** ¿Cuál es la base física del resultado experimental de que  $U$  es una función de  $V$  a  $T$  constante, para un gas real? ¿Bajo qué condiciones decrecerá  $U$  conforme  $V$  crece?

**C3.9** ¿Por qué siempre es válida la relación  $C_p > C_v$  para un gas? ¿Puede ser válida  $C_p < C_v$  para un líquido?

**C3.10** ¿Puede licuarse un gas mediante una expansión isentálpica si  $\mu_{J-T} = 0$ ?

## Problemas

**P3.1** Una diferencial  $dz = f(x, y)dx + g(x, y)dy$  es exacta si la integral  $\int f(x, y)dx + \int g(x, y)dy$  es independiente del camino. Demuestre que la diferencial  $dz = 2xydx + x^2dy$  es exacta integrando  $dz$  a lo largo de los caminos  $(1,1) \rightarrow (5,1) \rightarrow (5,5)$  y  $(1,1) \rightarrow (3,1) \rightarrow (3,3) \rightarrow (5,3) \rightarrow (5,5)$ . El primer número en cada paréntesis es la coordenada  $x$ , y el segundo número es la coordenada  $y$ .

**P3.2** La función  $f(x, y)$  viene dada por  $f(x, y) = xy \sin 5x + x^2 \sqrt{y} \ln y + 3e^{-2x^2} \cos y$ . Determine

$$\left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y, \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x, \left( \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right)_y, \left( \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right)_x, \left( \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right)_x$$

$$\text{y } \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right)_y, \text{ ¿Es } \left( \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \right)_x = \left( \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right)_y ?$$

Obtenga una expresión para la diferencial total,  $df$ .

**P3.3** Este problema es para practicar la regla cíclica.

Use la ley de los gases ideales para obtener las tres funciones  $P = f(V, T)$ ,  $V = g(P, T)$  y  $T = h(P, V)$ . Demuestre que se cumple la regla cíclica  $(\partial P/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P (\partial T/\partial P)_V = -1$ .

**P3.4** Usando la regla de la cadena para la diferenciación, demuestre que el coeficiente de expansión isobárica, expresado en términos de la densidad viene dado por  $\beta = -1/\rho (\partial \rho/\partial T)_P$ .

**P3.5** Se llena completamente un vaso con agua líquida y se sella a  $25.0^\circ C$  y a una presión de 1.00 bar. ¿Cuál es la presión si la temperatura del sistema se eleva a  $60.0^\circ C$ ? Bajo estas condiciones,  $\beta_{agua} = 2.04 \times 10^{-4} K^{-1}$ ,  $\beta_{vaso} = 1.02 \times 10^{-4} K^{-1}$ , y  $\kappa_{agua} = 4.59 \times 10^{-5} bar^{-1}$ .

**P3.6** Como  $U$  es una función de estado,  $(\partial/\partial V (\partial U/\partial T)_V)_T = (\partial/\partial T (\partial U/\partial V)_T)_V$ . Usando esta relación, demuestre que  $(\partial C_V/\partial V)_T = 0$  para un gas ideal.

**P3.7** Como  $V$  es una función de estado,  $(\partial/\partial P)(\partial V/\partial T)_P = (\partial/\partial T)(\partial V/\partial P)_P$ . Usando esta relación, demuestre que la compresibilidad isotérmica y el coeficiente de expansión isobárica están relacionados mediante  $(\partial\beta/\partial P)_T = -(\partial\kappa/\partial T)_P$ .

**P3.8** Integre la expresión  $\beta = 1/V(\partial V/\partial T)_P$  suponiendo que  $\beta$  es independiente de la presión. De este modo, obtenga una expresión para  $V$  en función de  $P$  y  $\beta$ .

**P3.9** La capacidad calorífica molar  $C_{P,m}$  del  $\text{SO}_2(\text{g})$  para el intervalo  $300 \text{ K} < 1700 \text{ K}$  viene dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{C_{P,m}}{R} = 3.093 + 6.967 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} - 45.81 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 1.035 \times 10^{-9} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

En esta ecuación,  $T$  es la temperatura absoluta en Kelvin. Las proporciones  $T^n/\text{K}^n$  aseguran que  $C_{P,m}$  tiene las dimensiones correctas. Suponiendo el comportamiento de gas ideal, calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  si 1 mol de  $\text{SO}_2(\text{g})$  se calienta de  $75^\circ$  a  $1350^\circ\text{C}$  a una presión constante de 1 bar. Explique el signo de  $w$ .

**P3.10** Partiendo de la ecuación de estado de van der Waals, encuentre una expresión para la diferencial total  $dP$  en términos de  $dV$  y  $dT$ . Calculando las derivadas parciales mixtas  $(\partial/\partial T)(\partial P/\partial V)_T$  y  $(\partial/\partial V)(\partial P/\partial T)_T$ , determine si  $dP$  es una diferencial exacta.

**P3.11** Obtenga una expresión para la compresibilidad isotérmica  $\kappa = -1/V(\partial V/\partial P)_T$  para un gas de van der Waals.

**P3.12** Considerando la entalpía como una función  $T$  y  $P$ , use la regla cíclica para obtener la expresión

$$C_P = -\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \left/ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \right.$$

**P3.13** La Ecuación (3.38),  $C_P = C_V + TV(\beta^2/\kappa)$ ,  $C_P$  y  $C_V$  con  $\beta$  y  $\kappa$ . Use esta ecuación para evaluar  $C_P - C_V$  para un gas ideal.

**P3.14** Use  $(\partial U/\partial V)_T = (\beta T - \kappa P)/\kappa$  para calcular  $(\partial U/\partial V)_T$  en un gas ideal.

**P3.15** Una pieza de 80.0 g de oro a 650 K se deja caer en 100.0 g de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 298 K en un contenedor aislado a 1 bar de presión. Calcule la temperatura del sistema una vez alcanzado el equilibrio. Suponga que  $C_{P,m}$  para el Au y el  $\text{H}_2\text{O}$  son constantes e iguales a los valores para 298 K en el rango de temperaturas de interés.

**P3.16** Una masa de 35.0 g de  $\text{H}_2\text{O}(s)$  a 273 K se deja caer en 180.0 g de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 325 K en un contenedor aislado a 1 bar de presión. Calcule la temperatura del sistema una vez que ha alcanzado el equilibrio. Suponga que  $C_{P,m}$  para el  $\text{H}_2\text{O}$  es constante a igual a su valor a 298 K en todo el intervalo de temperaturas de interés.

**P3.17** Una masa de 20.0 g de  $\text{H}_2\text{O}(g)$  a 373 K se hace fluir en 250 g de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 300 K y 1 atm. Calcule la temperatura final del sistema una vez alcanzado el equilibrio. Suponga

que  $C_{P,m}$  para el  $\text{H}_2\text{O}$  es constante e igual su valor a 298 K en todo el intervalo de temperatura de interés.

**P3.18** Calcule  $w$ ,  $q$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta U$  para el proceso en el que 1 mol de agua sufre la transición  $\text{H}_2\text{O}(l, 373 \text{ K}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 460 \text{ K})$  a 1 bar de presión. El volumen del agua líquida a 373 K es  $1.89 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  y el volumen del vapor de agua a 373 y 460 K es 3.03 y  $3.74 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. Para el vapor de agua,  $C_{P,m}$  puede considerarse constante en el intervalo de temperatura de interés e igual a  $33.58 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

**P3.19** Como  $(\partial H/\partial P)_T = -C_P\mu_{J-T}$ , se puede calcular el cambio de entalpía en la expansión de un gas a temperatura constante. Para ello, debe conocerse la dependencia funcional de  $\mu_{J-T}$  con  $P$ . Tratando el Ar como un gas de van der Waals calcule  $\Delta H$  cuando se expande 1 mol de Ar de 400 bar a 1.00 bar a 300 K. Suponga que  $\mu_{J-T}$  es independiente de la presión y viene dado por  $\mu_{J-T} = [(2a/RT) - b]/C_{P,m}$ , y  $C_{P,m} = 5/2R$  para el Ar. ¿Qué valor tendría  $\Delta H$  si el gas exhibiera un comportamiento ideal?

**P3.20** Usando el resultado de la Ecuación (3.8),  $(\partial P/\partial T)_V = \beta/\kappa$ , exprese  $\beta$  en función de  $\kappa$  y  $V_m$  para un gas ideal, y  $\beta$  en función de  $b$ ,  $\kappa$  y  $V_m$  para un gas de van der Waals.

**P3.21** El coeficiente de Joule se define como  $(\partial T/\partial V)_U = 1/C_V [P - T(\partial P/\partial T)_V]$ . Calcule el coeficiente de Joule para un gas ideal y para un gas de van der Waals.

**P3.22** Use la relación  $(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P$  y la regla cíclica para obtener una expresión para la presión interna,  $(\partial U/\partial V)_T$ , en términos de  $P$ ,  $\beta$ ,  $T$  y  $\kappa$ .

**P3.23** Deduzca la siguiente relación,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V_m}\right)_T = \frac{3a}{2\sqrt{TV_m}(V_m + b)}$$

para la presión interna de un gas que obedece la ecuación de estado de Redlich-Kwong,

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}} \frac{1}{V_m(V_m + b)}$$

**P3.24** Deduzca una expresión para la presión de un gas que obedece la ecuación de estado de Bethelot,

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2}$$

**P3.25** Para un gas que obedece la ecuación de estado

$$V_m = \frac{RT}{P} + B(T)$$

deduzca el resultado

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = B(T) - T \frac{dB(T)}{dT}$$

**P3.26** Deduzca la siguiente expresión para calcular el cambio isotérmico en la capacidad calorífica a volumen constante:  $(\partial C_V/\partial V)_T = T(\partial^2 P/\partial T^2)_V$ .

**P3.27** Use el resultado del Problema P3.26 para demostrar que  $(\partial C_V / \partial V)_T$  es cero para un gas de van der Waals.

**P3.28** Use el resultado del Problema P3.26 para deducir una fórmula para  $(\partial C_V / \partial V)_T$  en un gas que obedece la ecuación de estado de Redlich-Kwong,

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T}} \frac{1}{V_m(V_m + b)}$$

**P3.29** Para la ecuación de estado  $V_m = RT/P + B(T)$ , demuestre que

$$\left( \frac{\partial C_{P,m}}{\partial P} \right)_T = -T \frac{d^2 B(T)}{dT^2}$$

[Sugerencia: Use la Ecuación (3.44) y la propiedad de las funciones de estado con respecto al orden de diferenciación en las derivadas segundas mixtas.]

**P3.30** Use la relación

$$C_{P,m} - C_{V,m} = T \left( \frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

la regla cíclica y la ecuación de estado de van der Waals para deducir una ecuación para  $C_{P,m} - C_{V,m}$  en términos de  $V_m$ ,  $T$  y las constantes del gas  $R$ ,  $a$  y  $b$ .

**P3.31** Demuestre que

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\beta T - \kappa P}{\kappa}$$

**P3.32** Demuestre que la expresión  $(\partial U / \partial V)_T = T(\partial P / \partial T)_V - P$  se puede escribir en la forma

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T^2 \left( \partial \left[ \frac{P}{T} \right] / \partial T \right)_V = - \left( \partial \left[ \frac{P}{T} \right] / \partial \left[ \frac{1}{T} \right] \right)_V$$



# Termoquímica

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 4.1 La energía almacenada en los enlaces químicos se libera o se adquiere en las reacciones químicas
- 4.2 Cambios en la energía interna y entalpía asociados a las reacciones químicas
- 4.3 La ley de Hess está basada en que la entalpía es una función de estado
- 4.4 Dependencia de las entalpías de reacción con la temperatura
- 4.5 La determinación experimental de  $\Delta U$  y  $\Delta H$  en las reacciones químicas
- 4.6 Calorimetría de barrido diferencial

La Termoquímica es la rama de la Termodinámica que investiga el flujo de calor hacia dentro o hacia fuera de un sistema en reacción y deduce la energía almacenada en los enlaces químicos. Conforme los reactantes se convierten en productos, el sistema puede absorber energía o liberarla al medio. Para una reacción que tiene lugar a temperatura y volumen constante, el calor que fluye del sistema es igual a  $\Delta U$  de la reacción. Para una reacción que tiene lugar a temperatura y presión constantes, el calor que fluye del sistema es igual a  $\Delta H$  de la reacción. La entalpía de formación se define como el calor que fluye del sistema en una reacción entre elementos puros que da lugar a la formación de 1 mol de producto. Como  $H$  es una función de estado, la entalpía de reacción se puede escribir como las entalpías de formación de los productos menos las de los reactantes. Esta propiedad permite calcular  $\Delta H$  y  $\Delta U$  para muchas reacciones, sin llevar a cabo ningún experimento. ■

---

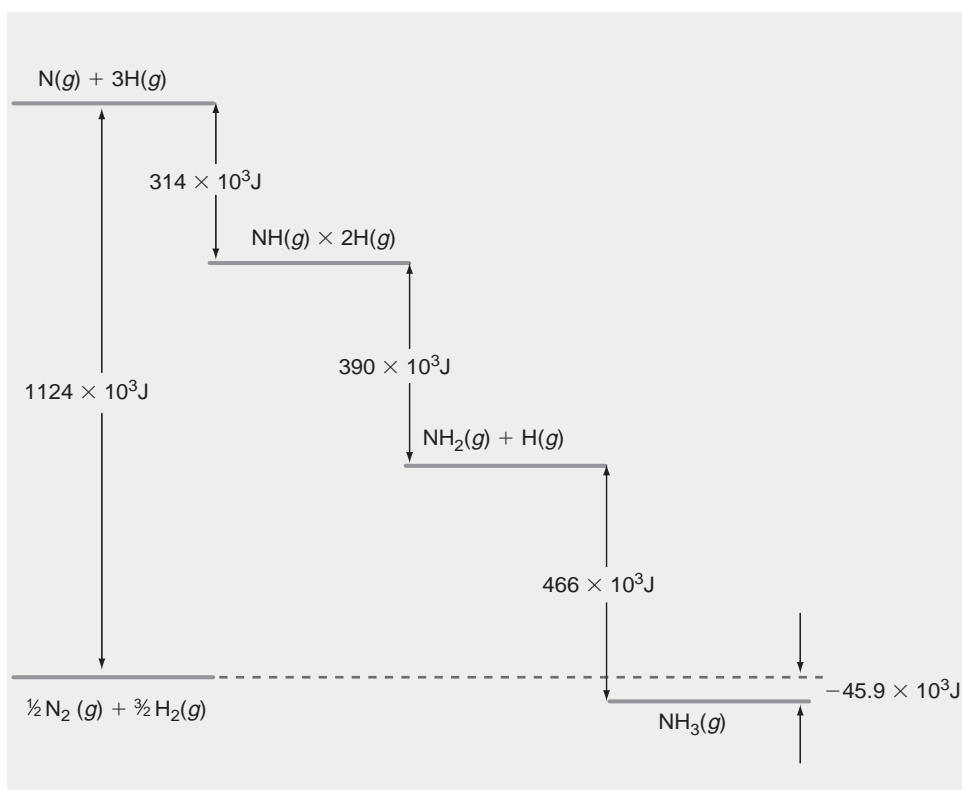
## 4.1 La energía almacenada en los enlaces químicos se libera o se adquiere en las reacciones químicas

Una cantidad significativa de la energía interna o de la entalpía de una molécula se almacena en forma de enlaces químicos. Mientras los reactantes se convierten en productos durante una reacción química, la energía se puede liberar o adquirir conforme los enlaces se forman o rompen. Por ejemplo, consideremos una reacción en la que  $N_2(g)$  e  $H_2(g)$  se disocian en átomos, y los átomos se recombinan para formar  $NH_3(g)$ . En la Figura 4.1 se muestran los cambios de entalpía asociados con las etapas individuales y con la reacción total  $1/2 N_2(g) + 3/2 H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$ . Nótese que los cambios grandes de entalpía están asociados a etapas individuales, mientras que el cambio de entalpía de la reacción global es mucho más pequeño.

Los cambios de entalpía o de energía interna resultantes de las reacciones químicas aparecen en el medio en forma de aumento o disminución de la temperatura, consecuencia de un flujo de calor y/o en forma de trabajo de expansión o de no expansión. Por ejemplo, la combustión de gasolina en un motor de automóvil se puede usar para efectuar trabajo de expansión sobre el medio. El trabajo eléctrico de no expansión es posible si las reacciones químicas tienen lugar en una célula electroquímica. En los Capítulos 6 y 11 se discute la extracción del trabajo de expansión y de no expansión de las reacciones químicas.

FIGURA 4.1

Cambios de entalpía para las etapas individuales en la reacción global  $1/2 \text{N}_2 + 3/2 \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ .



En este Capítulo, el objetivo es usar medidas del flujo de calor para determinar los cambios de  $U$  y  $H$  debidos a las reacciones químicas.

## 4.2 Cambios de energía interna y entalpía asociados a las reacciones químicas

En los capítulos previos, discutimos cómo se calculan  $\Delta U$  y  $\Delta H$  a partir del trabajo y flujo de calor entre el sistema y el medio, para procesos que no implican cambios de fase o reacciones químicas. En esta Sección, extendemos esta discusión a sistemas en reacción. Como la mayor parte de las reacciones de interés para los químicos tienen lugar a presión constante, los químicos usan generalmente  $\Delta H$  en lugar de  $\Delta U$  como medida del cambio en la energía del sistema. Sin embargo, como  $\Delta H$  y  $\Delta U$  están relacionadas, se puede calcular una a partir de medidas de la otra.

Imaginemos que una reacción que implica una mezcla estequiométrica de reactivos se lleva a cabo a presión constante en un vaso de paredes diatérmicas sumergido en un baño de agua. Nuestra experiencia nos dice que la temperatura del baño de agua aumenta o disminuye conforme discurre la reacción, dependiendo de si la reacción toma o libera energía. Si la temperatura del baño de agua aumenta, el calor fluirá desde el sistema (el contenido del vaso de reacción) al medio (el baño de agua y el vaso). En este caso, decimos que la reacción es **exotérmica**. Si la temperatura del baño de agua disminuye, el valor fluye en este caso desde el medio al sistema, y decimos que la reacción es **endotérmica**.

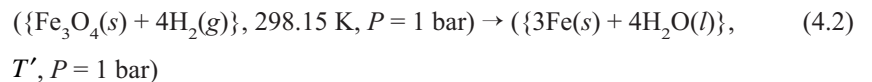
La temperatura y presión del sistema también aumentarán o disminuirán conforme procede la reacción. Los valores totales medidos  $\Delta U$  (o  $\Delta H$ ) incluyen las contribuciones de dos componentes separados:  $\Delta U$  para la reacción a  $T$  y  $P$  constantes y  $\Delta U$  procedente

de los cambios en  $T$  y  $P$ . Para determinar  $\Delta U$  de la reacción, es necesario separar estas dos componentes. Considere la reacción de la Ecuación (4.1):



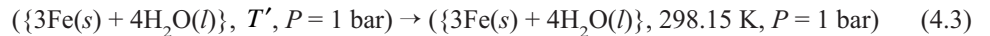
Esta reacción sólo procede con una velocidad medible a temperaturas elevadas. Sin embargo, como mostraremos más tarde, es útil tabular todos los valores de  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para reacciones a temperatura y presión estándares, generalmente 298.15 K y 1 bar. El estado estándar para gases es, realmente, un estado hipotético en el que el gas se comporta idealmente a la presión de 1 bar. Para la mayor parte de las reacciones, las desviaciones del comportamiento ideal son muy pequeñas. Nótese que se ha especificado la fase (sólido, líquido o gas) para cada reactante y producto, pues  $U$  y  $H$  son diferentes en cada fase. Como  $U$  y  $H$  son funciones de  $T$  y  $P$ , deben especificarse sus valores. Los cambios en la entalpía y energía interna a la presión estándar de 1 bar se indican mediante  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta U^\circ$ . La **entalpía de reacción**,  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$ , para los valores especificados de  $T$  y  $P$  se define como el calor retirado del medio conforme los reactantes se transforman en productos en las condiciones de  $T$  y  $P$  constantes. Es, por tanto, una cantidad negativa para las reacciones exotérmicas y positiva para las endotérmicas. ¿Cómo se puede determinar la entalpía de reacción y la energía interna? Como  $H$  es una función de estado, se puede elegir cualquier camino que proceda de los reactantes hasta los productos a los valores estándares de  $T$  y  $P$ . Es útil visualizar el siguiente proceso con dos etapas:

1. La reacción se lleva a cabo en un sistema aislado. Los valores de **estado estándar**  $T = 298.15$  K y  $P = 1$  bar se eligen como condiciones iniciales del sistema. Las paredes del vaso de reacción a presión constante se conectan en condiciones adiabáticas y se inicia la reacción. A 298.15 K,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y Fe son sólidos,  $\text{H}_2$  es un gas, y  $\text{H}_2\text{O}$  es un líquido. La temperatura cambia de  $T$  a  $T'$  en el curso de la reacción. La reacción se describe mediante



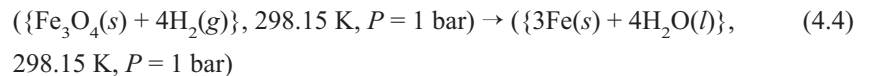
Como el proceso en esta etapa es adiabático,  $q_{P,a} = \Delta H_a^\circ = 0$ .

2. En la segunda etapa, el sistema llega al equilibrio térmico con el medio. Las paredes del vaso de reacción se conectan en condiciones diatérmicas y el calor fluye hacia un baño de agua muy grande situado en el medio. En este proceso la temperatura cambia desde  $T'$  volviendo a su valor inicial 298.15 K. Este proceso se describe mediante



El flujo de calor en esta etapa es  $\Delta H_b^\circ = q_{P,b}$ .

La suma de estas dos etapas es la reacción global en la que los estados inicial y final tienen los mismos valores de  $P$  y  $T$ , es decir, 298.15 K y 1 bar:



La suma de los valores de  $\Delta H$  para las etapas individuales a 298.15 K,  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$ , es

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \Delta H_R^\circ = \Delta H_a^\circ + \Delta H_b^\circ = q_{P,a} + q_{P,b} = 0 + q_{P,b} = q_P \quad (4.5)$$

Nótese que como  $H$  es una función de estado, es irrelevante si la temperatura en el curso de la reacción difiere de 298.15 K. Es también irrelevante si  $T$  es mayor que 373 K de forma que el  $\text{H}_2\text{O}$  está presente como gas en vez de como líquido. Si las temperaturas inicial y final del sistema son 298.15 K, entonces el valor medido de  $q_P$  es  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  a 298.15 K.

La discusión previa sugiere una vía operativa para determinar  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  en una reacción a presión constante. Como los investigadores no tienen acceso a un baño de agua infinitamente grande, la temperatura del sistema y el medio cambian en el curso de la reacción. El

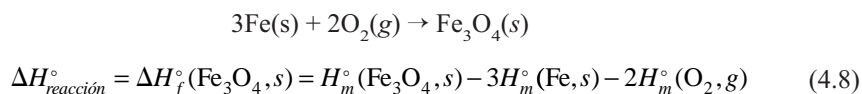
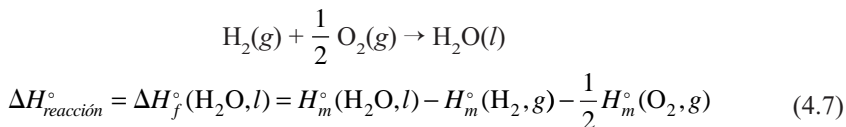
procedimiento descrito, por tanto, se modifica en la siguiente forma. Se permite que discorra la reacción, y se mide  $\Delta T$  de un baño de agua de tamaño finito en el medio, inicialmente a 298.15 K. Si la temperatura del baño de agua disminuye, como resultado de la reacción, se calienta el baño para devolverlo a 298.15 K usando un calentador eléctrico. Haciendo eso, aseguramos que la  $P$  y  $T$  son las mismas, y, por tanto,  $\Delta H = \Delta H_{reacción}^\circ$ . ¿Cómo se determina  $\Delta H_{reacción}^\circ$  en este caso? El trabajo eléctrico efectuado sobre el calentador que restablece la temperatura a 298.15 K es igual a  $\Delta H_{298.15K}^\circ$ , que es igual a  $\Delta H_{reacción}^\circ$ . Si la temperatura del baño de agua aumenta, como resultado de la reacción, en la cantidad  $\Delta T$ , se mide en un experimento separado el trabajo eléctrico efectuado sobre el calentador en el baño de agua a 298.15 K que aumenta su temperatura en  $\Delta T$ . En este caso,  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es igual al opuesto del trabajo eléctrico efectuado sobre el calentador.

Pese a que hemos descrito un método experimental para determinar  $\Delta H_{reacción}^\circ$ , tabular las entalpías de reacción para todas las reacciones químicas posibles sería una empresa monumental. Afortunadamente,  $\Delta H_{reacción}^\circ$  se puede calcular a partir de los valores tabulados de las entalpías de los reactantes y productos individuales. Esto es ventajoso debido a que hay pocos reactantes y productos que reaccionan entre ellos. Consideremos  $\Delta H_{298.15K}^\circ$  para la reacción de la Ecuación (4.1) a  $T = 298.15$  K y  $P = 1$  bar. Estos valores para  $P$  y  $T$  se eligen porque los valores termodinámicos están tabulados para dichas condiciones. Sin embargo, las entalpías estándares de reacción a otros valores de  $P$  y  $T$  se pueden calcular como se ha discutido en los Capítulos 2 y 3.

$$\begin{aligned}\Delta H_{298.15K}^\circ &= H_{productos}^\circ - H_{reactantes}^\circ \\ &= 3H_m(\text{Fe}, s) + 4H_m(\text{H}_2\text{O}, l) - H_m(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) - 4H_m(\text{H}_2, g)\end{aligned}\quad (4.6)$$

El subíndice  $m$  indica las cantidades molares. Pese a que la Ecuación (4.6) es correcta, no proporciona una vía útil para calcular  $\Delta H_{298.15K}^\circ$  porque no hay forma experimental de determinar las entalpías absolutas de cualquier elemento o compuesto. Esto es así porque no hay un cero que sirva como referencia única frente al que medir las entalpías individuales. Por esta razón, solamente se pueden determinar en un experimento  $\Delta H$  y  $\Delta U$  en lugar de  $H$  y  $U$ .

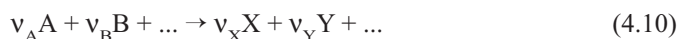
La Ecuación (4.6) se puede transformar en una forma más útil introduciendo las entalpías de formación. La **entalpía de formación** estándar,  $\Delta H_f^\circ$ , es la entalpía asociada a una reacción en la que el único producto de reacción es 1 mol de la especie de interés, y como reactantes solamente aparecen elementos puros en sus estados de agregación más estables. Nótese que a partir de esta definición,  $\Delta H_f^\circ = 0$  para un elemento en su estado estándar debido a que reactantes y productos son iguales. Los únicos compuestos que se producen o consumen en la reacción  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 4\text{H}_2(g) \rightarrow 3\text{Fe}(s) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$  son  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s)$  y  $\text{H}_2\text{O}(l)$ . En la reacción no aparecen elementos que no estén en su estado estándar. Las reacciones de formación para los compuestos a 298.15 K y 1 bar son



Si se reescribe la Ecuación (4.6) en términos de las entalpías de formación, se obtiene esta Ecuación simple para la entalpía de reacción:

$$\Delta H_{reacción}^\circ = 4\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4, s)\quad (4.9)$$

Nótese que en esta Ecuación no aparecen elementos en su estado estándar. Este resultado se puede generalizar a cualquier transformación química





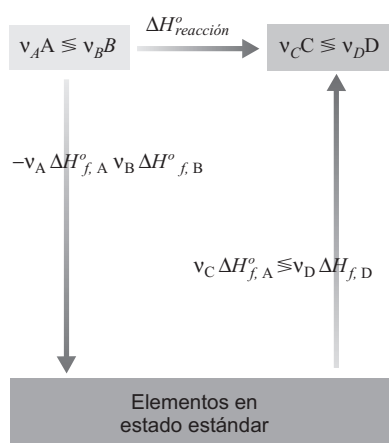


FIGURA 4.2

La Ecuación (4.12) proviene del hecho de que la entalpía de ambos caminos es la misma porque están conectado a los mismos estados inicial y final.

que se escribe en la forma

$$\sum_i v_i X_i \quad (4.11)$$

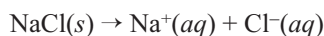
La  $X_i$  indica las especies que aparecen en la ecuación global que no son elementos en su estado estándar. Los coeficientes estequiométricos unitarios  $v_i$  son positivos para los productos y negativos para los reactivos. Los cambios de entalpía asociados con esta reacción son

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum_i v_i \Delta H_{f,i}^\circ \quad (4.12)$$

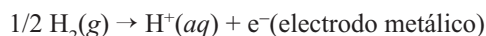
La Ecuación (4.12) puede describirse también como se muestra en la Figura 4.2. Se consideran dos caminos entre los reactivos A y B y los productos C y D en la reacción  $v_A A + v_B B \rightarrow v_C C + v_D D$ . El primero de ellos es un camino directo para el que  $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ . En el segundo camino, primeramente A y B se rompen en sus elementos, cada uno en su estado estándar. A continuación, los elementos se combinan para formar C y D.  $\Delta H^\circ = \sum_i v_i \Delta H_{f,\text{productos}}^\circ - \sum_i v_i \Delta H_{f,\text{reactantes}}^\circ$  es el cambio de entalpía para esta segunda ruta. Como  $H$  es una función de estado, el cambio de entalpía es el mismo en ambos caminos. Esta identidad se expresa en forma matemática en la Ecuación (4.12).

Una aplicación específica de esta ecuación general viene dada en la Ecuación (4.9). Esta expresión de  $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$  es una gran simplificación del cálculo de los valores de las entalpías de reacción, debido a que las entalpías de reacción se pueden calcular usando solamente los valores tabulados de las entalpías de formación de compuestos en sus estados estándar. En la Tabla 4.1 (Apéndice B, Tablas de Datos) se listan las entalpías de formación para átomos y moléculas inorgánicas y las entalpías de formación para diversos compuestos orgánicos se listan en la Tabla 4.2 (Apéndice B, Tablas de Datos).

En este punto introducimos otra convención termodinámica para ser capaces de calcular cambios de entalpía implicados en disoluciones de electrolitos. La reacción en disolución que acontece cuando una sal, tal como el NaCl, se disuelve en agua es

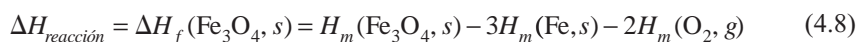


A causa de que no es posible formar solamente iones positivos o negativos en disolución, la medida de la entalpía de disolución de un electrolito es la suma de las entalpías de todos los aniones y cationes formados. Para ser capaces de tabular los valores de las entalpías de formación de iones individuales, la entalpía de la reacción siguiente debe ser igual a cero a  $P = 1$  bar para todas las temperaturas:



En otras palabras, las entalpías de disolución de iones se miden relativas al  $\text{H}^+(aq)$ . La Termodinámica de las disoluciones de electrolitos se discutirá con detalle en el Capítulo 10.

Como demuestran las discusiones previas, para calcular  $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ , solo son necesarias las entalpías de formación de los reactivos y productos.  $\Delta H_f^\circ$  son, a su vez, *diferencias* de entalpía entre los compuestos y sus elementos constituyentes, en lugar de entalpías absolutas. Sin embargo, hay una convención que permite especificar las entalpías absolutas usando los valores de  $\Delta H_f^\circ$  de los compuestos determinados experimentalmente. En esta convención, la entalpía absoluta molar de cada elemento puro en su estado estándar es igual a cero. En esta convención la entalpía molar absoluta de cualquier especie química en su estado estándar,  $H_m^\circ$ , es igual a  $\Delta H_f^\circ$ . Para demostrar esta convención, consideramos la reacción de la Ecuación (4.8):



Haciendo  $H^\circ = 0$  para cada elemento en su estado estándar,

$$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) = H_m^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) - 3 \times 0 - 2 \times 0 = H_m^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) \quad (4.13)$$

El valor de  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  para cualquier reacción que implique compuestos y elementos no se altera por esta convención. De hecho, se podría elegir un número diferente para la entalpía absoluta de cada elemento puro en su estado estándar y seguiría sin cambiar el valor de  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$ . Sin embargo, es mucho más conveniente (y fácil de recordar) si se hace  $H_m^{\circ} = 0$  para todos los elementos en sus estados estándar. Esta convención se usará de nuevo en el Capítulo 6 cuando se discuta el potencial químico.

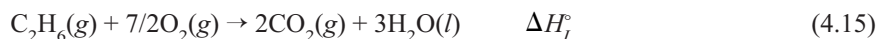
### 4.3 La ley de Hess está basada en que la entalpía es una función de estado

Como se ha discutido en la Sección previa, es extremadamente útil tabular los valores de  $\Delta H_f^{\circ}$  para los compuestos químicos a unos cuantos valores fijados de  $P$  y  $T$ . A partir de los valores de  $\Delta H_f^{\circ}$  para una serie de compuestos, se pueden calcular  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  para todas las reacciones de esos compuestos a los valores de  $P$  y  $T$ .

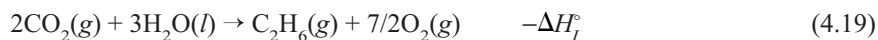
Pero, ¿cómo se determina  $\Delta H_f^{\circ}$ ? Consideremos la reacción de formación de  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ :



El grafito es el estado estándar de agregación de carbono a 298.15 K y 1 bar a causa de que es ligeramente más estable que el diamante en esas condiciones. Sin embargo, es improbable que se obtuviera solamente etano si ocurriera la reacción que se ha escrito. Dado este impedimento experimental, ¿cómo podemos determinar  $\Delta H_f^{\circ}$  para el etano? Para obtener  $\Delta H_f^{\circ}$  del etano, aprovechamos la ventaja de que  $\Delta H_f^{\circ}$  es independiente del experimento. En este contexto, independencia del camino significa que el cambio de entalpía es idéntico para cualquier secuencia de reacciones cuya suma sea idéntica a la misma reacción global. Este enunciado se conoce como **ley de Hess**. Por tanto, podemos elegir libremente cualquier secuencia de reacciones que den lugar al resultado deseado. Las reacciones de combustión son muy adecuadas para estos propósitos, debido a que en general proceden rápidamente, hasta completarse y producen solamente unos pocos productos. Para determinar  $\Delta H_f^{\circ}$  del etano, se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones de combustión:



Estas reacciones se combinan del modo siguiente para obtener la reacción deseada:



Resaltamos de nuevo que no es necesario que estas reacciones se lleven a cabo a 298.15 K. El vaso de reacción donde se produce la combustión está sumergido en un baño de agua a 298.15 K. Si la temperatura en el vaso aumenta durante el curso de la reacción, se mide el flujo de calor que restablece el sistema y el medio a 298.15 K después de que se haya completado la reacción, permitiendo la determinación de  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  a 298.15 K.

Se deben hacer varias puntualizaciones sobre los cambios de entalpía en relación con el balance total de las ecuaciones que describen las reacciones químicas. Primeramente, como  $H$  es una función extensiva, multiplicando todos los coeficientes estequiométricos por cualquier número, se escala  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  en el mismo factor. Por tanto, es importante saber la serie de coeficientes estequiométricos que se han utilizado si se da un valor numérico de

$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$ . En segundo lugar, como las unidades de  $\Delta H_f^{\circ}$  para todos los compuestos de la reacción son  $\text{kJ mol}^{-1}$ , las unidades de la entalpía de reacción  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  son también  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Se podría poner la cuestión “¿por mol de qué?” dado que los coeficientes estequiométricos pueden diferir unos de otros. La respuesta a esta cuestión es por mol de reacción, tal como se ha *escrito*. Doblando todos los coeficientes estequiométricos se dobla  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$ .

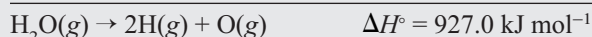
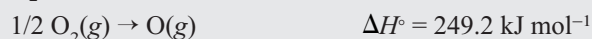
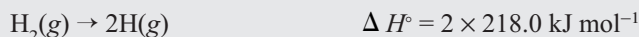
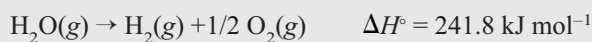
#### PROBLEMA EJEMPLO 4.1

La **entalpía de enlace** promedio del enlace O–H del agua se define como la mitad del cambio de entalpía de la reacción  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{g}) + \text{O}(\text{g})$ . Las entalpías de formación,  $\Delta H_f^{\circ}$ , para  $\text{H}(\text{g})$  y  $\text{O}(\text{g})$  son  $218.0$  y  $249.2$   $\text{kJ mol}^{-1}$ , respectivamente, a  $298.15$  K, y  $\Delta H_f^{\circ}$  para  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  es  $-241.8$   $\text{kJ mol}^{-1}$  a la misma temperatura.

- Use esta información para determinar la entalpía de enlace promedio del enlace O–H en agua a  $298.15$  K.
- Determine la **energía de enlace** promedio,  $\Delta U$ , del enlace O–H en agua a  $298.15$  K. Suponga un comportamiento de gas ideal.

#### Solución

- Consideremos la secuencia



Éste es el cambio de entalpía asociado a la ruptura de los dos enlaces O–H en condiciones estándar. Concluimos que la entalpía de enlace promedio del enlace O–H en el agua es  $\frac{1}{2} \times 927.0 \text{ kJ mol}^{-1} = 463.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Resaltamos que éste es el valor medio debido a que los valores de  $\Delta H$  para las transformaciones  $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{H}(\text{g}) + \text{OH}(\text{g})$  y  $\text{OH}(\text{g}) \rightarrow \text{O}(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$  difieren.

- $\Delta U^{\circ} = \Delta H^{\circ} - \Delta(PV) = \Delta H^{\circ} - \Delta nRT$   
 $= 927.0 \text{ kJ mol}^{-1} - 2 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} = 922.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

El valor promedio de  $\Delta U^{\circ}$  para el enlace O–H en el agua es  $\frac{1}{2} \times 922.0 \text{ kJ mol}^{-1} = 461.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La energía de enlace y la entalpía de enlace son casi idénticas.

El Problema Ejemplo 4.1 muestra cómo se pueden calcular las energías de enlace a partir de las entalpías de reacción. El valor de la energía de un enlace es de particular importancia para los químicos en la estimación de la estabilidad térmica de un compuesto así como su estabilidad con respecto a las reacciones con otras moléculas. En la Tabla 4.1 [N. K. Kildahl, *J. Chemical Education*, 72 (1995), 423] se muestran los valores de las energías de enlace tabulados en el formato de la tabla periódica, junto a las electronegatividades. El valor de la energía de enlace,  $D_{\text{A-B}}$ , para una combinación A–B que no figure en la tabla, se puede calcular usando la relación empírica debida a Linus Pauling:

$$D_{\text{A-B}} = \sqrt{D_{\text{A-A}} D_{\text{B-B}}} + 96.5(x_{\text{A}} - x_{\text{B}})^2 \quad (4.21)$$

donde  $x_{\text{A}}$  y  $x_{\text{B}}$  son las electronegatividades de los átomos A y B.

TABLA 4.3

## Energías de enlace medias

1	2	Energías de enlace seleccionadas (kJ/mol)					13	14	15	16	17	18
H,2.20 432 --- 432 459 565												He
Li,0.98 105 --- 243 ---	Be,1.57 208 --- --- 444 632					B,2.04 293 --- 389 536,636 613	C,2.55 346 602,835 411 358,799 485	N,3.04 167 418,942 386 201,607 283	O,3.44 142 494 459 142,494 190	F,3.98 155 --- 565 ---		Ne
Na,0.93 72 --- 197 ---	Mg,1.31 129 --- --- 377 513					Al,1.61 -- --- 272 583	Si,1.90 222 318 318 452,640 565	P,2.19 220 ---,481 322 335,544 490	S,2.58 240 425 363 ---,523 284	Cl,3.16 240 --- 428 218 249		Ar
K,0.82 49 --- 180 ---	Sr,1.00 105 --- --- 460 550											
						Ga,1.81 113 --- --- 469	Ge,2.01 188 272 --- 470	As,2.18 146 ---,380 247 301,389 440	Se,2.55 172 272 276 --- 351	Br,2.96 190 --- 362 201 250		Kr
Rb,0.82 45 --- 163 ---	Sr,0.95 84 --- --- 347 553											
						In,1.78 100 --- --- 523	Sn,1.80 146 --- --- 450	Sb,2.05 121 ---,295 --- 420	Te,2.10 126 218 238 --- 393	I,2.66 149 --- 295 201 278		Xe
Cs,0.79 44 --- 176 ---	Ba,0.89 44 --- --- 467,561 578											
						Tl,2.04 --- --- --- 439	Pb,2.33 --- --- --- 360	Bi,2.02 --- ---,192 --- 350	Po,2.00 ---	At,2.20 116		Rn

## CLAVE

Símbolo del elemento	C,2.55	Electronegatividad
C—C	346	Enlace simple consigo mismo
C=C, C≡C	602,835	Enlace doble, triple consigo mismo
H—C	411	Enlace con H
O—C, O=C	358,799	Enlace simple o doble con O
C—F	485	Enlace con F

#### 4.4 Dependencia de las entalpías de reacción con la temperatura

Supongamos que pretendemos llevar a cabo a temperatura elevada una reacción que es suavemente exotérmica a 298.15 K. ¿La reacción es endotérmica o exotérmica a temperatura elevada? Para responder a esta pregunta, es necesario determinar  $\Delta H_{reacción}^{\circ}$  a temperatura

elevada. Suponemos que no ocurren cambios de fase en el intervalo de temperatura de interés. La entalpía de cada reactante y producto a la temperatura  $T$  está relacionada con su valor a 298.15 K mediante la Ecuación (4.22), que tiene en cuenta la energía suministrada para calentar la sustancia hasta la nueva temperatura a presión constante:

$$H_T^\circ = H_{298.15\text{K}}^\circ + \int_{298.15\text{K}}^T C_p(T') dT' \quad (4.22)$$

La prima en la integral indica una “variable muda” que, por lo demás, es igual a la temperatura. Esta notación es necesaria porque  $T$  aparece en el límite superior de la integral. En la Ecuación (4.22),  $H_{298.15\text{K}}^\circ$  es la entalpía absoluta a 1 bar y 298.15 K. Sin embargo, como no hay valores únicos de las entalpías absolutas, es útil combinar las ecuaciones similares de los reactantes y productos con el fin de obtener la siguiente ecuación para la entalpía de reacción a la temperatura  $T$ :

$$\Delta H_{\text{reacción},T}^\circ = \Delta H_{\text{reacción},298.15\text{K}}^\circ + \int_{298.15\text{K}}^T \Delta C_p(T') dT' \quad (4.23)$$

donde

$$\Delta C_p(T') = \sum_i \nu_i C_{p,i}(T') \quad (4.24)$$

En esta Ecuación, la suma se extiende a reactantes y productos *incluyendo tanto elementos como compuestos*. Los elementos deben incluirse, ya que  $\Delta H_f^\circ = 0$  solamente para un elemento en el estado estándar a la temperatura 298.15 K, y  $C_{p,i}(T) \neq 0$ . En el Problema Ejemplo 4.2 mostramos un cálculo de  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  a temperatura elevada.

#### PROBLEMA EJEMPLO 4.2

Calcule la entalpía de formación del  $\text{HCl}(g)$  a 1450 K y 1 bar de presión, sabiendo que  $\Delta H_f^\circ(\text{HCl}, g) = -92.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 298.15 K y

$$C_{p,m}^\circ(\text{H}_2, g) = \left( 29.064 - 0.8363 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 20.111 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

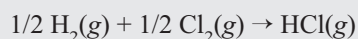
$$C_{p,m}^\circ(\text{Cl}_2, g) = \left( 31.695 + 10.143 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} - 40.373 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}^\circ(\text{HCl}, g) = \left( 28.165 + 1.809 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 15.464 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

en este intervalo de temperatura. Las ratios  $T/\text{K}$  y  $T^2/\text{K}^2$  aparecen en estas ecuaciones para que la capacidad calorífica tenga las unidades correctas.

#### Solución

Por definición, la reacción de formación se escribe como



y

$$\Delta H_{f,1450\text{K}}^\circ = \Delta H_{f,298.15\text{K}}^\circ + \int_{298.15}^{1450} \Delta C_p^\circ(T) dT$$

$$\begin{aligned}
\Delta C_p^\circ(T) &= \left[ 28.165 + 1.809 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 15.464 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \left( 29.064 - 0.8363 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 20.111 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} \left( 31.695 + 10.143 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} - 40.373 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \right] \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \\
&= \left( -2.215 - 2.844 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 25.595 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \\
\Delta H_{1450\text{K}}^\circ &= -92.3 \text{ kJ mol}^{-1} + \int_{298.15}^{1450} \left( -2.215 - 2.844 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 25.595 \times 10^{-7} \frac{T^2}{\text{K}^2} \right) \\
&\quad \times d \frac{T}{\text{K}} \text{ J mol}^{-1} \\
&= -92.3 \text{ kJ mol}^{-1} - 2.836 \text{ kJ mol}^{-1} = -95.1 \text{ kJ mol}^{-1}
\end{aligned}$$

En este caso particular, el cambio en la entalpía de reacción no es grande. Esto es debido a que  $\Delta C_p^\circ(T)$  es pequeña, aunque no lo sean las  $C_{p,i}^\circ(T)$  individuales.

## 4.5 La determinación experimental de $\Delta U$ y $\Delta H$ en las reacciones químicas

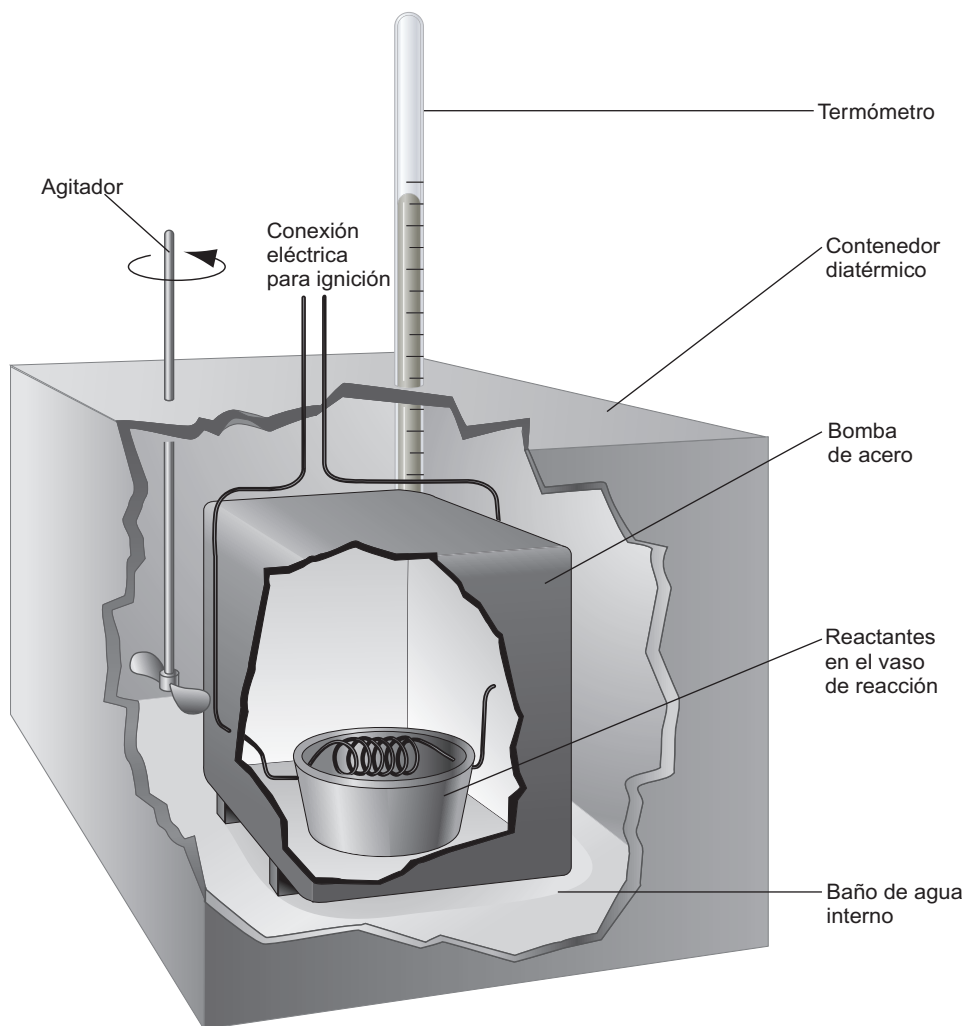
Para las reacciones químicas,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  se determinan, generalmente, a través de experimentos. En esta sección, discutimos cómo se llevan a cabo estos experimentos. Si alguno o todos los reactantes o productos son volátiles, es necesario retener la mezcla de reacción para la que queremos medir  $\Delta U$  y  $\Delta H$ . Un experimento tal se puede llevar a cabo en una **bomba calorimétrica**, mostrada esquemáticamente en el Figura 4.3. En una bomba calorimétrica, la reacción tiene lugar a volumen constante. El motivo de hacerlo así es que si  $dV = 0$ ,  $\Delta U = q_V$ . Por tanto, una medida del flujo de calor proporciona una medida directa de  $\Delta U_{\text{reacción}}$ . La utilización de la bomba calorimétrica está restringida a mezclas de reacción que contengan gases, debido a que es impracticable llevar a cabo reacciones químicas a volumen constante en sistemas que consten únicamente de líquidos y sólidos, como se mostró en el Problema Ejemplo 3.2. ¿Cómo se determinan  $\Delta U_{\text{reacción}}^\circ$  y  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  en un experimento así?

La bomba calorimétrica es una buena ilustración de cómo se puede definir el sistema y el medio para simplificar el análisis de un experimento. El sistema se define como el contenido de un vaso presurizado de paredes gruesas de acero inoxidable, el mismo vaso presurizado y el baño de agua interno. Dada esta definición del sistema, el medio consiste en el contenedor que mantiene el baño de agua interno, la parte exterior del baño y el resto del universo. El contenedor que encierra al baño de agua interno está inmerso en un baño de agua externo cuya temperatura se mantiene siempre a la temperatura del baño interno a través de un calentador. Por tanto, no habrá flujo de calor entre el sistema y el medio, y  $q = 0$ . Como el experimento tiene lugar a volumen constante,  $w = 0$ . Por tanto,  $\Delta U = 0$ . Estas condiciones describen un sistema aislado de tamaño finito que no está acoplado al resto del universo. Solamente estamos interesados en una parte de este sistema, a saber, la mezcla de reacción.

¿Cuáles son los componentes individuales que constituyen  $\Delta U$ ? Consideremos el sistema consistente en tres subsistemas: los reactantes en el calorímetro, el vaso del calorímetro y el baño de agua interno. Estos tres subsistemas están separados por paredes diatérmicas rígidas y están en equilibrio térmico. La energía se redistribuye en los subsistemas a través de los procesos siguientes. Los reactantes se convierten en productos, la energía del baño de agua interno se modifica por el cambio de temperatura,  $\Delta T$ , y lo mismo es cierto para el calorímetro.

FIGURA 4.3

Diagrama esquemático de una bomba calorimétrica. La muestra líquida o sólida se sitúa en una cubeta suspendida en la bomba de acero de paredes gruesas, que está llena de  $O_2$  gas. El vaso está inmerso en un baño de agua interno y su temperatura está monitorizada. El contenedor diatérmico está inmerso en otro baño de agua externo (no mostrado) cuya temperatura se mantiene al mismo valor que el baño interno mediante un calentador. Haciendo esto, no hay intercambio de calor entre el baño de agua interno y el resto del universo.



$$\Delta U^\circ = \frac{m_s}{M_s} \Delta U_{\text{reacción},m}^\circ + \frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}} C_{H_2O,m} \Delta T + C_{\text{calorímetro}} \Delta T = 0 \quad (4.25)$$

En la Ecuación (4.25),  $\Delta T$  es el cambio de temperatura del baño de agua interno. La masa de agua del baño interno,  $m_{H_2O}$ , su peso molecular,  $M_{H_2O}$ , su capacidad calorífica,  $C_{H_2O,m}$ , y la masa de la muestra,  $m_s$ , y su peso molecular,  $M_s$ , son conocidos. Nuestro interés se centra en determinar  $\Delta U_{\text{combustión},m}^\circ$ . Sin embargo, para determinar  $\Delta U_{\text{reacción},m}^\circ$ , debe determinarse primeramente la capacidad calorífica del calorímetro,  $C_{\text{calorímetro}}$ , llevando a cabo una reacción para la que se conozca  $\Delta U_{\text{reacción},m}^\circ$ , como se ilustra en el Problema Ejemplo 4.3. En concreto, vamos a considerar una reacción de combustión entre un compuesto y un exceso de  $O_2$ :

#### PROBLEMA EJEMPLO 4.3

Cuando 0.972 g de ciclohexano sufren una combustión completa en una bomba calorimétrica,  $\Delta T$  del baño de agua interno es  $2.98^\circ\text{C}$ . Para el ciclohexano,  $\Delta U_{\text{reacción},m}^\circ$  es  $-3913 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dado este resultado, ¿cuál es el valor de  $\Delta U_{\text{reacción},m}^\circ$  para la combustión del benceno si  $\Delta T$  es  $2.36^\circ\text{C}$  cuando 0.857 g de benceno sufren una combustión completa en el mismo calorímetro? La masa de agua en el baño interno es  $1.812 \times 10^3 \text{ g}$ , y la  $C_{p,m}$  del agua es  $75.291 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

**Solución**

Para calcular la constante del calorímetro mediante la combustión del ciclohexano escribimos la Ecuación (4.25) de la siguiente forma:

$$C_{\text{calorímetro}} = \frac{-\frac{m_s}{M_s} \Delta U_{\text{reacción}} - \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{H}_2\text{O},m} \Delta T}{\Delta T}$$

$$= \frac{\frac{0.972 \text{ g}}{84.16 \text{ g mol}^{-1}} \times 3913 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - \frac{1.812 \times 10^3 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} \times 75.291 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.98^\circ \text{ C}}{2.98^\circ \text{ C}}$$

$$= 7.59 \times 10^3 \text{ J } (^\circ \text{ C})^{-1}$$

Para calcular  $\Delta U_{\text{reacción}}^\circ$  para el benceno, usamos el valor de  $C_{\text{calorímetro}}$ :

$$\Delta U_{\text{reacción}} = -\frac{M_s}{m_s} \left( \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{H}_2\text{O},m} \Delta T + C_{\text{calorímetro}} \Delta T \right)$$

$$= -\frac{78.12 \text{ g mol}^{-1}}{0.857 \text{ g}} \times \left( \frac{1.812 \times 10^3 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} \times 75.291 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 2.36^\circ \text{ C} \right. \\ \left. + 7.59 \times 10^3 \text{ J } (^\circ \text{ C})^{-1} \times 2.36^\circ \text{ C} \right)$$

$$= -3.26 \times 10^6 \text{ J mol}^{-1}$$

Una vez que se ha determinado  $\Delta U$  se puede determinar  $\Delta H$  usando la siguiente ecuación:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \Delta U_{\text{reacción}}^\circ + \Delta(PV) \quad (4.26)$$

Para reacciones que solamente involucran a sólidos y líquidos,  $\Delta U \gg \Delta(PV)$  y  $\Delta H \approx \Delta U$ . Si alguno de los reactantes o productos son gases, se puede ignorar el pequeño cambio de temperatura que se produce en el experimento del calorímetro y  $\Delta(PV) = \Delta(nRT) = \Delta nRT$  de modo que

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \Delta U_{\text{reacción}}^\circ + \Delta nRT \quad (4.27)$$

donde  $\Delta n$  es el cambio en el número de moles de gas de la reacción global. Para la primera reacción del Problema Ejemplo 4.3,



y  $\Delta n = 23$ . Nótese que a  $T = 298.15 \text{ K}$ , las forma más estable del ciclohexano y del agua es la líquida.

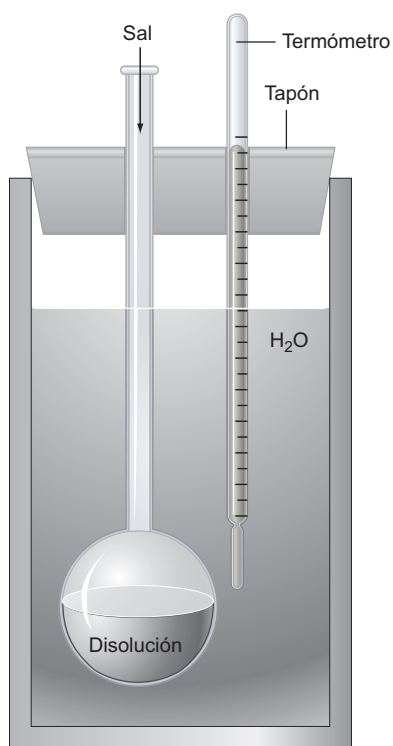
$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \Delta U_{\text{reacción}}^\circ - 3RT = -3913 \times 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} - 3 \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ \times 298.15 \text{ K} \\ = -3920 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \quad (4.29)$$

Para esta reacción,  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  y  $\Delta U_{\text{reacción}}^\circ$  difieren tan sólo en un 0.2%.

Si la reacción bajo estudio no implica gases o líquidos altamente volátiles, no hay necesidad de operar bajo condiciones de volumen constante. Es preferible llevar a cabo la reacción a  $P$  constante, y  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  se determina directamente porque  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = q_p$ . Un vaso aislado mediante vacío por un tapón que ajusta fácilmente, como se muestra en la Figura 4.4 es adecuado en muchos casos y se puede tratar como un sistema compuesto aislado. La Ecuación (4.25) toma la siguiente forma para un calorímetro a presión constante que trata la disolución de una sal en agua:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = \frac{m_s}{M_s} \Delta H_{\text{solución},m}^\circ + \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{H}_2\text{O},m} \Delta T + C_{\text{calorímetro}} \Delta T = 0 \quad (4.30)$$



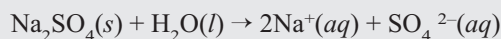


**FIGURA 4.4**  
Diagrama esquemático de un calorímetro a presión constante, adecuado para medir la entalpía de disolución de una sal en una disolución.

Nótese que en este caso el agua del vaso de reacción que lo rodea es parte de la mezcla de reacción. Como  $\Delta(PV)$  es despreciable para la disolución de una sal en un disolvente,  $\Delta U_{\text{disolución}} = \Delta H_{\text{disolución}}$ . Se debe agitar la disolución para asegurar que se alcanza el equilibrio antes de medir  $\Delta T$ .

#### PROBLEMA EJEMPLO 4.4

La entalpía de disolución para la reacción



se determina en un **calorímetro a presión constante**. La constante del calorímetro que se determinó fue  $342.5 \text{ J K}^{-1}$ . Cuando se disuelven  $1.423 \text{ g}$  de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en  $100.34 \text{ g}$  de  $\text{H}_2\text{O}(l)$ ,  $\Delta T = 0.037 \text{ K}$ . Calcule  $\Delta H_m$  para el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a partir de estos datos. Compare los resultados obtenidos con los calculados usando las entalpías de formación estándar de la Tabla 4.1 (Apendice B, Tablas de datos) y la Tabla 10.1 del Capítulo 10.

**Solución**

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{disolución}, m}^{\circ} &= -\frac{M_s}{m_s} \left( \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} C_{\text{H}_2\text{O}, m} \Delta T + C_{\text{calorímetro}} \Delta T \right) \\ &= -\frac{142.04 \text{ g mol}^{-1}}{1.423 \text{ g}} \times \left( \frac{100.34 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} \times 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 0.037 \text{ K} \right. \\ &\quad \left. + 342.5 \text{ J K}^{-1} \times 0.037 \text{ K} \right) \\ &= -2.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \end{aligned}$$

A continuación calculamos  $\Delta H_{\text{disolución}}^{\circ}$  usando las tablas de datos.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{disolución}}^{\circ} &= 2\Delta H_f^{\circ}(\text{Na}^+, aq) + \Delta H_f^{\circ}(\text{SO}_4^{2-}, aq) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Na}_2\text{SO}_4, s) \\ &= 2 \times (-240.1 \text{ kJ mol}^{-1}) - 909.3 \text{ kJ mol}^{-1} + 1387.1 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -2.4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

El acuerdo entre los resultados calculados y los experimentales es satisfactorio.

## 4.6 Calorimetría de barrido diferencial

Los calorímetros de volumen constante y presión constante descritos en la Sección precedente son adecuados para medir muestras individuales. Supongamos que es necesario determinar la **entalpía de fusión** de una docena de materiales sólidos relacionados, y que disponemos de una pequeña cantidad de cada uno de ellos. Como los experimentos se llevan a cabo individualmente, los calorímetros a presión constante o volumen constante no son adecuados para una determinación rápida de las propiedades termodinámicas de una serie de materiales. La técnica elegida para estas medidas es la **calorimetría de barrido diferencial**. En la Figura 4.5 se muestra esquemáticamente el aparato experimental para tales medidas. La palabra *diferencial* aparece en el nombre de la técnica debido a que la lectura del calor se mide relativa a la del material de referencia y *barrido* se refiere al hecho de que la temperatura de la muestra varía linealmente con el tiempo.

La temperatura del cilindro cerrado se incrementa linealmente con el tiempo, usando una alimentación adicional. El calor fluye del recinto cerrado a través del disco a la muestra, debido al gradiente de temperatura generado por el calentador. Como todas las muestras y la referencia equidistan del recinto cerrado, el calor que fluye a cada muestra es el mismo. El material de referencia se elige de forma que su punto de fusión no se encuentre en el intervalo del de las muestras.

La diferencia de temperatura medida entre una muestra y la referencia,  $\Delta T$ , es proporcional a la diferencia en la velocidad de toma del calor por la muestra y la referencia:

$$\Delta T = \alpha \frac{dq_p}{dt} = \alpha \left( \frac{dq_{\text{referencia}}}{dt} - \frac{dq_{\text{muestra}}}{dt} \right) \quad (4.31)$$

FIGURA 4.5

Un calorímetro de barrido diferencial consiste en un recinto grande y un tapón que se calientan a la temperatura  $T$ , usando una resistencia. Un disco soporte, con buen contacto térmico con el recinto soporta múltiples muestras y el material de referencia. La temperatura de cada una de las muestras se mide con un termopar.

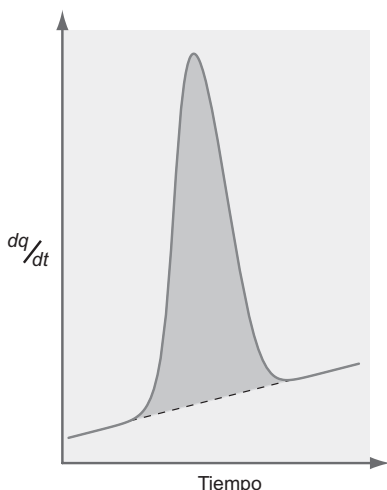
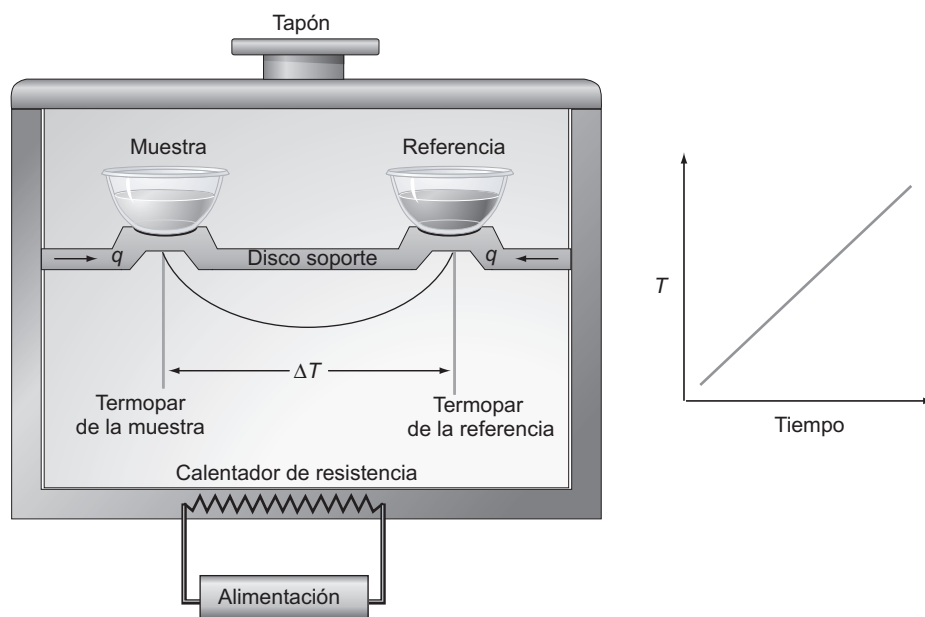


FIGURA 4.6

A temperaturas diferentes de la de fusión, la velocidad con la que toman el calor la muestra y la referencia son casi idénticas. Sin embargo, al tiempo correspondiente a  $T = T_{\text{fusión}}$ , la velocidad de toma del calor por la muestra difiere significativamente de la de referencia. El retardo cinético debido a las velocidades finitas de conducción del calor ensancha la forma de la transición de fusión en un intervalo finito.

donde  $\alpha$  es una constante del calorímetro que se determina experimentalmente. En el intervalo de temperatura en el que no hay cambio de fase,  $\Delta T \sim 0$ . Sin embargo, conforme una muestra funde, toma más calor que la referencia y su temperatura permanece constante mientras que la de referencia aumenta. La diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia en función del tiempo tiene la forma que se muestra en la Figura 4.6. Como se conoce la relación entre el tiempo y la temperatura, la escala de tiempo puede convertirse a una escala de temperatura. Dado que la muestra tiene un punto de fusión bien conocido, ¿por qué es ancho el pico de la Figura 4.6? El sistema experimenta un retardo cinético debido a que el flujo de calor a través del disco no es instantáneo. Por tanto, la función determinada experimentalmente  $dq_p/dt$  tiene una anchura finita y la forma de una curva gausiana. Como el eje vertical es  $dq_p/dt$  y el eje horizontal es el tiempo, la integral del área bajo la curva es

$$\int \left( \frac{dq_p}{dt} \right) dt = q_p = \Delta H \quad (4.32)$$

Por tanto, se puede averiguar  $\Delta H_{\text{fusión}}$  determinando el área bajo la curva que representa los datos de salida.

La ventaja significativa de la calorimetría de barrido diferencial sobre la calorimetría a presión constante o a volumen constante es la posibilidad de trabajar con pequeñas cantidades de muestra. Como se ve en la Figura 4.5, el aparato que se muestra está limitado para trabajar con sólidos y líquidos en los que se da un cambio de fase. Por ejemplo, la técnica se ha empleado para determinar el intervalo de temperatura en el que las proteínas sufren cambios conformacionales asociados a la desnaturalización.

## Vocabulario

bomba calorimétrica

calorimetría de barrido diferencial

calorímetro a presión constante

endotérmica

energía de enlace

entalpía de enlace

entalpía de formación

entalpía de fusión

entalpía de reacción

exotérmica

estado estándar

ley de Hess

## Cuestiones sobre los conceptos

- C4.1** ¿Bajo qué condiciones son idénticos  $\Delta H$  y  $\Delta U$  para una reacción que implica a gases, líquidos o sólidos?
- C4.2** Si están disponibles los  $\Delta H_f^\circ$  para los compuestos químicos implicados en una reacción a una temperatura dada, ¿cómo se puede calcular la entalpía de reacción a otra temperatura?
- C4.3** ¿Cambia la entalpía de formación de los compuestos que contienen un cierto elemento si la entalpía de formación del elemento en las condiciones de estado estándar es igual a 100 kJ mol<sup>-1</sup> en lugar de ser cero? Si cambia, ¿cuánto cambiará para el compuesto A<sub>n</sub>B<sub>m</sub> si la entalpía de formación del elemento A es igual a 100 kJ mol<sup>-1</sup>?
- C4.4** ¿Es igual la entalpía para la ruptura del primer enlace C—H del metano a la entalpía promedio de enlace C—H de esta molécula? Explique la respuesta.
- C4.5** ¿Por qué es válido sumar las entalpías de cualquier secuencia de reacciones para obtener la entalpía de la reacción que es la suma de las reacciones individuales?
- C4.6** Los reactantes de la reacción 2NO(g) + O<sub>2</sub>(g) → 2NO<sub>2</sub>(g) están inicialmente a 298 K. ¿Por qué la entalpía de

reacción es la misma que si la reacción se (a) mantiene constante a 298 K o (b) si la temperatura de reacción no se controla y el flujo de calor al medio se mide solamente después de que la temperatura de los productos vuelve a ser 298 K?

- C4.7** Para calcular  $\Delta H_{reacción}^\circ$  a 285.15 K, sólo se necesitan los  $\Delta H_f^\circ$  de los compuestos que toman parte en la reacción, listados en las Tablas 4.1 y 4.2 (Apéndice B, Tablas de datos). ¿Es esto cierto también si se quiere calcular  $\Delta H_{reacción}^\circ$  a 500 K?
- C4.8** ¿Cuál es la ventaja de tener otro baño de agua externo en una bomba calorimétrica (Véase Figura 4.3), especialmente si su temperatura es igual a la del baño interno?
- C4.9** ¿Cuál es la ventaja de un calorímetro de barrido diferencial sobre una bomba calorimétrica para determinar la entalpía de fusión de una serie de muestras?
- C4.10** Queremos medir el calor de disolución del NaCl en agua. ¿Elegiríamos que la técnica calorimétrica fuera a presión constante o a volumen constante? ¿Por qué?

## Problemas

- P4.1** Calcule  $\Delta H_{reacción}^\circ$  y  $\Delta U_{reacción}^\circ$  a 298.15 K para las siguientes reacciones:
- 4NH<sub>3</sub>(g) + 6NO(g) → 5N<sub>2</sub>(g) + 6H<sub>2</sub>O(g)
  - 2NO(g) + O<sub>2</sub>(g) → 2NO<sub>2</sub>(g)
  - TiCl<sub>4</sub>(l) + 2H<sub>2</sub>O(l) → TiO<sub>2</sub>(s) + 4HCl(g)
  - 2NaOH(aq) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) → Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(aq) + 2H<sub>2</sub>O(l)  
Suponga la disociación completa del NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
  - CH<sub>4</sub>(g) + H<sub>2</sub>O(g) → CO(g) + 3H<sub>2</sub>(g)
  - CH<sub>3</sub>OH(g) + CO(g) → CH<sub>3</sub>COOH(l)
- P4.2** Calcule  $\Delta H_{reacción}^\circ$  y  $\Delta U_{reacción}^\circ$  para la oxidación del benceno. Calcule también

$$\frac{\Delta H_{reacción}^\circ - \Delta U_{reacción}^\circ}{\Delta H_{reacción}^\circ}$$

- P4.3** Use los valores tabulados de la entalpía de combustión del benceno y las entalpías de formación del CO<sub>2</sub>(g) y H<sub>2</sub>O(l) para determinar  $\Delta H_f^\circ$  para el benceno.
- P4.4** Calcule  $\Delta H_f^\circ$  para el N<sub>2</sub>(g) a 650 K usando la dependencia con la temperatura de las capacidades caloríficas de las tablas. ¿Cuán grande es el error relativo si la capacidad calorífica molar se supone que es constante e igual a su valor a 298.15 K en el intervalo de temperatura?

- P4.5** Se dan varias reacciones y sus entalpías de reacción estándar a 25°C:

	$\Delta H_{reacción}^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
CaC <sub>2</sub> (s) + 2H <sub>2</sub> O(l) → Ca(OH) <sub>2</sub> (s) + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	-127.9
Ca(s) + 1/2 O <sub>2</sub> (g) → CaO(s)	-635.1
CaO(s) + H <sub>2</sub> O(l) → Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	-65.2

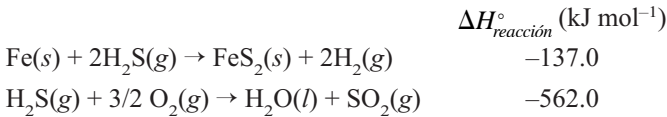
Las entalpías estándar de combustión del grafito y del C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>(g) son -393.51 y -1299.58 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Calcule la entalpía estándar de formación del CaC<sub>2</sub>(s) a 25°C.

- P4.6** A partir de los siguientes datos a 25°C, calcular la entalpía de formación de FeO(s) y Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(s):

	$\Delta H_{reacción}^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) + 3C(grafito) → 2Fe(s) + 3CO(g)	492.6
FeO(s) + C(grafito) → Fe(s) + CO(g)	155.8
C(grafito) + O <sub>2</sub> (g) → CO <sub>2</sub> (g)	-393.51
CO(g) + 1/2 O <sub>2</sub> (g) → CO <sub>2</sub> (g)	-282.98

- P4.7** Calcule  $\Delta H_f^\circ$  para NO(g) a 840 K suponiendo que las capacidades caloríficas de reactantes y productos son constantes e iguales a su valor a 298.15 K en el intervalo de temperaturas.
- P4.8** Calcule  $\Delta H_{reacción}^\circ$  a 650 K para la reacción 4NH<sub>3</sub>(g) + 6NO(g) → 5N<sub>2</sub>(g) + 6H<sub>2</sub>O(g) usando la dependencia con la temperatura de las capacidades caloríficas de las tablas de datos.

**P4.9** A partir de los siguientes datos a 298.15 K así como los de la Tabla 4.1 (Apéndice B, Tablas de datos), calcular la entalpía estándar de formación del  $\text{H}_2\text{S}(g)$  y del  $\text{FeS}_2(s)$ :



**P4.10** Calcule la entalpía de enlace promedio del C—H en el metano usando las Tablas de datos. Calcule el porcentaje de error al igualar la energía de enlace del C—H de la Tabla 4.1 con la entalpía de enlace.

**P4.11** Use las energías de enlace medias de la Tabla 4.3 para estimar  $\Delta U$  de la reacción  $\text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g)$ . Calcule también  $\Delta U_{\text{reacción}}^\circ$  a partir de los valores tabulados de  $\Delta H_f^\circ$  para reactantes y productos (Apéndice B, Tablas de datos). Calcule el porcentaje de error al estimar  $\Delta U_{\text{reacción}}^\circ$  a partir de las energías de enlace medias para esta reacción.

**P4.12** Calcule la entalpía estándar de formación del  $\text{FeS}_2(s)$  a 300°C a partir de los siguientes datos 25°C. Suponga que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura.

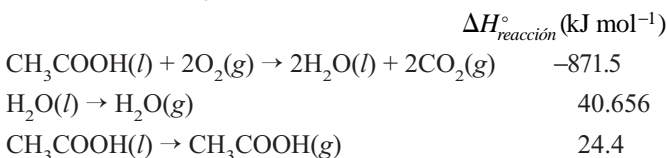
Sustancia	Fe(s)	FeS <sub>2</sub> (s)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	S(rómbico)	SO <sub>2</sub> (g)
$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			-824.2		-296.81
$C_{P,m}/R$	3.02	7.48		2.72	

Se da también la reacción  $2\text{FeS}_2(s) + 11/2\text{O}_2(g) \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 4\text{SO}_2(g)$ ,  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = -1655 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**P4.13** A 1000 K,  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = -123.77 \text{ kJ mol}^{-1}$  para la reacción  $\text{N}_2(g) + 3\text{H}_2(g) \rightarrow 2\text{NH}_3(g)$ , con  $C_{P,m} = 3.502R$ ,  $3.466R$  y  $4.217R$  para  $\text{N}_2(g)$ ,  $\text{H}_2(g)$  y  $\text{NH}_3(g)$ , respectivamente. Calcule  $\Delta H_f^\circ$  de  $\text{NH}_3(g)$  a 300 K a partir de esta información. Suponer que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura.

**P4.14** A 298 K,  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = 131.28 \text{ kJ mol}^{-1}$  para la reacción  $\text{C}(\text{grafito}) + \text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{CO}(g) + \text{H}_2(g)$ , con  $C_{P,m} = 8.53$ ,  $33.58$ ,  $29.12$  y  $28.82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  para el grafito,  $\text{H}_2\text{O}(g)$ ,  $\text{CO}(g)$  y  $\text{H}_2(g)$ , respectivamente. Calcule  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  a 125°C a partir de esta información. Suponga que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura.

**P4.15** A partir de los siguientes datos, calcule  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  para la reacción  $\text{CH}_3\text{COOH}(g) + 2\text{O}_2(g) \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(g) + 2\text{CO}_2(g)$ :



Los valores de  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  para las dos primeras reacciones a 298.15 K, y para la tercera reacción a 391.4 K son:

Sustancia	CH <sub>3</sub> COOH(l)	O <sub>2</sub> (g)	CO <sub>2</sub> (g)	H <sub>2</sub> O(l)	H <sub>2</sub> O(g)
$C_{P,m}/R$	14.9	3.53	4.46	9.055	4.038

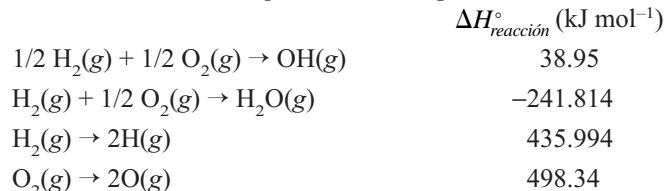
**P4.16** Considere la reacción  $\text{TiO}_2(s) + 2\text{C}(\text{grafito}) + 2\text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{CO}(g) + \text{TiCl}_4(l)$  para el que  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ = -80 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Dados los siguientes datos a 25°C,

(a) calcule  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  a 135.8°C, el punto de ebullición del  $\text{TiCl}_4$  y (b) calcular  $\Delta H_f^\circ$  para el  $\text{TiCl}_4(l)$  a 25°C:

Sustancia	TiO <sub>2</sub> (s)	Cl <sub>2</sub> (g)	C(grafito)	CO(g)	TiCl <sub>4</sub> (l)
$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-945			-110.5	
$C_{P,m}$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	55.06	33.91	8.53	29.12	145.2

Suponga que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura

**P4.17** Use los datos siguientes a 25°C para contestar:



Calcule  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  para las reacciones siguientes:

- $\text{OH}(g) \rightarrow \text{H}(g) + \text{O}(g)$
- $\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow 2\text{H}(g) + \text{O}(g)$
- $\text{H}_2\text{O}(g) \rightarrow \text{H}(g) + \text{OH}(g)$

Suponiendo un comportamiento de gas ideal, calcule  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  y  $\Delta U_{\text{reacción}}^\circ$  para las tres reacciones.

**P4.18** Dados los datos de la Tabla 4.1 (Apéndice B, Tablas de datos) y la siguiente información, calcule las entalpías y energía para los enlaces simples Si—F, Si—Cl, C—F, N—F, O—F, H—F:

Sustancia	SiF <sub>4</sub> (g)	SiCl <sub>4</sub> (g)	CF <sub>4</sub> (g)	NF <sub>3</sub> (g)	OF <sub>2</sub> (g)	HF(g)
$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-1614.9	-657.0	-925	-125	-22	-271

**P4.19** Dados los datos de la Tabla 4.1 y las Tablas de datos, calcule la energía y entalpía de enlace correspondientes a:

- El enlace C—H en el  $\text{CH}_4$
- El enlace simple C—C en el  $\text{C}_2\text{H}_6$
- El doble enlace C=C en  $\text{C}_2\text{H}_4$

Use el resultado de la parte a para resolver las partes b y c.

**P4.20** Una muestra de  $\text{K}(s)$  de masa 2.140 g sufre combustión en un calorímetro a volumen constante. La constante del calorímetro es  $1849 \text{ J K}^{-1}$ , y el aumento de temperatura medida en el baño de agua interno conteniendo 1450 g de agua es 2.62 K. Calcule  $\Delta U_f^\circ$  y  $\Delta H_f^\circ$  para  $\text{K}_2\text{O}$ .

**P4.21** 1.35 g de ácido benzoico reaccionan con oxígeno en un calorímetro a volumen constante para formar  $\text{H}_2\text{O}(l)$  y  $\text{CO}_2(g)$ . La masa del agua en el baño interno es  $1.240 \times 10^3 \text{ g}$ . La temperatura del calorímetro y su contenido aumenta 3.45 K como resultado de esta reacción. Calcule la constante del calorímetro.

**P4.22** Una muestra de  $\text{Na}_2\text{SO}_4(s)$  se disuelve en 225 g de agua a 298 K tal que la disolución es 0.200 molar en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Se observa un aumento de temperatura de  $0.101^\circ\text{C}$ . La constante del calorímetro es  $330 \text{ J K}^{-1}$ . Calcule la entalpía de disolución del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en agua a esta concentración. Compare el resultado con el calculado usando los datos de la Tabla 4.1 (Apéndice B, Tablas de datos).

# Entropía y segunda y tercera leyes de la Termodinámica

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 5.1 El Universo tiene una dirección natural de cambio
- 5.2 Máquinas térmicas y la segunda ley de la Termodinámica
- 5.3 Introducción de la entropía
- 5.4 Cálculo de los cambios de entropía
- 5.5 Uso de la entropía para calcular la dirección natural de un proceso en un sistema aislado
- 5.6 La desigualdad de Clausius
- 5.7 El cambio de entropía con el medio y  $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio}$
- 5.8 Entropías absolutas y tercera ley de la Termodinámica
- 5.9 Estados estándar en los cálculos de entropía
- 5.10 Cambios de entropía en las reacciones químicas
- 5.11 Refrigeradores, bombas de calor y máquinas reales
- 5.12 (Suplemento) Uso del hecho de que  $S$  es una función de estado para determinar la dependencia de  $S$  con  $V$  y  $T$
- 5.13 (Suplemento) La dependencia de  $S$  con  $T$  y  $P$
- 5.14 (Suplemento) La escala de temperatura termodinámica

Los procesos del mundo real tienen una dirección natural de cambio. El calor fluye desde los cuerpos calientes a los fríos, y los gases se mezclan en lugar de mantenerse separados. La entropía, designada por  $S$ , es la función de estado que predice la dirección natural, o cambio espontáneo y la entropía aumenta en un cambio espontáneo de un sistema aislado. En un cambio espontáneo de un sistema que interactúa con su entorno, aumenta la suma de la entropía del sistema y la del medio que lo rodea. En este capítulo, introducimos la entropía, deducimos las condiciones de espontaneidad y mostramos cómo varía  $S$  con las variables macroscópicas  $P$ ,  $V$  y  $T$ . ■

## 5.1 El Universo tiene una dirección natural de cambio

Hasta este momento, hemos discutido  $q$  y  $w$ , así como  $U$  y  $H$ . La primera ley de la Termodinámica establece que en cualquier proceso, la energía total del universo permanece constante. Pese a que la primera ley requiere que un proceso termodinámico conserve la energía, no predice cuál de los varios posibles procesos tendrá lugar. Consideremos los dos ejemplos siguientes. Una varilla de metal inicialmente a una temperatura uniforme tibia, en principio, sufre una transformación espontánea en la que uno de los extremos llega a estar caliente y el otro llega a estar frío, sin entrar en conflicto con la primera ley, en tanto en cuanto la energía total de la varilla permanece constante. Sin embargo, la experiencia demuestra que esto no ocurre. Similarmente, un gas ideal que está distribuido uniformemente en un contenedor adiabático rígido podría sufrir una transformación espontánea tal que todo el gas se moviera a una de las mitades del contenedor, dejando vacía la otra mitad. Debido a que en un gas ideal,  $(\partial U/\partial V)_T = 0$ , la energía de los estados inicial y final es la misma. Ninguna de estas transformaciones viola la primera ley de la Termodinámica y sin embargo ninguna ocurre jamás.

La experiencia nos dice que hay una dirección natural de cambio en estos dos procesos. Una varilla de metal con un gradiente de temperatura siempre alcanza una temperatura uniforme en algún momento después de haber sido aislada de la fuente de calor. Un gas confinado en una de las mitades de un contenedor existiendo vacío en la otra mitad, se distribuye uniformemente a través del contenedor si se abre la válvula que separa las dos partes. Las transformaciones descritas en el párrafo anterior son **transformaciones no naturales**. Se usa la denominación *no natural* para indicar el tiempo de muchas vidas humanas, es decir que esas transformaciones no ocurren en la práctica. En contraste, los procesos inversos, en el que desaparece el gradiente de temperatura a lo largo de la varilla y el gas se distribuye uniformemente en el contenedor, son **transformaciones naturales**, también llamadas **procesos espontáneos**. Un proceso espontáneo es aquel que si se repite de nuevo una y otra vez da lugar a la misma respuesta.

Nuestra experiencia es suficiente para predecir la dirección del cambio espontáneo en los dos ejemplos citados, pero ¿se puede predecir la dirección del cambio espontáneo en casos menos obvios? En este capítulo, demostramos que hay una función termodinámica llamada entropía que permite predecir la dirección del cambio espontáneo de un sistema en un estado inicial dado. Suponga que un vaso de reacción contiene un número dado de moles de  $N_2$ ,  $H_2$  y  $NH_3$  a 600 K y a una presión total de 280 bar. Se introduce un catalizador de hierro que permite que la mezcla de gases se equilibre de acuerdo con  $1/2N_2 + 3/2H_2 \rightleftharpoons NH_3$ . ¿Cuál es la dirección de cambio espontáneo y cuáles son las presiones parciales de los tres gases en el equilibrio? La respuesta a esta pregunta se obtiene calculando el cambio de entropía en el sistema y en el medio que lo rodea.

La mayor parte de los estudiantes se sienten inicialmente incómodos cuando trabajan con la entropía, y hay buenas razones para ello. La entropía no se obtiene de la experiencia directa como la energía, trabajo o calor. En este momento, es más importante aprender cómo calcular los cambios de entropía que “comprender” qué es la entropía. Con sentido práctico, comprender un concepto es equivalente a disponer de habilidad para trabajar con él. Todos sabemos trabajar con la gravedad y podemos predecir la dirección en que una masa se moverá si se libera de sus ligaduras. Podemos calcular el empuje que debe desarrollar un cohete para escapar del campo gravitacional de la Tierra. Sin embargo, ¿cuántos de nosotros diríamos algo significativo si nos preguntaran por el origen de la gravedad? ¿Por qué dos masas se atraen entre sí con una dependencia cuadrática inversa de la distancia? El hecho de que estas cuestiones no tengan respuesta fácil no impide que vivamos confortablemente con la gravedad. De igual modo, si alcanzamos confianza y somos hábiles en el cálculo de los cambios de entropía de procesos, dado el primer paso para “comprender” la entropía.

En el Capítulo 33 presentaremos una explicación profunda de la entropía, sobre la base de un modelo microscópico de la materia. Históricamente, la importancia de la entropía como función de estado que podía predecir la dirección de las transformaciones naturales fue descubierta por Carnot en su análisis de las máquinas de vapor en 1824, casi 50 años antes de que la entropía fuera comprendida a nivel microscópico por Boltzmann. Aunque el pensamiento termodinámico no precisa una base microscópica, discutimos ahora brevemente las bases microscópicas de la entropía para hacer menos misterioso el resto de este Capítulo.

A nivel microscópico, la materia consta de átomos o moléculas que tienen grados de libertad energética (es decir, translacional, rotacional, vibracional y electrónica), cada uno de los cuales está asociado a niveles de energía discretos que se pueden calcular usando la mecánica cuántica. La mecánica cuántica caracteriza una molécula por un estado asociado a unos números cuánticos y una energía molecular. La entropía sirve como una medida del número de estados cuánticos accesibles a un sistema macroscópico con una energía dada. Cuantitativamente,  $S = k \ln W$ , donde  $W$  proporciona una medida del número de estados accesibles al sistema y  $k = R/N_A$ . Como demostraremos más tarde en este Capítulo, la entropía de un sistema aislado se maximiza en el equilibrio. Por tanto, la aproximación al equilibrio se puede interpretar como un proceso en el que el sistema alcanza la distribución de energía en la que las moléculas tienen un valor máximo de  $W$  y, en correspondencia, un valor máximo de  $S$ .

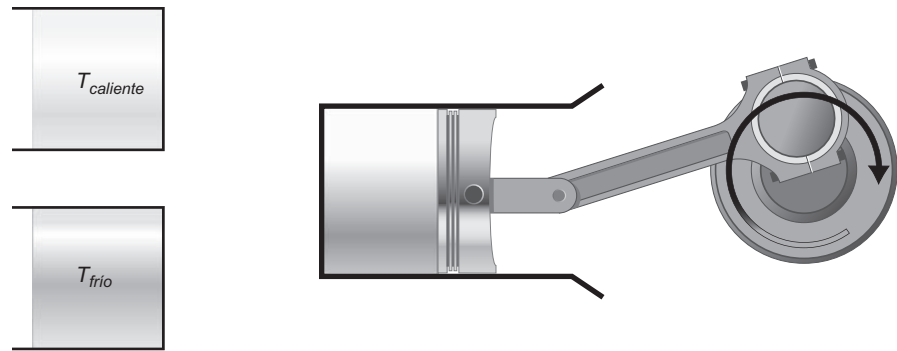
---

## 5.2 Máquinas térmicas y la segunda ley de la Termodinámica

El desarrollo de la entropía que hacemos aquí sigue la ruta histórica que se siguió la primera vez que se introdujo esta función de estado. El concepto de entropía deducido según lo hicieron los científicos del siglo XIX intentaba maximizar el trabajo que efectúan las máquinas. En las máquinas de vapor el calor producido al quemar la madera o el carbón se convierte parcialmente en trabajo efectuado sobre el medio por la máquina (el sistema). Un motor de automóvil opera en un proceso cíclico de admisión de combustible, compresión, ignición, expansión y expulsión que ocurre varios miles de veces por minuto y se usa para producir trabajo sobre el medio. El trabajo producido por tales máquinas es el resultado del calor liberado en un proceso de combustión se denominan **máquinas térmicas**. En la Figura 5.1 se describe una má-

FIGURA 5.1

Una descripción esquemática de una máquina térmica. Los cambios de temperatura de la sustancia que trabaja poniendo en contacto el cilindro con el reservorio caliente o frío genera un movimiento lineal que se convierte mecánicamente en movimiento rotatorio que se usa para efectuar trabajo.



quina térmica. Una sustancia de trabajo, que es el sistema (en este caso un gas ideal), está confinada en un conjunto de pistón y cilindro con paredes diatérmicas. Este conjunto se puede poner en contacto con un reservorio caliente a  $T_{caliente}$  o un reservorio frío a  $T_{frío}$ . La expansión o contracción del gas causado por los cambios de su temperatura empujan el pistón hacia dentro y hacia fuera del cilindro. Este movimiento lineal se convierte en movimiento circular usando una excéntrica, y el movimiento rotatorio se usa para efectuar trabajo sobre el medio.

La eficiencia de una máquinas de calor es de particular interés. La experiencia demuestra que el trabajo se puede convertir en calor con una eficiencia del 100%. Consideremos un ejemplo de calorimetría discutido en el Capítulo 4. El trabajo eléctrico puede hacerse sobre resistencia de un calentador sumergido en un baño de agua. Las observaciones revelan que la energía interna del calentador no aumenta significativamente en este proceso y que la temperatura del baño de agua aumenta. Se puede concluir que todo el trabajo eléctrico efectuado sobre el calentador se ha convertido en calor, originando un aumento de la temperatura del agua. ¿Cuál es la eficiencia teórica máxima del proceso inverso, la conversión de calor en trabajo? Como mostraremos después, es menor del 100%, lo que limita la eficiencia de un motor de automóvil. *Hay una asimetría natural entre convertir el trabajo en calor y convertir el calor en trabajo. La Termodinámica proporciona una explicación de esta asimetría.*

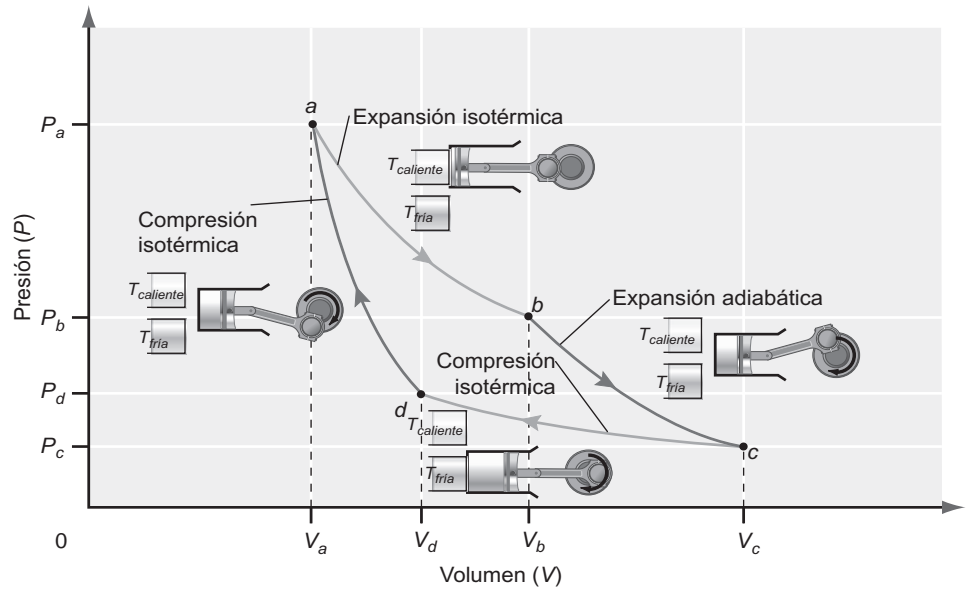
Como discutimos en la Sección 2.7, el trabajo máximo producido en una expansión isotérmica se da cuando el proceso es reversible. Por esta razón, se calcula la eficiencia de un motor de calor reversible, aun sabiendo que cualquier motor real opera irreversiblemente, ya que la eficiencia de un motor reversible es un límite superior a la eficiencia de un motor real. El propósito de este motor es convertir calor en trabajo explotando la tendencia espontánea del calor a fluir desde el reservorio caliente al frío. Este motor opera en un ciclo de expansiones y compresiones reversibles de un gas ideal en un conjunto pistón-cilindro y efectúa trabajo sobre el medio.

En la Figura 5.2 se muestra este ciclo reversible en un diagrama  $P-V$ . Las etapas de expansión y compresión se diseñan de forma que el motor vuelve a su estado inicial después de cuatro etapas. Recordemos que el área del ciclo es igual al trabajo efectuado por el motor. Empezando en el punto  $a$ , el primer segmento es una expansión isotérmica reversible en la que el gas absorbe calor del reservorio a  $T_{caliente}$ , y también trabaja sobre el medio. En el segundo segmento, el gas se expande, esta vez adiabáticamente. En esta etapa también se efectúa trabajo sobre el medio. Al final del segundo segmento, el gas se ha enfriado hasta la temperatura  $T_{fría}$ . El tercer segmento es una compresión isotérmica en la que el medio efectúa trabajo sobre el sistema y el calor es absorbido por el reservorio frío. En el segmento final, el gas se comprime hasta su volumen inicial, esta vez adiabáticamente. En este segmento se efectúa trabajo sobre el sistema y la temperatura aumenta hasta su valor inicial,  $T_{caliente}$ . En resumen, en el primer segmento el motor toma calor a  $T_{caliente}$  y lo libera al medio en el tercer segmento a  $T_{fría}$ . Se efectúa trabajo sobre el medio en los dos primeros segmentos y sobre el sistema en los dos últimos. Un motor sólo es útil si efectúa trabajo neto sobre el medio, esto es, si la magnitud del trabajo efectuado en las dos primeras etapas es mayor que la magnitud del trabajo efectuado en las dos últimas. La eficiencia del motor se puede calcular comparando el trabajo neto y el calor tomado del reservorio caliente por el motor.

Antes de llevar a cabo este cálculo, discutiremos con más detalle la racionalidad del diseño de este ciclo reversible. Para impedir la pérdida de calor al medio a temperaturas en-

FIGURA 5.2

Diagrama de un ciclo de Carnot reversible para una sustancia que se comporta como un gas ideal. El ciclo consta de dos segmentos adiabáticos y dos isotérmicos. Las flechas indican la dirección en la que se recorre el ciclo. Las figuras muestran el volumen de gas y el acoplamiento a los reservorios al comienzo de cada segmento del ciclo. El contenido del cilindro indica la presencia del gas. El volumen del cilindro mostrado corresponde al del comienzo del segmento respectivo.



entre  $T_{caliente}$  y  $T_{fría}$ , usaremos los segmentos adiabáticos 2 ( $b \rightarrow c$ ) y 4 ( $d \rightarrow a$ ) para mover el gas entre esas temperaturas. Para absorber calor sólo a  $T_{caliente}$  y liberar calor sólo a  $T_{fría}$ , los segmentos 1 ( $a \rightarrow b$ ) y 3 ( $c \rightarrow d$ ) deben ser isotérmicos. La razón de utilizar alternativamente segmentos isotérmicos y adiabáticos es que dos isoterms para diferentes temperaturas no se intersecan y tampoco lo hacen dos adiabáticos que partan de diferentes temperaturas. Por tanto, es imposible crear un ciclo cerrado de área no nula en un diagrama indicador usando exclusivamente segmentos isotérmicos o adiabáticos. Sin embargo se puede efectuar trabajo neto usando alternativamente segmentos adiabáticos e isotérmicos. El ciclo reversible descrito en la Figura 5.2 se llama **ciclo de Carnot**, en honor del ingeniero francés que estudió por vez primera tales ciclos.

La eficiencia del ciclo de Carnot se puede determinar calculando  $q$ ,  $w$  y  $\Delta U$  para cada segmento del ciclo, suponiendo que la sustancia que efectúa el trabajo es un gas ideal. Los resultados se muestran de forma cualitativa en la Tabla 5.1. Se indican los signos apropiados para  $q$  y  $w$ . Si  $\Delta V > 0$ ,  $w < 0$  para el segmento y la correspondiente entrada para el trabajo tiene signo negativo. Para los segmentos isotérmicos,  $q$  y  $w$  tienen signos opuesto debido a que según la primera ley  $\Delta U = 0$  para un proceso isotérmico que implica a un gas ideal. En la Tabla 5.1, se ve que

$$w_{ciclo} = w_{cd} + w_{da} + w_{ab} + w_{bc} \quad \text{y} \quad q_{ciclo} = q_{ab} + q_{cd} \quad (5.1)$$

Cómo  $\Delta U_{ciclo} = 0$ ,

$$w_{ciclo} = -(q_{cd} + q_{ab}) \quad (5.2)$$

Comparando las áreas bajo los dos segmentos de expansión con la de los de compresión en el diagrama indicador de la Figura 5.2, se puede ver que el trabajo total del sistema es negativo, significando que se efectúa sobre el medio en cada ciclo. Usando este resul-

TABLA 5.1

Calor, trabajo y  $\Delta U$  para un ciclo de Carnot reversible

Segmento	Estado inicial	Estado final	$q$	$w$	$\Delta U$
$a \rightarrow b$	$P_a, V_a, T_{caliente}$	$P_b, V_b, T_{caliente}$	$q_{ab} (+)$	$w_{ab} (-)$	$\Delta U_{ab} = 0$
$b \rightarrow c$	$P_b, V_b, T_{caliente}$	$P_c, V_c, T_{fría}$	0	$w_{bc} (-)$	$\Delta U_{bc} = w_{bc} (-)$
$c \rightarrow d$	$P_c, V_c, T_{fría}$	$P_d, V_d, T_{fría}$	$q_{cd} (-)$	$w_{cd} (+)$	$\Delta U_{cd} = 0$
$d \rightarrow a$	$P_d, V_d, T_{fría}$	$P_a, V_a, T_{caliente}$	0	$w_{da} (+)$	$\Delta U_{da} = w_{da} (+)$
Ciclo	$P_a, V_a, T_{caliente}$	$P_a, V_a, T_{caliente}$	$q_{ab} + q_{cd} (+)$	$w_{ab} + w_{bc} + w_{cd} + w_{da} (-)$	$\Delta U_{ciclo} = 0$





## 5.1 El ciclo de Carnot reversible

tado, llegamos a una conclusión importante que relaciona el flujo de calor de los dos segmentos isotérmicos:

$$w_{\text{ciclo}} < 0, \text{ así que } |q_{ab}| > |q_{cd}| \quad (5.3)$$

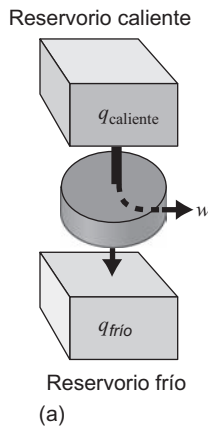
En esta máquina, se extrae más calor del reservorio caliente que el que se deposita en el reservorio frío. Es útil hacer un modelo de este motor de calor que indique la magnitud relativa y la dirección del flujo de calor y trabajo, tal como se muestra en la Figura 5.3a. La figura deja claro que no todo el calor que se extrae del reservorio de temperatura alta se convierte en trabajo efectuado por el sistema (el disco) sobre el medio.

La eficiencia,  $\varepsilon$ , de la máquina de Carnot reversible, se define como la ratio del trabajo de salida al calor extraído del reservorio caliente. Usando la Tabla 5.1,

$$\varepsilon = \frac{q_{ab} + q_{cd}}{q_{ab}} = 1 - \frac{|q_{cd}|}{|q_{ab}|} < 1 \text{ ya que } |q_{ab}| > |q_{cd}|, q_{ab} > 0 \text{ y } q_{cd} < 0 \quad (5.4)$$

La Ecuación (5.4) muestra que la eficiencia de una máquina térmica operando en un ciclo de Carnot reversible es siempre menor que uno. Equivalentemente, no todo el calor extraído de un reservorio caliente se puede convertir en trabajo.

Estas consideraciones sobre la eficiencia de la máquina térmica provienen de la formulación de Kelvin–Planck de la **segunda ley de la Termodinámica**:



Es imposible que un sistema sufra un proceso cíclico cuyo único efecto sea el flujo de calor hacia el sistema procedente de un reservorio caliente y que el sistema rinda una cantidad equivalente de trabajo sobre el medio.

Un enunciado alternativo, pero equivalente, de la segunda ley debido a Clausius es:

Para un sistema que sufre un proceso cíclico, es imposible que el único efecto sea el flujo de calor hacia el sistema desde un reservorio frío y el flujo de una cantidad equivalente de calor fuera del sistema, hacia un reservorio caliente.

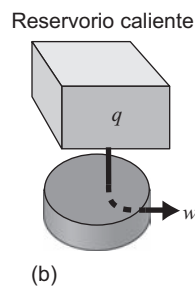


FIGURA 5.3

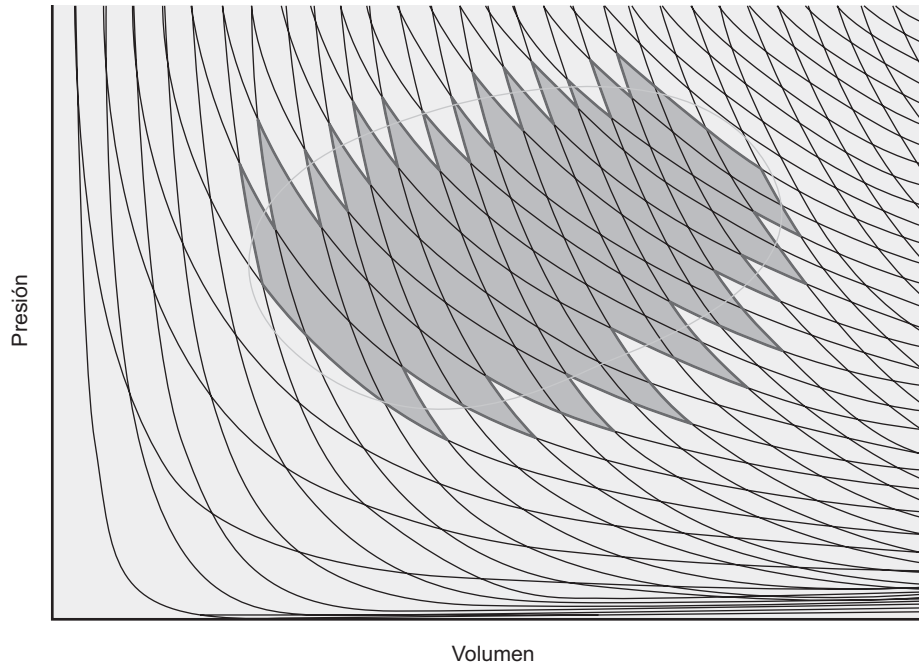
(a) Un modelo esquemático de motor de calor operando en un ciclo de calor reversible. (b) La segunda ley de la Termodinámica afirma que es imposible construir un motor de calor que opere usando un único reservorio caliente y convierta el calor extraído del reservorio en trabajo con una eficiencia del 100%. El disco representa el motor de calor.

La segunda ley afirma que no se puede construir el motor de calor descrito en la Figura 5.3b. La segunda ley ha sido puesta a prueba muchas veces por inventores que han reclamado el descubrimiento de un motor que tiene una eficiencia del 100%. Nunca se han validado tales peticiones. Para comprobar la afirmación efectuada en este enunciado de la segunda ley, imaginemos que se ha inventado tal motor. Lo montamos en un barco en Cartagena e iniciamos una jornada por el Mediterráneo. El calor se extrae del mar, que es un reservorio de calor único, y se convierte enteramente en trabajo mediante un rápido propulsor rotatorio. Debido a que el mar es enorme, la disminución de su temperatura como consecuencia del calor extraído es despreciable. Cuando llegamos a la isla de Rodas, no hemos consumido ni un gramo de combustible, ya que todo el calor necesario para propulsar el barco se ha extraído del mar. El dinero que hemos ahorrado en su combustible lo usamos para montar una oficina e iniciar el marketing de este maravilloso motor. ¿Parece este escenario demasiado bueno para ser cierto? Así es. Tal imposible motor se denomina **máquina de movimiento perpetuo de segunda especie**, porque viola la segunda ley de la Termodinámica. Una **máquina de movimiento perpetuo de primera especie** viola la primera ley.

El primer enunciado de la segunda ley se puede comprender usando un diagrama indicador. Para un motor que produce trabajo, el área del ciclo en un diagrama  $P$ – $V$  debe ser mayor que cero. Sin embargo, es imposible en un ciclo simple usar sólo un reservorio de calor. Si  $T_{\text{caliente}} = T_{\text{frío}}$  en la Figura 5.2, el ciclo  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow a$  colapsa a una línea, y el área del ciclo es cero. Se puede construir un ciclo reversible arbitrario que no conste de segmen-

FIGURA 5.4

Un ciclo reversible arbitrario, indicado por la elipse, se puede aproximar con la precisión que se desee mediante una secuencia alternante de segmentos adiabáticos e isotérmicos.



tos individuales adiabáticos e isotérmicos. Sin embargo, como se muestra en la Figura 5.4, cualquier ciclo reversible se puede aproximar mediante una sucesión de segmentos adiabáticos e isotérmicos, aproximación que llega a ser exacta conforme la longitud de cada segmento se acerca a cero. Puede demostrarse que la eficiencia de un ciclo tal viene dada también por la Ecuación (5.9), de forma que la eficiencia de todos los motores que operan en cualquier ciclo reversible entre las mismas  $T_{caliente}$  y  $T_{frío}$ , es idéntica.

Se puede deducir una forma más útil que la Ecuación (5.4) para la eficiencia de un motor de calor reversible, haciendo uso del hecho de que la sustancia que efectúa el trabajo en el motor es un gas ideal. Calculando el flujo de trabajo en cada uno de los cuatro segmentos del ciclo de Carnot, usando los resultados de las Secciones 2.7 y 2.9, obtenemos

$$w_{ab} = -nRT_{cal.} \ln \frac{V_b}{V_a} \quad w_{ab} < 0 \text{ ya que } V_b > V_a \quad (5.5)$$

$$w_{bc} = nC_{V,m}(T_{frío} - T_{cal.}) \quad w_{bc} < 0 \text{ ya que } T_{frío} < T_{cal.}$$

$$w_{cd} = -nRT_{frío} \ln \frac{V_d}{V_c} \quad w_{cd} > 0 \text{ ya que } V_d < V_c$$

$$w_{da} = nC_{V,m}(T_{cal.} - T_{frío}) \quad w_{da} > 0 \text{ ya que } T_{cal.} > T_{frío}$$

Como se dedujo en la Sección 2.10, en los segmentos adiabáticos reversibles, el volumen y la temperatura están relacionados mediante las expresiones

$$T_{cal.}V_b^{\gamma-1} = T_{frío}V_c^{\gamma-1} \quad \text{y} \quad T_{frío}V_d^{\gamma-1} = T_{cal.}V_a^{\gamma-1} \quad (5.6)$$

Mostraremos en los problemas del final del capítulo que  $V_c$  y  $V_d$  se pueden eliminar de las Ecuaciones (5.5) dando lugar a

$$w_{ciclo} = -nR(T_{cal.} - T_{frío}) \ln \frac{V_b}{V_a} < 0 \quad (5.7)$$

Debido a que  $\Delta U_{a \rightarrow b} = 0$ , el calor extraído del reservorio caliente es

$$q_{ab} = -w = nRT_{cal.} \ln \frac{V_b}{V_a} \quad (5.8)$$

y la eficiencia del motor de calor de Carnot reversible con un gas ideal como sustancia que efectúa el trabajo es

$$\varepsilon = \frac{|w_{\text{ciclo}}|}{q_{ab}} = \frac{T_{\text{cal.}} - T_{\text{frío}}}{T_{\text{cal.}}} = 1 - \frac{T_{\text{frío}}}{T_{\text{cal.}}} < 1 \quad (5.9)$$

La eficiencia de este motor de calor reversible se puede aproximar a la unidad solamente cuando  $T_{\text{cal.}} \rightarrow \infty$  o  $T_{\text{frío}} \rightarrow 0$ , condiciones que no se pueden cumplimentar en la práctica. Por tanto, el calor nunca se puede convertir totalmente en trabajo en un proceso cíclico reversible. Como en un motor que opere en un ciclo irreversible,  $w_{\text{ciclo}}$  es menor que el trabajo realizable en un ciclo reversible,  $\varepsilon_{\text{irreversible}} < \varepsilon_{\text{reversible}} < 1$ .

#### PROBLEMA EJEMPLO 5.1

Calcule el máximo trabajo que puede efectuar un motor de calor reversible operando entre 500 y 200 K si se absorben 1000 J a 500 K.

#### Solución

La fracción de calor que se puede convertir en trabajo es la misma que la fracción en que se reduce la temperatura absoluta. Ésta es una forma conveniente de ligar la eficiencia de un motor con las propiedades de la temperatura absoluta.

$$\varepsilon = 1 - \frac{T_{\text{frío}}}{T_{\text{cal.}}} = 1 - \frac{200 \text{ K}}{500 \text{ K}} = 0.600$$

$$w = \varepsilon q_{ab} = 0.600 \times 1000 \text{ J} = 600 \text{ J}$$

En esta Sección, se han discutido los rasgos más importantes de la máquina térmica. Puede demostrarse que la eficiencia de un motor de calor reversible es independiente de la sustancia que efectúa el trabajo. Para una discusión más profunda de máquinas térmicas, el lector interesado puede consultar la obra *Heat and Thermodynamics*, séptima edición, de M. W. Zemansky y R. H. Dittman (McGraw-Hill, 1997). Volveremos a discutir la eficiencia de los motores en la Sección 5.11, cuando discutamos los refrigeradores, bombas de calor y motores reales.

## 5.3 Introducción de la entropía

Igualando las dos fórmulas para la eficiencia de la máquina térmica reversible, dadas por las Ecuaciones (5.4) y (5.9), obtenemos

$$\frac{T_{\text{cal.}} - T_{\text{frío}}}{T_{\text{cal.}}} = \frac{q_{ab} + q_{cd}}{q_{ab}} \quad \text{o} \quad \frac{q_{ab}}{T_{\text{cal.}}} + \frac{q_{cd}}{T_{\text{frío}}} = 0 \quad (5.10)$$

La última expresión de la Ecuación (5.10) es la suma de la cantidad  $q_{\text{reversible}}/T$  a lo largo del ciclo de Carnot. Este resultado se puede generalizar a cualquier ciclo reversible con cualquier número de segmentos, dando el importante resultado recogido en la Ecuación (5.11):

$$\oint \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} = 0 \quad (5.11)$$

Esta ecuación se puede ver como un enunciado matemático de la segunda ley. ¿Qué conclusiones se pueden extraer de la Ecuación (5.11)? Como el ciclo integral de  $dq_{\text{reversible}}/T$  es cero, esta cantidad debe ser la diferencial exacta de una función de estado. Esta función de estado se denomina **entropía** y se le asigna el símbolo  $S$ :

$$dS \equiv \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} \quad (5.12)$$

Para un cambio macroscópico,

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} \quad (5.13)$$

Nótese que aunque  $dq_{\text{reversible}}$  no es una diferencial exacta, multiplicando esta cantidad por  $1/T$  se convierte en diferencial exacta.

#### PROBLEMA EJEMPLO 5.2

a. Demuestre que la siguiente expresión diferencial no es una diferencial exacta:

$$\frac{RT}{P} dP + R dT$$

b. Demuestre que  $RTdP + PRdT$ , obtenida multiplicando la función de la parte (a) por  $P$ , es una diferencial exacta.

#### Solución

a. Para que la expresión  $f(P,T)dP + g(P,T)dT$  sea una diferencial exacta, debe satisfacerse la condición  $\partial f(P,T)/\partial T = \partial g(P,T)/\partial P$  como se discutió en la Sección 3.1. Como

$$\frac{\partial f\left(\frac{RT}{P}\right)}{\partial T} = \frac{R}{P} \quad \text{y} \quad \frac{\partial R}{\partial P} = 0$$

no se satisface la condición.

b. Como  $\partial(RT)/\partial T = R$  y  $\partial(RP)/\partial P = R$ ,  $RTdP + RPdT$  es una diferencial exacta.

Tengamos en mente que solamente hemos demostrado que  $\Delta S = \int dq_{\text{reversible}}/T$  es una función de estado. No hemos demostrado todavía que  $S$  sea una función adecuada para medir la dirección natural del cambio en un proceso que el sistema pueda sufrir, lo cual haremos en la Sección 5.5.

## 5.4 Cálculo de los cambios de entropía

Lo más importante a recordar al hacer cálculos de entropía usando la Ecuación (5.13) es que *se debe calcular  $\Delta S$  a lo largo de un camino reversible*. Al considerar un **proceso irreversible**, se debe calcular  $\Delta S$  para un proceso reversible equivalente que proceda entre los mismos estados inicial y final correspondientes al proceso irreversible. Como  $S$  es una función de estado,  $\Delta S$  es necesariamente independiente del camino, *supuesto que la transformación ocurre entre los mismos estados inicial y final en ambos procesos*.

Consideremos dos casos que no requieren cálculo. En cualquier proceso adiabático reversible,  $q_{\text{reversible}} = 0$ , de forma que  $\Delta S = \int (dq_{\text{reversible}}/T) = 0$ . En cualquier proceso cíclico,  $\Delta S = \oint (dq_{\text{reversible}}/T) = 0$ , pues el cambio en cualquier función de estado en un proceso cíclico es cero.

Consideremos  $\Delta S$  para una expansión o compresión isotérmica reversible de un gas ideal, descrita por  $V_i, T_i \rightarrow V_f, T_i$ . Como  $\Delta U = 0$  en este caso,

$$q_{\text{reversible}} = -w_{\text{reversible}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \quad \text{y} \quad (5.14)$$

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} = \frac{1}{T} q_{\text{reversible}} = nR \ln \frac{V_f}{V_i} \quad (5.15)$$

Nótese que  $\Delta S > 0$  para una expansión ( $V_f > V_i$ ) y  $\Delta S < 0$  para una compresión ( $V_f < V_i$ ). Pese a que el cálculo precedente es para un proceso reversible,  $\Delta S$  tiene exactamente el mismo valor para cualquier camino isotérmico reversible o irreversible que discorra entre los mismos volúmenes inicial y final y satisfaga la condición  $T_f = T_i$ . Esto es así debido a que  $S$  es una función de estado.

Consideremos ahora  $\Delta S$  para un gas ideal que sufre un cambio reversible en  $T$  a  $V$  o  $P$  constante. Para un proceso reversible descrito por  $V_i, T_i \rightarrow V_f, T_f$ ,  $dq_{reversible} = C_V dT$  y

$$\Delta S = \int \frac{dq_{reversible}}{T} = \int \frac{nC_{V,m} dT}{T} \approx nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (5.16)$$

para un proceso a presión constante descrito por  $P_i, T_i \rightarrow P_f, T_f$ ,  $dq_{reversible} = C_P dT$  y

$$\Delta S = \int \frac{dq_{reversible}}{T} = \int \frac{nC_{P,m} dT}{T} \approx nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (5.17)$$

Las últimas expresiones en las Ecuaciones (5.16) y (5.17) son válidas si el intervalo de temperatura es suficientemente pequeño como para que se pueda despreciar la dependencia de  $C_{V,m}$  y  $C_{P,m}$  con la temperatura. De nuevo, pese a que  $\Delta S$  se ha calculado para un proceso reversible, las Ecuaciones (5.16) y (5.17) valen para cualquier proceso reversible o irreversible entre los mismos estados inicial y final de un gas ideal.

Los resultados de los dos últimos cálculos se pueden combinar de la siguiente manera. Como las variables macroscópicas  $V, T$  o  $P, T$  definen completamente el estado de un gas ideal, cualquier cambio  $V_i, T_i \rightarrow V_f, T_f$  se puede separar en dos segmentos,  $V_i, T_i \rightarrow V_f, T_i$  y  $V_f, T_i \rightarrow V_f, T_f$ . Se puede efectuar un enunciado similar con  $P$  y  $T$ . Como  $S$  es una función de estado,  $\Delta S$  es independiente del camino. Por tanto, cualquier proceso reversible o irreversible de un gas ideal descrito por  $V_i, T_i \rightarrow V_f, T_f$  se puede tratar como constituido por dos segmentos, uno de los cuales ocurre a volumen constante y el otro a temperatura constante. Para este proceso de dos etapas,  $\Delta S$  viene dado por

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (5.18)$$

Igualmente, en un proceso reversible o irreversible de un gas ideal descrito por  $P_i, T_i \rightarrow P_f, T_f$

$$\Delta S = -nR \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \quad (5.19)$$

Al escribir las Ecuaciones (5.18) y (5.19), se ha supuesto que se puede despreciar la dependencia de  $C_{V,m}$  y  $C_{P,m}$  con la temperatura en el intervalo de temperatura de interés.

### PROBLEMA EJEMPLO 5.3

Usando la ecuación de estado y la relación entre  $C_{P,m}$  y  $C_{V,m}$  para un gas ideal, demuestre que la Ecuación (5.18) se puede transformar en la Ecuación (5.19).

**Solución**

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} = nR \ln \frac{T_f P_i}{T_i P_f} + nC_{V,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \\ &= -nR \ln \frac{P_f}{P_i} + n(C_{V,m} + R) \ln \frac{T_f}{T_i} = -nR \ln \frac{P_f}{P_i} + nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} \end{aligned}$$

Consideremos  $\Delta S$  en un cambio de fase. La experiencia demuestra que un líquido se convierte en un gas a temperatura de ebullición constante por el calor que se aplica si el proceso discurre a presión constante. Como  $q_p = \Delta H$ , para este proceso reversible  $\Delta S$  viene dado por

$$\Delta S_{\text{vaporización}} = \int \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} = \frac{q_{\text{reversible}}}{T_{\text{vaporización}}} = \frac{\Delta H_{\text{vaporización}}}{T_{\text{vaporización}}} \quad (5.20)$$

Similarmente, para un cambio de fase sólido  $\rightarrow$  líquido,

$$\Delta S_{\text{fusión}} = \int \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} = \frac{q_{\text{reversible}}}{T_{\text{fusión}}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T_{\text{fusión}}} \quad (5.21)$$

Finalmente, consideremos  $\Delta S$  para un proceso arbitrario que implica a gases reales, sólidos y líquidos para los que  $\beta$  y  $\kappa$  son conocidos, pero no la ecuación de estado. El cálculo de  $\Delta S$  para tales sustancias se describe suplementariamente en las Secciones 5.12 y 5.13, en las que se explotan plenamente las propiedades de  $S$  como función de estado. Aquí utilizamos los resultados. Para un sistema que sufre el cambio  $V_i, T_i \rightarrow V_f, T_f$ ,

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\kappa} dV = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + \frac{\beta}{\kappa} (V_f - V_i) \quad (5.22)$$

Al deducir el último resultado se ha supuesto que  $\kappa$  y  $\beta$  son constantes en todos los intervalos de temperatura y volumen de interés. ¿Es esto así en sólidos, líquidos y gases? Para el sistema que sufre un cambio  $P_i, T_i \rightarrow P_f, T_f$ ,

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta dP \quad (5.23)$$

Para un sólido o líquido, la última ecuación se puede simplificar a

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_f}{T_i} - V\beta(P_f - P_i) \quad (5.24)$$

si  $V$  y  $\beta$  se suponen constantes en los intervalos de temperatura y presión de interés. Las formas integrales de las Ecuaciones (5.22) y (5.23) son válidas para gases reales, líquidos y sólidos. Ejemplos de cálculos usando estas ecuaciones se dan en los Problemas Ejemplo 5.4 a 5.6. Como demuestra el Problema Ejemplo 5.4, las Ecuaciones (5.22) y (5.23) son también aplicables a gases ideales.

#### PROBLEMA EJEMPLO 5.4

Un mol de CO gas se transforma desde un estado inicial caracterizado por  $T_i = 320$  K y  $V_i = 80.0$  L a un estado final caracterizado por  $T_f = 650$  K y  $V_f = 120.0$  L. Usando la Ecuación (5.22), calcule  $\Delta S$  para este proceso. Use los valores del gas ideal para  $\beta$  y  $\kappa$ . Para el CO,

$$\frac{C_{V,m}}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 31.08 - 0.01452 \frac{T}{\text{K}} + 3.1415 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} - 1.4973 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

#### Solución

Para un gas ideal,

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial [nRT/P]}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \text{ y}$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial [nRT/P]}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{P}$$

Consideremos el siguiente proceso reversible en orden a calcular  $\Delta S$ . El gas se calienta primero reversiblemente desde 320 a 650 K a un volumen constante de 80.0 L. Subsecuentemente, el gas se expande reversiblemente a una temperatura constante de 650 K desde un volumen de 80.0 L hasta un volumen de 120.0 L. El cambio de entropía para este proceso se obtiene usando la forma integral de la Ecuación (5.22) con los valores de  $\beta$  y  $\kappa$  dados anteriormente. El resultado es

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + nR \ln \frac{V_f}{V_i} \\ \Delta S(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) &= \int_{320}^{650} \left( \frac{31.08 - 0.01452 \frac{T}{\text{K}} + 3.1415 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} - 1.4973 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3} \right) d \frac{T}{\text{K}} \\ &\quad + 8.314 \text{ JK}^{-1} \times \ln \frac{120.0 \text{ L}}{80.0 \text{ L}} \\ &= 22.024 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 4.792 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 5.027 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 1.207 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ &\quad + 3.371 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ &= 24.42 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

#### PROBLEMA EJEMPLO 5.5

En este problema, 2.5 moles de  $\text{CO}_2$  gas se transforman desde un estado inicial caracterizado por  $T_i = 450 \text{ K}$  y  $P_i = 1.35 \text{ bar}$  hasta un estado final caracterizado por  $T_f = 800 \text{ K}$  y  $P_f = 3.45 \text{ bar}$ . Usando la Ecuación (5.23), calcule  $\Delta S$  para este proceso. Suponga comportamiento de gas ideal y use ese valor para  $\beta$ . Para el  $\text{CO}_2$ ,

$$\frac{C_{P,m}}{\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}} = 18.86 + 7.937 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} - 6.7834 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 2.4426 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

#### Solución

Consideremos el siguiente proceso reversible para calcular  $\Delta S$ . El gas primero se calienta reversiblemente desde 450 hasta 800 K a presión constante de 1.35 bar. Después, el gas se comprime reversiblemente a una temperatura constante de 800 K desde una presión de 1.35 bar hasta una presión de 3.45 bar. El cambio de entropía para este proceso se obtiene usando la Ecuación (5.23) con el valor de  $\beta = 1/T$  del Problema Ejemplo 5.4.

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta dP = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT - nR \int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT - nR \ln \frac{P_f}{P_i} \\ &= 2.5 \times \int_{450}^{800} \left( \frac{18.86 + 7.937 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} - 6.7834 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 2.4426 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3} \right) d \frac{T}{\text{K}} \\ &\quad - 2.5 \text{ mol} \times 8.314 \times \ln \frac{3.45 \text{ bar}}{1.35 \text{ bar}} \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ &= 27.13 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 69.45 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} - 37.10 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} + 8.57 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ &\quad - 19.50 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \\ &= 48.6 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**PROBLEMA EJEMPLO 5.6**

En este problema, 3.00 moles de mercurio líquido se transforman de un estado inicial caracterizado por  $T_i = 300 \text{ K}$  y  $P_i = 1.00 \text{ bar}$  a un estado final caracterizado por  $T_f = 600 \text{ K}$  y  $P_f = 3.00 \text{ bar}$ .

- Calcule  $\Delta S$  para este proceso;  $\beta = 18.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $\rho = 13.54 \text{ g cm}^{-3}$  y  $C_{P,m}$  para el  $\text{Hg}(l) = 27.98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .
- ¿Cuál es la ratio entre término dependiente de la presión y el término dependiente de la temperatura en  $\Delta S$ ? Explique el resultado.

Solución

- Como los cambios de volumen sólo varían ligeramente con la temperatura y presión en el intervalo indicado,

$$\begin{aligned} \Delta S &= \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta dP \approx nC_{P,m} \ln \frac{T_f}{T_i} - nV_{m,i}\beta(P_f - P_i) \\ &= 3.00 \text{ mol} \times 27.98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{600 \text{ K}}{300 \text{ K}} \\ &\quad - 3.00 \text{ mol} \times \frac{200.59 \text{ g mol}^{-1}}{13.54 \text{ g cm}^{-3} \times \frac{10^6 \text{ cm}^3}{\text{m}^3}} \times 18.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \times 2.00 \text{ bar} \times 10^5 \text{ Pa bar}^{-1} \\ &= 58.2 \text{ JK}^{-1} - 1.61 \times 10^{-2} \text{ JK}^{-1} = 58.2 \text{ JK}^{-1} \end{aligned}$$

- La ratio entre los términos dependiente de la presión y dependiente de la temperatura es  $-3 \times 10^{-4}$ . Como el cambio del volumen con la presión es muy pequeño, la contribución del término dependiente de la presión es despreciable en comparación con la del dependiente de la temperatura.

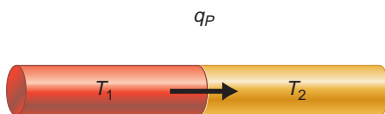
Como muestra el Problema Ejemplo 5.6,  $\Delta S$  para un líquido o sólido, cuando cambian ambas  $P$  y  $T$ , está dominado por la dependencia de  $S$  con la temperatura. Salvo que el cambio en la presión sea muy grande,  $\Delta S$  para líquidos y sólidos se puede considerar función solamente de la temperatura.

## 5.5 Uso de la entropía para calcular la dirección natural de un proceso en un sistema aislado

¿Es la entropía útil para predecir la dirección del cambio espontáneo? Volvemos a los dos procesos introducidos en la Sección 5.1. El primer proceso concierne a la dirección natural del cambio en una varilla metálica sujeta a un gradiente de temperatura. ¿El gradiente será mayor o menor conforme se aproxime el sistema al estado de equilibrio? Para modelar este proceso consideremos el sistema compuesto aislado mostrado en la Figura 5.5. Dos sistemas en forma de varillas metálicas con temperaturas uniformes pero diferentes  $T_1 > T_2$ , se ponen en contacto térmico.

En la discusión siguiente, el calor se extrae de la varilla de la izquierda; el mismo razonamiento vale si se invierte la dirección del flujo de calor. Para calcular  $\Delta S$  para este proceso irreversible usando el flujo de calor, debemos imaginar un proceso reversible en el que los estados inicial y final sean los mismos del proceso irreversible. En el proceso reversible imaginario, la varilla está acoplada a un reservorio cuya temperatura se hace bajar muy lentamente. Las temperaturas de la varilla y el reservorio difieren solo infinitesimalmente a lo largo del proceso en el que se extrae de la varilla una cantidad de calor,  $q_P$ . El cambio total en la temperatura de la varilla,  $\Delta T$ , está relacionado con  $q_P$  por

$$dq_P = C_P dT \quad \text{o} \quad \Delta T = \frac{1}{C_P} \int dq_P = \frac{q_P}{C_P} \quad (5.25)$$



**FIGURA 5.5**

Dos sistemas a  $P$  constante, cada uno consistente en una varilla de un metal, se sitúan en contacto térmico. Las temperaturas de las dos varillas difieren en  $\Delta T$ . El sistema compuesto está contenido en un recinto adiabático rígido (no mostrado) y es, por tanto, un sistema aislado.



Se ha supuesto que  $\Delta T = T_2 - T_1$  es suficientemente pequeño y  $C_p$  es constante en el intervalo.

Como el camino está definido (presión constante),  $\int dq_p$  es independiente de cuán rápidamente se extraiga el calor (el camino); depende sólo de  $C_p$  y  $\Delta T$ . Más formalmente, como  $q_p = \Delta H$  y como  $H$  es una función de estado,  $q_p$  es independiente del camino entre los estados inicial y final. Por tanto,  $q_p = q_{reversible}$  si el incremento de la temperatura  $\Delta T$  es idéntico para los procesos reversibles e irreversibles.

Usando este resultado, se calcula el cambio de entropía para este proceso irreversible en el que fluye el calor de una varilla a otra. Como el sistema compuesto está aislado,  $q_1 + q_2 = 0$ , y  $q_1 = -q_2 = q_p$ . El cambio de entropía del sistema compuesto es la suma de los cambios de entropía en cada varilla:

$$\Delta S = \frac{q_{reversible,1}}{T_1} + \frac{q_{reversible,2}}{T_2} = \frac{q_1}{T_1} + \frac{q_2}{T_2} = q_p \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5.26)$$

Como  $T_1 > T_2$ , la cantidad entre paréntesis es negativa. Este proceso tiene dos direcciones posibles:

- Si el calor fluye desde la varilla caliente a la fría, el gradiente de temperatura se irá reduciendo. En este caso,  $q_p < 0$  y  $dS > 0$ .
- Si el calor fluye de la varilla fría a la caliente, el gradiente de temperatura se hará más grande. En este caso,  $q_p > 0$  y  $dS < 0$ .

Nótese que  $\Delta S$  tiene la misma magnitud, pero diferente signo para las dos direcciones del cambio. Por tanto,  $S$  se revela como una función útil para medir la dirección del cambio natural en un sistema aislado. La experiencia nos dice que el gradiente de temperatura se hace menor con el tiempo. *Se puede concluir que el proceso en el que  $S$  aumenta, es la dirección del cambio natural en un sistema aislado.*

Ahora, consideremos el segundo proceso introducido en la Sección 5.1 en el que un gas ideal colapsa espontáneamente a la mitad de su volumen inicial sin una fuerza que actúe sobre él. Este proceso y su análogo reversible se muestran en la Figura 5.6. Recordemos que  $U$  es independiente de  $V$  para un gas ideal. Como  $U$  no sufre cambio cuando  $V$  cambia, y  $U$  es una función sólo de  $T$  para un gas ideal, la temperatura permanece constante en el proceso irreversible. Por tanto, el proceso irreversible espontáneo mostrado en la Figura 5.6a es ambos, adiabático e isotérmico y está descrito por  $V_i, T_i \rightarrow 1/2V_i, T_i$ . En la Figura 5.6b se muestra el proceso reversible imaginario que usamos para llevar a cabo el cálculo de  $\Delta S$ . En este proceso, que debe tener los mismos estados inicial y final que el proceso irreversible, se añade lenta y continuamente arena sobre el pistón para asegurar que  $P = P_{externa}$ . El gas ideal sufre una transformación isotérmica reversible descrita por  $V_i, T_i \rightarrow 1/2V_i, T_i$ . Como  $\Delta U = 0$ ,  $q = -w$ . Calculamos  $\Delta S$  para este proceso:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{reversible}}{T} = \frac{q_{reversible}}{T_i} = -\frac{w_{reversible}}{T_i} = nR \ln \frac{1/2V_i}{V_i} = -nR \ln 2 < 0 \quad (5.27)$$

Para el proceso inverso, en el que el gas se expande espontáneamente de forma que ocupa un volumen doble, el proceso del modelo reversible es una expansión isotérmica para la que

$$\Delta S = nR \ln \frac{2V_i}{V_i} = nR \ln 2 > 0 \quad (5.28)$$

*De nuevo, el proceso con  $\Delta S > 0$  es la dirección del cambio natural en el sistema aislado. El proceso inverso para el que  $\Delta S < 0$  es la dirección no natural de cambio.*

Los resultados obtenidos para sistemas aislados se generalizan del siguiente modo:

Para un proceso irreversible en un sistema aislado, hay una dirección única de cambio espontáneo:  $\Delta S > 0$  para el proceso espontáneo,  $\Delta S < 0$  para la dirección de cambio opuesta o no espontánea, y  $\Delta S = 0$  sólo para un proceso reversible. En un proceso reversible cuasi-estático, no hay dirección de cambio espontáneo debido a que el sistema procede según un camino, en el que cada etapa corresponde a un estado de equilibrio.

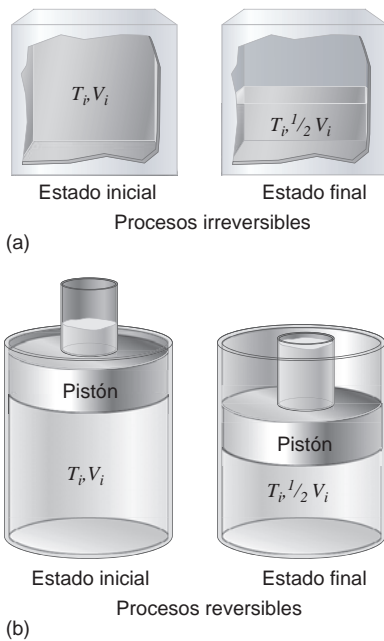


FIGURA 5.6

(a) Se muestra un proceso irreversible en el que el volumen de un gas ideal confinado en un contenedor con paredes adiabáticas rígidas se reduce espontáneamente a la mitad de su valor inicial. (b) Se muestra una comprensión isotérmica entre los mismos estados inicial y final del proceso irreversible.

No hemos insistido demasiado en que  $\Delta S > 0$  es un criterio para el cambio espontáneo sólo si el sistema no intercambia energía en forma de calor o trabajo con su medio circundantes. Nótese que si cualquier proceso ocurre en un sistema aislado, es por definición espontáneo y la entropía aumenta. Mientras  $U$  no puede ser creada ni destruida, en un sistema aislado  $S$  puede ser creada ( $\Delta S > 0$ ), pero no destruida.

## 5.6 La desigualdad de Clausius

En la Sección previa, se demostró usando dos ejemplos que  $\Delta S > 0$  es un criterio para predecir la dirección natural de cambio en un sistema aislado. Este resultado también puede obtenerse sin considerar un proceso específico. Consideremos la expresión diferencial de la energía para un proceso en el que solamente es posible trabajo  $P$ - $V$ :

$$dU = dq - P_{\text{externa}} dV \quad (5.29)$$

La Ecuación (5.29) es válida para procesos reversibles e irreversibles. Si el proceso es reversible, podemos escribir la Ecuación (5.29) del siguiente modo:

$$dU = dq_{\text{reversible}} - P dV = T dS - P dV \quad (5.30)$$

Como  $U$  es una función de estado,  $dU$  es independiente del camino, y la Ecuación (5.30) es válida para procesos reversibles e irreversibles, en tanto en cuanto no haya transiciones de fase o reacciones químicas, y sólo se efectúe trabajo  $P$ - $V$ .

Para deducir la desigualdad de Clausius, igualamos las expresiones para  $dU$  de las Ecuaciones (5.29) y (5.30):

$$dq_{\text{reversible}} - dq = (P - P_{\text{externa}})dV \quad (5.31)$$

Si  $P - P_{\text{externa}} > 0$ , el sistema espontáneamente se expandirá y  $dV > 0$ . Si  $P - P_{\text{externa}} < 0$ , el sistema espontáneamente se contraerá y  $dV < 0$ . En ambos casos se cumple que,  $(P - P_{\text{externa}})dV > 0$ . Por tanto, concluimos que

$$dq_{\text{reversible}} - dq = TdS - dq \geq 0 \quad \text{o} \quad TdS \geq dq \quad (5.32)$$

La igualdad se cumple cuando el proceso es reversible. Escribimos la **desigualdad de Clausius** de la Ecuación (5.32) para un proceso reversible en la forma

$$dS > \frac{dq}{T} \quad (5.33)$$

Sin embargo, para un proceso irreversible en un sistema aislado,  $dq = 0$ . Por tanto, hemos probado que para cualquier proceso irreversible en un sistema aislado,  $\Delta S > 0$ .

¿Cómo podemos reconciliar el resultado de las Ecuaciones (5.29) y (5.30) que es  $dU = dq - P_{\text{externa}} dV = TdS - PdV$  con el hecho de que el trabajo y el calor son funciones de camino? La respuesta es que  $dw \geq -PdV$  y  $dq \geq TdS$ , donde las igualdades solamente son válidas para procesos reversibles. El resultado  $dq + dw = TdS - PdV$  establece que en un proceso irreversible que implica solamente trabajo  $PV$  son exactamente iguales la cantidad en la que el trabajo es mayor que  $-PdV$  y menor que  $TdS$ . Por tanto, la expresión diferencial para  $dU$  de la Ecuación (5.30) la obedecen ambos procesos reversibles e irreversibles. En el Capítulo 6, se usa la desigualdad de Clausius para generar dos nuevas funciones de estado, la energía libre de Gibbs y la energía de Helmholtz. Estas funciones permiten hacer predicciones sobre la dirección del cambio en procesos en los que el sistema interactúa con su medio.

A continuación usamos la desigualdad de Clausius para evaluar la integral cíclica  $\oint dq/T$  para un proceso arbitrario. Como  $dS = dq_{\text{reversible}}/T$ , el valor de la integral cíclica es cero para un proceso reversible. Consideremos un proceso en el que la transformación del estado 1 al estado 2 es reversible, pero la transición del estado 2 al estado 1 es irreversible:

$$\oint \frac{dq}{T} = \int_1^2 \frac{dq_{reversible}}{T} + \int_2^1 \frac{dq_{irreversible}}{T} \quad (5.34)$$

Los límites de integración de la primera integral se pueden intercambiar para obtener

$$\oint \frac{dq}{T} = -\int_2^1 \frac{dq_{reversible}}{T} + \int_2^1 \frac{dq_{irreversible}}{T} \quad (5.35)$$

Intercambiar los límites como hemos hecho sólo es válido para una función de estado. Como  $dq_{reversible} > dq_{irreversible}$ ,

$$\oint \frac{dq}{T} \leq 0 \quad (5.36)$$

donde la igualdad solamente es válida para un proceso reversible. Nótese que la integral cíclica de una diferencial exacta es siempre cero, pero el integrando de la Ecuación (5.36) solamente es una diferencial exacta para un ciclo reversible.

## 5.7 El cambio de entropía con el medio

y  $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio}$

Como se ha mostrado en la Sección 5.6, la entropía de un sistema aislado aumenta en un proceso espontáneo. ¿Es cierto que un proceso es espontáneo si  $\Delta S$  es positiva para el sistema? Como demostraremos más tarde, este enunciado es solamente válido para un sistema aislado. En esta Sección, desarrollamos un criterio de espontaneidad que tiene en cuenta el cambio de entropía tanto del sistema como del medio.

En general, un sistema interactúa solamente con la parte del universo que está *muy próxima*. Por tanto, podríamos pensar en el sistema y la parte del medio con la que interactúa, como un sistema compuesto interactuante que está aislado del resto del universo. La parte del medio que es relevante para los cálculos de la entropía es un reservorio térmico a una temperatura fija,  $T$ . La masa del reservorio es lo suficientemente grande para que su temperatura sólo cambie en una cantidad infinitesimal  $dT$ , cuando el calor se transfiera entre el sistema y el medio. Por tanto, el medio siempre permanece en equilibrio térmico durante la transferencia de calor.

Vamos a considerar el cambio de entropía del medio, mientras el medio esté bien a  $V$  constante o bien a  $P$  constante. La cantidad de calor absorbido por el medio,  $q_{medio}$ , depende del proceso que tenga lugar en el sistema. Si el medio está a  $V$  constante,  $q_{medio} = \Delta U_{medio}$ , y si el medio está a  $P$  constante,  $q_{medio} = \Delta H_{medio}$ . Como  $H$  y  $U$  son funciones de estado, la cantidad de calor que entra al medio es independiente del camino. En particular, el sistema y el medio no precisan estar a la misma temperatura y  $q$  es la misma cuando la transferencia ocurre reversiblemente o irreversiblemente. Por tanto,

$$dS_{medio} = \frac{dq_{medio}}{T_{medio}} \quad \text{o para un cambio macroscópico,} \quad \Delta S_{medio} = \frac{q_{medio}}{T_{medio}} \quad (5.37)$$

Nótese que el calor que aparece en la Ecuación (5.37) es el calor transferido *real*. En contraste, en el cálculo de  $S$  para un sistema, usando el flujo de calor,  $dq_{reversible}$  en un *proceso reversible*, que conecta los estados inicial y final del sistema, *no* debe usarse el  $dq$  real del proceso. *Es esencial comprender este razonamiento para llevar a cabo los cálculos de  $\Delta S$  y  $\Delta S_{medio}$ .*

Esta importante diferencia se discute calculando el cambio de entropía del sistema, en contraposición con el medio, con la ayuda de la Figura 5.7. Un gas (el sistema) está en-

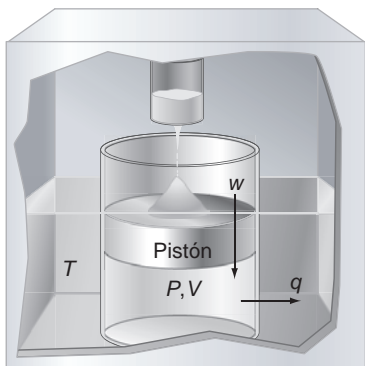


FIGURA 5.7

Una muestra de un gas ideal (el sistema) está confinada en un conjunto de pistón y cilindro con paredes diatérmicas. El conjunto está en contacto con un reservorio térmico que mantiene la temperatura en el valor 300 K. Dejando caer arena sobre la superficie externa del pistón, aumenta la presión externa suficiente suavemente para asegurar una compresión reversible. Se indican las direcciones del trabajo y el flujo de calor.

rado en el conjunto de un pistón y un cilindro con paredes diatérmicas. El gas se comprime reversiblemente mediante una presión externa generada por una corriente de arena que cae lentamente sobre la superficie externa del pistón. El conjunto pistón y cilindro está en contacto con un reservorio térmico de un baño de agua que mantienen la temperatura fija en el valor  $T$ . En el Problema Ejemplo 5.7, se calculan  $\Delta S$  y  $\Delta S_{\text{medio}}$  para esta compresión reversible.

**PROBLEMA EJEMPLO 5.7**

Un mol de un gas ideal a 300 K se comprime reversible e isotérmicamente desde un volumen de 25.0 L a un volumen de 10.0 L. Como es muy grande, la temperatura del reservorio del baño térmico de agua es esencialmente constante a 300 K durante el proceso. Calcule  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{\text{medio}}$  y  $\Delta S_{\text{total}}$ .

**Solución**

Como es un proceso isotérmico,  $\Delta U = 0$ , y  $q_{\text{reversible}} = -w$ . A partir de los resultados de la Sección 2.7,

$$q_{\text{reversible}} = -w = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= 1.00 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} \times \ln \frac{10.0 \text{ L}}{25.0 \text{ L}} = -2.29 \times 10^3 \text{ J}$$

El cambio de entropía del sistema viene dado por

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} = \frac{q_{\text{reversible}}}{T} = \frac{-2.29 \times 10^3 \text{ J}}{300 \text{ K}} = -7.62 \text{ J K}^{-1}$$

El cambio de entropía del medio viene dado por

$$\Delta S_{\text{medio}} = \frac{q_{\text{medio}}}{T} = -\frac{q_{\text{sistema}}}{T} = \frac{2.29 \times 10^3 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 7.62 \text{ J K}^{-1}$$

El cambio total de entropía viene dado por

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{medio}} = -7.62 \text{ J K}^{-1} + 7.62 \text{ J K}^{-1} = 0$$

Como el proceso del Problema Ejemplo 5.7 es reversible, no hay dirección de cambio espontáneo y, por tanto,  $\Delta S_{\text{total}} = 0$ . En el Problema Ejemplo 5.8, se repite este cálculo para un proceso irreversible que tiene lugar entre los mismos estado inicial y final.

**PROBLEMA EJEMPLO 5.8**

Un mol de un gas ideal a 300 K se comprime isotérmicamente mediante una presión constante igual a la presión final del Problema Ejemplo 5.7. Al final del proceso,  $P = P_{\text{externa}}$ . Como  $P \neq P_{\text{externa}}$  siempre excepto en el estado final, este proceso es irreversible. El volumen inicial es 25.0 L y el volumen final es 10.0 L. La temperatura del medio es 300 K. Calcule  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{\text{medio}}$  y  $\Delta S_{\text{total}}$ .

**Solución**

Primeramente calculamos la presión externa y la presión inicial del sistema:

$$P_{\text{externa}} = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{10.0 \text{ L} \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}}} = 2.49 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$P_i = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{25.0 \text{ L} \times \frac{1 \text{ m}^3}{10^3 \text{ L}}} = 9.98 \times 10^4 \text{ Pa}$$

Como  $P_{\text{externa}} > P_i$ , esperamos que la dirección del cambio espontáneo será la de compresión del gas a un volumen más pequeño. Como  $\Delta U = 0$ ,

$$q = -w = P_{\text{externa}} (V_f - V_i) = 2.49 \times 10^5 \text{ Pa} \times (10.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3 - 25.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ = -3.74 \times 10^3 \text{ J}$$

El cambio de entropía del medio viene dado por

$$\Delta S_{\text{medio}} = \frac{q_{\text{medio}}}{T} = -\frac{q}{T} = \frac{3.74 \times 10^3 \text{ J}}{300 \text{ K}} = 12.45 \text{ J K}^{-1}$$

El cambio de entropía del sistema se debe calcular sobre un camino reversible y tiene el valor obtenido en el Problema Ejemplo 5.7:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{\text{reversible}}}{T} = \frac{q_{\text{reversible}}}{T} = \frac{-2.29 \times 10^3 \text{ J}}{300 \text{ K}} = -7.62 \text{ J K}^{-1}$$

Vemos que  $\Delta S < 0$  y  $\Delta S_{\text{medio}} > 0$ . El cambio total de la entropía viene dado por

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{medio}} = -7.62 \text{ J K}^{-1} + 12.45 \text{ J K}^{-1} = 4.83 \text{ J K}^{-1}$$

Los cálculos previos dan lugar a la siguiente conclusión: *si el sistema y la parte del medio con la que interactúa se ven como un sistema compuesto aislado, el criterio para el cambio espontáneo es  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{medio}} > 0$* . Este enunciado define una dirección única del tiempo. Una disminución de la entropía del universo nunca se observará, ya que  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ . La igualdad solamente es válida para el Universo en equilibrio. Sin embargo, cualquier proceso que ocurre en cualquier lugar del Universo es por definición espontáneo y da lugar a un aumento de  $S_{\text{total}}$ . Debido a que tales procesos ocurren siempre,  $\Delta S_{\text{total}} > 0$  cuando el tiempo aumenta. Consideremos la siguiente consecuencia de esta conclusión: si vemos una película en la que dos gases en contacto con sus medios se mezclan y la misma película se pasa hacia atrás, no podemos decidir qué dirección corresponde al tiempo real sobre la base de la primera ley. Sin embargo, usando el criterio  $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ , puede establecerse la dirección del tiempo real. El astrofísico inglés Eddington acuñó la frase “la entropía es la flecha del tiempo” para resaltar esta relación entre la entropía y el tiempo.

Nótese que un proceso espontáneo en un sistema que interactúa con su medio no está caracterizado por  $\Delta S > 0$ , sino por  $\Delta S_{\text{total}} > 0$ . La entropía del sistema puede disminuir en un proceso espontáneo, si la entropía del medio aumenta en una cantidad mayor. En el Capítulo 6, se usará el criterio de espontaneidad  $\Delta S_{\text{total}} = \Delta S + \Delta S_{\text{medio}} > 0$  para generar dos funciones de estado, la energía libre de Gibbs y la energía libre de Helmholtz. Estas funciones nos permiten predecir la dirección del cambio en sistemas que interactúan con sus medios, usando tan sólo los cambios en las funciones de estado del sistema.

## 5.8 Entropías absolutas y tercera ley de la Termodinámica

Todos los elementos y muchos compuestos existen en tres estados de agregación diferentes. Una o más fases sólidas son las formas más estables a baja temperatura, y cuando la temperatura aumenta hasta el punto de fusión, se observa una transición a temperatura constante a la fase líquida. Después de aumentar todavía más la temperatura, se observa una

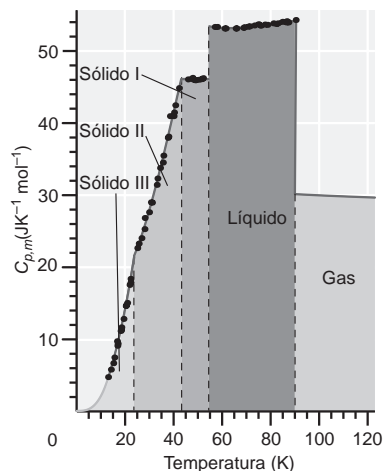


FIGURA 5.8

Capacidad calorífica del  $O_2$  en función de la temperatura, hasta 125 K. Los puntos son los datos de Giauque y Johnston [*J. American Chemical Society* 51 (1929), 2300]. Las líneas rojas por debajo de 90 K son ajustes polinómicos de estos datos. La línea horizontal continua por encima de 90 K es un ajuste a los datos de NIST Chemistry Webbook. La línea amarilla es una extrapolación desde 12.73 a 0 K tal como se describe en el texto. La línea de trazos vertical indica transiciones de fase a temperatura constante, y en la figura se indica la fase más estable a una temperatura dada.

transición de fase a la temperatura constante del punto de ebullición, a gas. A una temperatura superior a la del punto de ebullición, el gas es la forma estable.

La entropía de un elemento o un compuesto se determina experimentalmente usando los datos de la capacidad calorífica, a través de la relación  $dq_{reversible,P} = C_p dT$ . Al igual que para los datos termoquímicos discutidos en el Capítulo 4, los valores de la entropía se tabulan, generalmente, para una temperatura estándar de 298.15 K y a una presión estándar de 1 bar. Describimos el cálculo de la entropía del  $O_2$  a 298.15 K, primeramente de forma cualitativa y después de forma cuantitativa, en el Problema Ejemplo 5.9.

La capacidad calorífica del  $O_2$  determinada experimentalmente, se muestra en la Figura 5.8 en función de la temperatura a una presión de 1 bar. El  $O_2$  tiene tres fases sólidas y las transiciones entre ellas se observan a 23.66 y 43.76 K. La forma sólida que es estable por encima de 43.76 K funde para formar un líquido a 54.39 K. El líquido se vaporiza para formar un gas a 90.20 K. Estas transiciones de fase se indican en la Figura 5.8. Las medidas experimentales de  $C_{P,m}$  están disponibles por encima de 12.97 K. Por debajo de esta temperatura, los datos se extrapolan hasta cero kelvin, suponiendo que en este intervalo de muy bajas temperaturas  $C_{P,m}$  varía con la temperatura como  $T^3$ . Esta extrapolación se basa en un modelo de espectro vibracional de un sólido cristalino que se discutirá en el Capítulo 33. La explicación de la dependencia de  $C_{P,m}$  con  $T$  es la misma que la presentada para el  $Cl_2$  en la Sección 2.4.

En condiciones de presión constante, la entropía molar de un gas se puede expresar en términos de las capacidades caloríficas molares de las formas sólida, líquida y gaseosa y las entalpías de fusión y vaporización del modo siguiente:

$$S_m(T) = S_m(0\text{ K}) + \int_0^{T_f} \frac{C_{P,m}^{\text{sólido}} dT'}{T'} + \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{P,m}^{\text{líquido}} dT'}{T'} + \frac{\Delta H_{\text{vaporización}}}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_{P,m}^{\text{gas}} dT'}{T'} \quad (5.38)$$

Si la sustancia tiene más de una fase sólida, cada una de ellas dará lugar a una integral por separado. Nótese que se deben incluir en los cálculos los cambios de entropía asociados a las transiciones de fase sólido  $\rightarrow$  líquido y líquido  $\rightarrow$  gas, discutidos en la Sección 5.4. Para obtener un valor numérico para  $S_m(T)$ , debe conocerse la capacidad calorífica hasta cero kelvin y debe conocerse también  $S_m(0\text{ K})$ .

Primeramente nos fijamos el objetivo de la entropía de un sólido a cero kelvin. La **tercera ley de la Termodinámica** puede establecerse en la siguiente forma, debida a Max Planck:

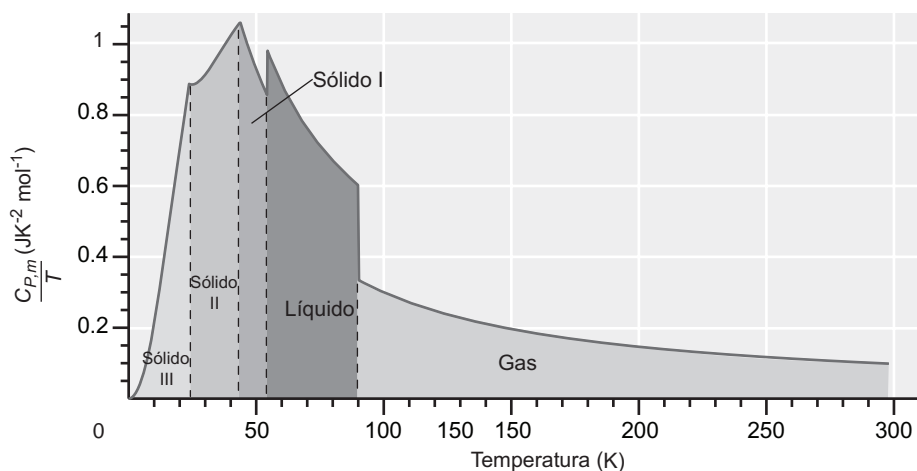
La entropía de una sustancia (o compuesto) cristalina perfecta es cero a cero kelvin.

En el Capítulo 33 se presenta una discusión más detallada. Recordaremos que en un sólido atómico (o molecular) perfectamente cristalino se conoce la posición de cada átomo. Como los átomos individuales son indistinguibles, el intercambio de las posiciones de dos átomos no da lugar a un nuevo estado. Por tanto, un sólido cristalino perfecto tiene solamente un estado y  $S = k \ln W = k \ln 1 = 0$ . El propósito de introducir la tercera ley en este punto es que permite cálculos de las entropías absolutas de elementos y compuestos para cualquier valor de  $T$ . Para calcular la entropía a una temperatura  $T$  usando la Ecuación (5.38), los datos de  $C_{P,m}$  de la Figura 5.8 se representan gráficamente en la forma  $C_{P,m}/T$  como se muestra en la Figura 5.9.

La entropía se puede obtener en función de la temperatura mediante integración numérica del área bajo la curva de la Figura 5.9 y sumando los cambios de entropía asociados con los cambios de fase a las temperaturas de transición. Los resultados para el  $O_2$  se mues-

FIGURA 5.9

$C_p/T$  para el  $O_2$  en función de la temperatura. La línea vertical de trazos indica transiciones de fase a temperatura constante, y se indica en la figura la fase más estable a una temperatura dada.

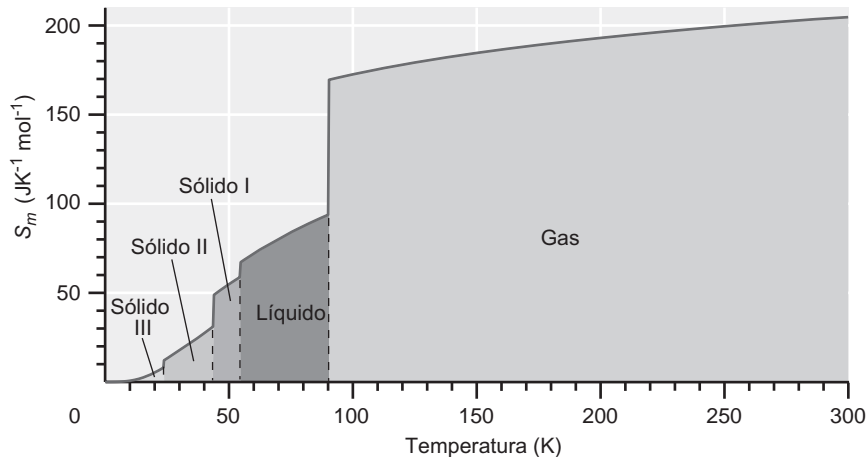


tran en la Figura 5.10. Se pueden formular las siguientes proposiciones generales sobre las magnitudes relativas de la entropía de las diferentes sustancias. Como estas acotaciones se justificarán sobre la base de un modelo microscópico, diferimos una discusión más detallada hasta el Capítulo 33.

- Como en una región de fase única,  $C_p/T$  y  $\Delta S$  son siempre positivas para la fusión y la vaporización,  $S_m$  para una sustancia dada es mayor para las especies en fase gas. Las entropías molares siguen el orden  $S_m^{gas} > S_m^{líquido} > S_m^{sólido}$ .
- La entropía molar crece con el tamaño de la molécula, debido a que aumenta el número de grados de libertad con el número de átomos. Una molécula no lineal en fase gas tiene tres grados de libertad traslacionales, tres grados de libertad y  $3n - 6$  grados de libertad vibracionales. Una molécula lineal tiene tres grados de libertad traslacionales, dos rotacionales y  $3n - 5$  grados de libertad vibracionales. Para una molécula de un líquido, los tres grados de libertad traslacionales se convierten en modos de vibración locales.
- Un sólido sólo tiene modos vibracionales. Se puede modelar como un arreglo tridimensional de osciladores acoplados, tal como se muestra en la Figura 5.11. Este sólido tiene un amplio espectro de frecuencias vibracionales, y los sólidos con una gran energía de enlace tienen frecuencias más elevadas que los sólidos con enlaces más débiles. Como los modos con alta frecuencia no se activan a temperaturas bajas, los sólidos débilmente ligados tienen mayor entropía molar que los sólidos fuertemente ligados a temperaturas bajas y moderadas.
- La entropía de todas las sustancias es una función monótona creciente de la temperatura.

FIGURA 5.10

Entropía molar del  $O_2$  en función de la temperatura. Las líneas verticales de trazos indican las transiciones de fase a temperatura constante y se indica en la figura la fase más estable a una temperatura dada.



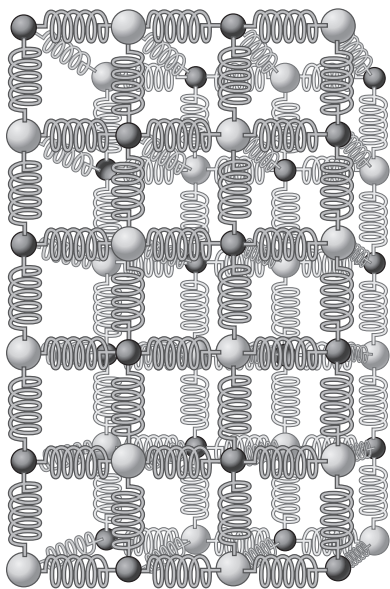


FIGURA 5.11

Un modelo útil de un sólido es un arreglo tridimensional de osciladores armónicos acoplados. En los sólidos con una alta energía de enlace, los átomos están acoplados mediante muelles elásticos.

**PROBLEMA EJEMPLO 5.9**

La capacidad calorífica del  $O_2$  se ha medido a 1 atm de presión en el intervalo  $12.97 \text{ K} < T < 298.15 \text{ K}$ . Los datos se han ajustado a la siguiente serie polinómica en  $T/\text{K}$ , para que sea una variable adimensional:

$0 < T < 12.97 \text{ K}$ :

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 2.11 \times 10^{-3} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

$12.97 \text{ K} < T < 23.66 \text{ K}$ :

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = -5.666 + 0.6927 \frac{T}{\text{K}} - 5.191 \times 10^{-3} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 9.943 \times 10^{-4} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

$23.66 \text{ K} < T < 43.76 \text{ K}$ :

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 31.70 - 2.038 \frac{T}{\text{K}} + 0.08384 \frac{T^2}{\text{K}^2} - 6.685 \times 10^{-4} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

$43.66 \text{ K} < T < 54.39 \text{ K}$ :

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 46.094$$

$54.39 \text{ K} < T < 90.20 \text{ K}$ :

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 81.268 - 1.1467 \frac{T}{\text{K}} + 0.01516 \frac{T^2}{\text{K}^2} - 6.407 \times 10^{-5} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

$90.20 \text{ K} < T < 298.15 \text{ K}$ :

$$\frac{C_{P,m}(T)}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 32.71 - 0.04093 \frac{T}{\text{K}} + 1.545 \times 10^{-4} \frac{T^2}{\text{K}^2} - 1.819 \times 10^{-7} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

Las temperaturas y entalpías para las transiciones que se indican en la Figura 5.8 son las siguientes:

Sólido III $\rightarrow$ sólido II	23.66 K	93.8 J mol <sup>-1</sup>
Sólido II $\rightarrow$ sólido I	43.76 K	743 J mol <sup>-1</sup>
Sólido I $\rightarrow$ líquido	54.39 K	445 J mol <sup>-1</sup>
Líquido $\rightarrow$ gas	90.20 K	6815 J mol <sup>-1</sup>

- Usando estos datos, calcule  $S_m^\circ$  para el  $O_2$  a 298.15 K.
- ¿Cuáles son las tres mayores contribuciones a  $S_m^\circ$ ?

**Solución**

$$\begin{aligned} \text{a. } S_m^\circ(298.15 \text{ K}) &= \int_0^{23.66} \frac{C_{P,m}^{\text{sólido,III}} dT}{T} + \frac{93.8 \text{ J}}{23.66 \text{ K}} + \int_{23.66}^{43.76} \frac{C_{P,m}^{\text{sólido,II}} dT}{T} + \frac{743 \text{ J}}{43.76 \text{ K}} \\ &+ \int_{43.76}^{54.39} \frac{C_{P,m}^{\text{sólido,I}} dT}{T} + \frac{445 \text{ J}}{54.39 \text{ K}} + \int_{54.39}^{90.20} \frac{C_{P,m}^{\text{líquido}} dT}{T} + \frac{6815 \text{ J}}{90.20 \text{ K}} \\ &+ \int_{90.20}^{298.15} \frac{C_{P,m}^{\text{gas}} dT}{T} \\ &= 8.182 \text{ JK}^{-1} + 3.964 \text{ JK}^{-1} + 19.61 \text{ JK}^{-1} + 16.98 \text{ JK}^{-1} \\ &+ 10.13 \text{ JK}^{-1} + 8.181 \text{ JK}^{-1} + 27.06 \text{ JK}^{-1} + 75.59 \text{ JK}^{-1} \\ &+ 35.27 \text{ JK}^{-1} \\ &= 204.9 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$



Hay una pequeña corrección adicional debido a la no linealidad del gas a 1 bar. El valor usualmente aceptado es  $S_m^\circ(298.15\text{ K}) = 205.152\text{ J mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$  (Linstrom, P. J. y Mallard, W. G., Eds., *NIST Chemistry Webbook: NIST Standard Reference Database Number 69*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, recuperado de <http://webbook.nist.gov>).

- b. Las tres contribuciones mayores a  $S_m$  son  $\Delta S$  para la transición de vaporización,  $\Delta S$  para calentar el gas desde la temperatura de ebullición a 298.15 K, y  $\Delta S$  para calentar el líquido desde la temperatura de fusión al punto de ebullición.

La discusión precedente y el Problema Ejemplo 5.9 muestran cómo se pueden determinar los valores numéricos de entropía de una sustancia específica a la presión estándar de 1 bar para diferentes valores de la temperatura. Esos valores numéricos se pueden usar entonces para calcular los cambios de entropía en las reacciones químicas, como se mostrará en la Sección 5.10.

## 5.9 Estados estándar en los cálculos de entropía

Como se discutió en el Capítulo 4, los cambios en  $U$  y  $H$  se calculan haciendo uso de que los valores  $\Delta H_f$  para los elementos puros en sus estados estándar a la presión de 1 bar y una temperatura de 298.15 K son cero. Para la  $S$ , la tercera ley de la Termodinámica proporciona una definición natural de su punto cero, esto es, el estado cristalino a cero kelvin. Por tanto, la entropía absoluta de un compuesto se puede determinar experimentalmente a partir de las medidas de las capacidades caloríficas según se describió al principio. Como  $S$  es función de la presión, los valores tabulados de las entropías se refieren a la presión estándar de 1 bar. Los valores de  $S$  varían más fuertemente con  $P$  para un gas. A partir de la Ecuación (5.19), para un gas ideal a  $T$  constante,

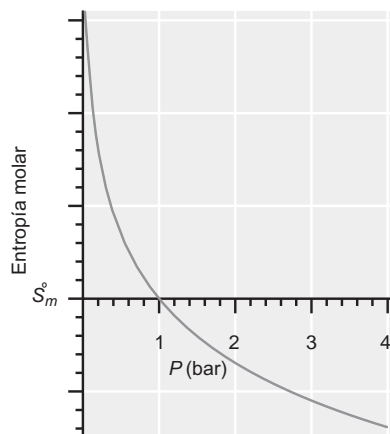
$$\Delta S_m = R \ln \frac{V_f}{V_i} = -R \ln \frac{P_f}{P_i} \quad (5.39)$$

Eligiendo  $P_i = P^\circ = 1\text{ bar}$ ,

$$S_m(P) = S_m^\circ - R \ln \frac{P(\text{bar})}{P^\circ} \quad (5.40)$$

La Figura 5.12 muestra una representación de la entropía molar de un gas ideal en función de la presión. Se ve que conforme  $P \rightarrow 0$ ,  $S \rightarrow \infty$ . Esto es una consecuencia del hecho de que conforme  $P \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow \infty$ . Como muestra la Ecuación (5.18), la entropía se hace infinita en este límite.

La Ecuación (5.40) proporciona una vía para calcular la entropía de un gas a cualquier presión. Para sólidos y líquidos,  $S$  varía tan lentamente con  $P$ , como se mostró en la Sección 5.4 y el Problema Ejemplo 5.6, que usualmente se desprecia la dependencia de  $S$  con la presión. Se puede usar el valor de  $S$  para 1 bar de presión en los cálculos de entropía para presiones que no difieran mucho de 1 bar.



**FIGURA 5.12**  
Entropía molar de un gas ideal en función de la presión del gas. Por definición, a 1 bar,  $S_m = S_m^\circ$ , la entropía molar estándar.

## 5.10 Cambios de entropía en las reacciones químicas

El cambio de entropía en una reacción química es el factor más importante en la determinación de la concentración de equilibrio en una mezcla de reacción. De forma análoga al cálculo de  $\Delta H_R^\circ$  y  $\Delta U_R^\circ$  para una reacción química,  $\Delta S_R^\circ$  es igual a la diferencia de las entropías de productos y reactantes, que se puede escribir como

$$\Delta S_R^\circ = \sum_i \nu_i S_i^\circ \quad (5.41)$$

En la Ecuación (5.41), los coeficientes estequiométricos  $v_i$  son positivos para los productos y negativos para los reactantes. Por ejemplo, en la reacción



el cambio de entropía en las condiciones de estado estándar de 1 bar y 298.15 K está dado por

$$\begin{aligned} \Delta S_{298.15}^\circ &= 3S_{298.15}^\circ(\text{Fe}, s) + 4S_{298.15\text{K}}^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) - S_{298.15}^\circ(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) - 4S_{298.15}^\circ(\text{H}_2, g) \\ &= 3 \times 27.28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + 4 \times 69.61 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 146.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 4 \\ &\quad \times 130.684 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -308.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Para esta reacción,  $\Delta S$  es grande y negativa, en primer lugar porque hay especies gaseosas que se consumen en la reacción, y no se genera ninguna. Si  $\Delta n$  es el cambio del número de moles de gas en la reacción global, generalmente  $\Delta S^\circ$  es positivo para  $\Delta n > 0$ , y negativo para  $\Delta n < 0$ .

Los valores tabulados de  $S^\circ$  generalmente están disponibles a la temperatura estándar de 298.15 K, y las Tablas 4.1 y 4.2 incluyen valores para elementos y compuestos seleccionados (véase Apéndice B, Tablas de Datos). Sin embargo, a menudo es necesario calcular  $\Delta S^\circ$  a otras temperaturas. Tales cálculos se llevan a cabo usando la dependencia de  $S$  con la temperatura, como se discutió en la Sección 5.4:

$$\Delta S_T^\circ = \Delta S_{298.15}^\circ + \int_{298.15}^T \frac{\Delta C_P^\circ}{T'} dT' \quad (5.43)$$

Esta Ecuación solamente es válida si no ocurren cambios de fase en el intervalo de temperatura entre 298.15 K y  $T$ . Si ocurren cambios de fase, los cambios de entropía asociados deben incluirse como se hizo en la Ecuación (5.38).

#### PROBLEMA EJEMPLO 5.10

Las entropías estándar de CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> a 298.15 K son

$$S_{298.15}^\circ(\text{CO}, g) = 197.67 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{298.15}^\circ(\text{CO}_2, g) = 213.74 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$S_{298.15}^\circ(\text{O}_2, g) = 205.138 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

La dependencia de la capacidad calorífica a presión constante con la temperatura para CO, CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> viene dada por

$$\frac{C_P^\circ(\text{CO}, g)}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 31.08 - 1.452 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 3.1415 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} - 1.4973 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

$$\frac{C_P^\circ(\text{CO}_2, g)}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 18.86 + 7.937 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} - 6.7834 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 2.4426 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

$$\frac{C_P^\circ(\text{O}_2, g)}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 30.81 - 1.187 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} + 2.3968 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2}$$

Calcule  $\Delta S^\circ$  para la reacción  $\text{CO}(g) + 1/2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{CO}_2(g)$  a 475 K.

**Solución**

$$\begin{aligned} \frac{\Delta C_P^\circ}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} &= \left( 18.86 - 31.08 - \frac{1}{2} \times 30.81 \right) + \left( 7.937 + 1.452 + \frac{1}{2} \times 1.187 \right) \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} \\ &\quad - \left( 6.7834 + 3.1415 + \frac{1}{2} \times 2.3968 \right) \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} + (2.4426 + 1.4973) \\ &\quad \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3} \\ &= -27.63 + 9.983 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} - 1.112 \times 10^{-4} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 3.940 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^\circ &= S_{298.15}^\circ(\text{CO}_2, g) - S_{298.15}^\circ(\text{CO}, g) - \frac{1}{2} \times S_{298.15}^\circ(\text{O}_2, g) \\ &= 213.74 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 197.67 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \frac{1}{2} \times 205.138 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -86.50 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_T^\circ &= \Delta S_{298.15}^\circ + \int_{298.15}^{T/K} \frac{\Delta C_p^\circ}{T'} dT' \\ &= -86.50 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad + \int_{298.15}^{475} \frac{\left(-27.63 + 9.983 \times 10^{-2} \frac{T}{\text{K}} - 1.112 \times 10^{-4} \frac{T^2}{\text{K}^2} + 3.940 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3}\right) d\frac{T}{\text{K}}}{\frac{T}{\text{K}}} \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -86.50 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} + (-12.866 + 17.654 - 7.605 + 1.0594) \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -86.50 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 1.757 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -88.26 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

El valor de  $\Delta S^\circ$  es negativo a ambas temperaturas debido a que el número de moles se reduce en la reacción.

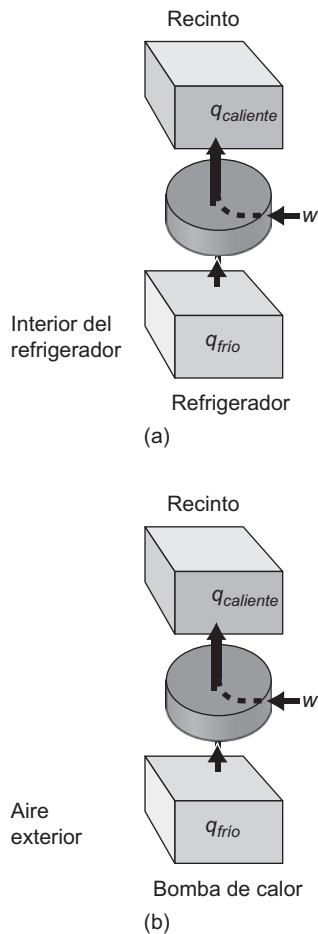


FIGURA 5.13

Se puede usar una máquina térmica de Carnot invertida para inducir flujos de calor desde un reservorio frío a un reservorio caliente, con aportación de trabajo. El reservorio caliente en (a) y (b) es un recinto. El reservorio frío se puede configurar como el interior de un refrigerador, o el aire ambiente exterior.

## 5.11 Refrigeradores, bombas de calor y máquinas reales

¿Qué ocurre si el ciclo de Carnot de la Figura 5.2 se recorre en la dirección opuesta? Los signos de  $w$  y  $q$  en los segmentos individuales y los signos de  $w$  y  $q$  globales cambian. El calor se saca ahora del reservorio frío y se deposita en el reservorio caliente. Como éste no es un proceso espontáneo, se debe efectuar trabajo sobre el sistema para mantener esta dirección del flujo de calor. En la Figura 5.13 se muestra el flujo de calor y trabajo en tal motor inverso. La utilidad de tales motores inversos es que son la base de los refrigeradores y las bombas de calor.

Primeramente consideremos el refrigerador (Figura 5.13a). El interior del **refrigerador** actúa como sistema y el recinto en el que está situado es el reservorio caliente. Como se deposita más calor en el recinto que el que se saca del refrigerador, el efecto total de tal dispositivo es aumentar la temperatura del recinto. Sin embargo, la utilidad del dispositivo es que proporciona un volumen frío para almacenar alimentos. Los coeficientes de rendimiento,  $\eta_r$ , de un refrigerador de Carnot reversible está definido como la ratio del calor sacado del reservorio frío y el trabajo realizado por el dispositivo:

$$\eta_r = \frac{q_{\text{frío}}}{w} = \frac{q_{\text{frío}}}{q_{\text{cal.}} + q_{\text{frío}}} = \frac{T_{\text{frío}}}{T_{\text{cal.}} - T_{\text{frío}}} \quad (5.44)$$

Esta fórmula muestra que cuando  $T_{\text{frío}}$  decrece de  $0.9 T_{\text{caliente}}$  a  $0.1 T_{\text{caliente}}$ ,  $\eta_r$  decrece de 9 a 0.1. La Ecuación (5.44) establece que si se requiere que un refrigerador proporcione una temperatura más baja, es necesario más trabajo para extraer una cantidad dada de calor.

Un refrigerador doméstico opera habitualmente a 255 K en el compartimento de congelación y 277 K en la sección de refrigeración. Usando la más baja de esas temperaturas para el reservorio frío y 294 K como temperatura del reservorio caliente (el recinto), el valor máximo de  $\eta_r$  es 6.5. Esto significa que por cada julio de trabajo efectuado sobre el sistema, se pueden extraer 6.5 J de calor del contenido del refrigerador. Éste es el máximo coeficiente de rendimiento y solamente es aplicable a un refrigerador operando en un ciclo de Carnot reversible sin pérdidas disipativas. Los refrigeradores del mundo real operan en un ciclo

irreversible y tienen pérdidas disipativas asociadas a la fricción y turbulencia. Por ello, es difícil para alcanzar valores de  $\eta_r$ , mayores que  $\sim 1.5$  en los refrigeradores domésticos. Este hecho pone de manifiesto la significativa pérdida de eficiencia de un ciclo irreversible.

A continuación consideremos la **bomba de calor** (Figura 5.13b). Se usa una bomba de calor para calentar un edificio extrayendo el calor de un reservorio térmico frío como un lago o el aire del ambiente. El coeficiente máximo de eficacia de una bomba de calor,  $\eta_{bc}$ , se define como la ratio del calor bombeado en el reservorio caliente y el trabajo suministrado a la bomba de calor:

$$\eta_{bc} = \frac{q_{cal.}}{w} = \frac{q_{cal.}}{q_{cal.} + q_{frío}} = \frac{T_{cal.}}{T_{cal.} - T_{frío}} \quad (5.45)$$

Supongamos que  $T_{caliente} = 294 \text{ K}$  y  $T_{frío} = 278 \text{ K}$ , valores típicos en un día de invierno suave. El máximo valor calculado para  $\eta_{bc}$  es 18. Al igual que en un refrigerador, valores tan elevados no se pueden alcanzar con una bomba de calor operando en un ciclo irreversible con pérdidas disipativas. Los valores típicos de las bombas de calor disponibles comercialmente están en el intervalo de 2 a 3.

Las bombas de calor son menos efectivas conforme  $T_{frío}$  decrece, como muestra la Ecuación (5.45). Este decrecimiento es más pronunciado en la práctica, porque para extraer una cantidad dada de calor del aire, tiene que ponerse más aire en contacto con el intercambiador de calor conforme  $T_{frío}$  decrece. Se ponen en juego entonces limitaciones impuestas por la velocidad de transferencia de calor. Por tanto, en climas fríos son impracticables las bombas de calor que usan el aire ambiente como reservorio frío. Nótese que un coeficiente de eficacia de dos para una bomba de calor significa que una casa se puede calentar con una bomba de calor que consume la mitad de la potencia eléctrica que se requeriría para calentar la misma casa usando los calentadores de resistencia. Éste es un argumento significativo a favor del uso de las bombas de calor para calefacción residencial.

Es instructivo considerar los refrigeradores y las bombas de calor desde un punto de vista entrópico. La transferencia de una cantidad de calor,  $q$ , desde un reservorio frío a un reservorio caliente no es un proceso espontáneo en un sistema aislado, porque

$$\Delta S = q \left( \frac{1}{T_{cal.}} - \frac{1}{T_{frío}} \right) < 0 \quad (5.46)$$

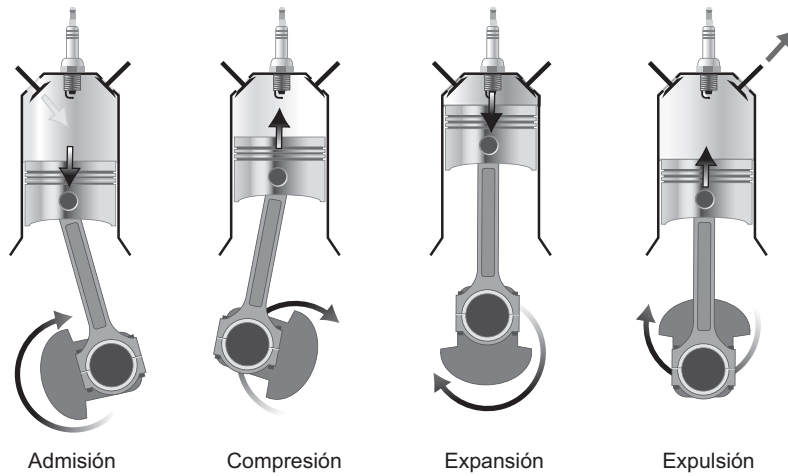
Sin embargo, el trabajo se puede convertir en calor con una eficiencia del 100%. Por tanto, el coeficiente de eficacia,  $\eta_r$ , se puede calcular determinando la cantidad mínima de trabajo requerido para hacer que  $\Delta S$  corresponda a un proceso espontáneo, para la extracción de  $q$  del reservorio frío, junto con la deposición de  $q + w$ .

A continuación discutimos las máquinas reales, usando el **motor de Otto**, el más ampliamente utilizado en automóviles, y los motores diesel como ejemplo. El ciclo del motor de cuatro tiempos se muestra en la Figura 5.14. La válvula de admisión se abre conforme el pistón se mueve hacia abajo, introduciendo una mezcla de combustible y aire en el cilindro. La válvula de admisión se cierra y la mezcla se comprime conforme el pistón se mueve hacia arriba. Justamente después de que el pistón ha alcanzado el punto más alto, la mezcla aire-combustible se inflama mediante una bujía (no mostrada), y el rápido calentamiento que resulta del proceso de combustión origina que el gas se expanda y aumente la presión. El gas empuja el pistón hacia abajo con un golpe potente. Finalmente, los productos de la combustión son forzados a salir del cilindro por el movimiento hacia arriba del pistón conforme se abre la válvula de expulsión. Para llegar a la máxima eficiencia teórica del motor de Otto se analiza el ciclo reversible de Otto que se muestra en la Figura 5.15a, suponiendo reversibilidad.

El ciclo reversible de Otto comienza con la admisión  $e \rightarrow c$ , que se supone que tiene lugar a presión constante. En la segunda etapa, la válvula de admisión se cierra, y el pistón comprime la mezcla de aire-combustible siguiendo el camino adiabático  $c \rightarrow d$ . Se supone que este camino es adiabático porque la compresión ocurre demasiado rápidamente como para permitir que se transfiera fuera del cilindro mucho calor. La inflamación de la mezcla aire-combustible tiene lugar en  $d$ . El rápido aumento de la presión ocurre, prácticamente, a

FIGURA 5.14

Ilustración del ciclo de cuatro tiempos de un motor de Otto, como se explica en el texto. La válvula de la izquierda es la válvula de admisión y la válvula de la derecha es la de expulsión.



volumen constante. En este ciclo reversible, la combustión se modela como una transferencia de calor cuasi-estática, desde una serie de reservorios en el intervalo desde temperaturas de  $T_d$  a  $T_a$ . El pistonzazo se modela como una expansión adiabática  $a \rightarrow b$ . En este punto, la válvula de expulsión se abre y se expulsa el gas. Esta etapa se modela como una disminución de presión a volumen constante  $b \rightarrow c$ . El movimiento hacia arriba del pistón expulsa el gas remanente siguiendo la línea  $c \rightarrow e$ , después de lo cual el ciclo comienza de nuevo.

La eficiencia de este motor de ciclo reversible se puede calcular como sigue. Suponiendo que  $C_V$  es constante a lo largo de los segmentos  $d \rightarrow a$  y  $b \rightarrow c$ , escribimos

$$q_{cal.} = C_V(T_a - T_d) \quad \text{y} \quad q_{frío} = C_V(T_b - T_c) \tag{5.47}$$

La eficiencia viene dada por

$$\varepsilon = \frac{q_{cal.} + q_{frío}}{q_{cal.}} = 1 - \frac{q_{frío}}{q_{cal.}} = 1 - \left( \frac{T_b - T_c}{T_a - T_d} \right) \tag{5.48}$$

Las temperaturas y volúmenes siguiendo los segmentos adiabáticos reversibles están relacionados por

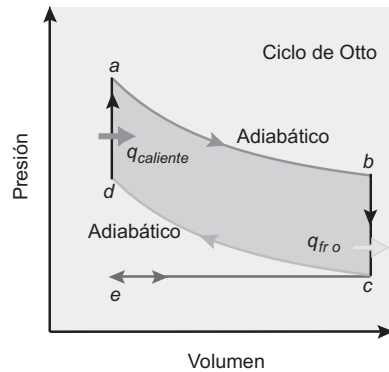
$$T_c V_c^{\gamma-1} = T_d V_d^{\gamma-1} \quad \text{y} \quad T_b V_b^{\gamma-1} = T_a V_a^{\gamma-1} \tag{5.49}$$

porque  $V_b = V_c$  y  $V_d = V_e$ . Recordemos que  $\gamma = C_P/C_V$ .  $T_a$  y  $T_b$  se pueden eliminar de la Ecuación (5.48) para dar

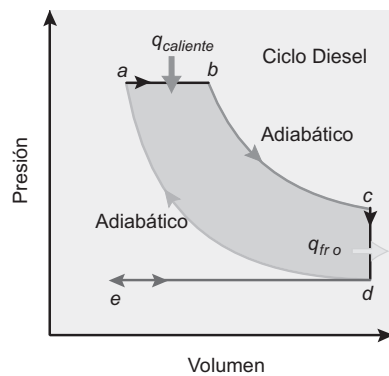
$$\varepsilon = 1 - \frac{T_c}{T_d} \tag{5.50}$$

donde  $T_c$  y  $T_d$  son las temperaturas al comienzo y al final del golpe de compresión  $c \rightarrow d$ . La temperatura  $T_c$  se fija en  $\sim 300$  K, y sólo se puede aumentar la eficiencia incrementando  $T_d$ . Esto se hace aumentando la ratio de compresión,  $V_c/V_d$ . Sin embargo, si la ratio de compresión es demasiado alta,  $T_d$  será suficientemente elevada para que el combustible se inflame antes de finalizar la etapa de compresión. Un límite superior razonable para  $T_d$  es 600 K, y para  $T_c = 300$  K,  $\varepsilon = 0.50$ . Este valor es un límite superior, debido a que el motor real no opera en un ciclo reversible, y porque se pierde calor a lo largo del segmento  $c \rightarrow d$ . Las eficiencias alcanzables en los motores de Otto usados en los autobuses están en el intervalo de 0.20 a 0.30.

En el **motor diesel**, son posibles ratios elevadas de compresión porque en el cilindro en la etapa de admisión, solamente se toma aire. El combustible se inyecta en el cilindro al final de la fase de compresión, impidiendo así la inflamación espontánea de la mezcla aire-combustible durante la fase de compresión  $d \rightarrow a$ . Como el aire comprimido tiene una temperatura elevada de  $\sim 950$  K, la combustión ocurre espontáneamente sin bujía, a lo largo del segmento de presión constante  $a \rightarrow b$  después de la inyección del combustible. Como el combustible se inyecta en un momento en que el pistón se mueve hacia fuera del cilindro,



(a)



(b)

FIGURA 5.15

Ciclos reversibles idealizados de los motores (a) Otto y (b) diesel.

esta etapa se puede modelar como una admisión de calor a presión constante. En este segmento se supone que el calor se absorbe de una serie de reservorios a temperaturas entre  $T_a$  y  $T_b$  en un proceso cuasi-estático. En los demás segmentos ocurren los procesos descritos para el ciclo reversible de Otto.

El calor tomado a lo largo del segmento  $a \rightarrow b$  viene dado por

$$q_{cal.} = C_p(T_b - T_a) \quad (5.51)$$

y  $q_{frio}$  está dado por la Ecuación (5.47). Por tanto, la eficiencia está dada por

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{\gamma} \left( \frac{T_c - T_d}{T_b - T_a} \right) \quad (5.52)$$

Similarmente al tratamiento del motor de Otto,  $T_b$  y  $T_c$  se puede eliminar de la Ecuación (5.52), deduciendo la expresión

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\left( \frac{V_b}{V_d} \right)^\gamma - \left( \frac{V_a}{V_d} \right)^\gamma}{\left( \frac{V_b}{V_d} \right) - \left( \frac{V_a}{V_d} \right)} \quad (5.53)$$

Para valores típicos  $V_b/V_d = 0.2$ ,  $V_a/V_d = 1/15$ ,  $\gamma = 1.5$  y  $\varepsilon = 0.64$ . La alta eficiencia alcanzada con un ciclo diesel, en comparación con el ciclo de Otto es consecuencia de la elevada temperatura alcanzada en el ciclo de compresión. Los motores diesel reales usados en los camiones y autobuses tienen eficiencias en el intervalo de 0.30 a 0.35.

La eficiencia de los motores más difundidos, la eficacia de la producción de potencia eléctrica y el efecto de esos sectores de actividad humana sobre el clima global, son cuestiones que nos conciernen habitualmente. En el siglo xx la población mundial creció en un factor de 4 y el trabajo eléctrico y el calor liberado debido a la actividad humana aumentaron en un factor 16. Como más del 85% del trabajo eléctrico y el calor emitido se han generado quemando combustibles fósiles, la concentración de  $\text{CO}_2$  en la atmósfera ha aumentado dramáticamente. A la actual velocidad de crecimiento se alcanzarán 550 ppm al final del siglo XXI. Estudios que modelan el clima indican que este aumento provocaría un calentamiento global igual en magnitud, pero de signo opuesto al de la última época glacial.

Se han seguido dos vías para contrarrestar esta tendencia: nuevas tecnologías y conservación. Se han hecho esfuerzos para identificar y optimizar tecnologías que produzcan calor o trabajo eléctrico sin la emisión de gases de efecto invernadero. Las tecnologías para la producción de electricidad tales como células voltáicas, células basadas en la combustión de  $\text{H}_2$ , potencia nuclear, captura de potencia solar en el espacio y reenvío a la Tierra usando transmisores de microondas y turbinas de viento no producen  $\text{CO}_2$  como producto. Las células de combustible son de particular interés debido a que se puede acceder directamente al trabajo derivado de una reacción química, en lugar de primeramente recoger el calor de la reacción y después convertir (parcialmente) el calor en trabajo. Como una célula de combustible convierte el trabajo eléctrico en trabajo mecánico, no está sujeta a las limitaciones de eficiencia impuestas a las máquinas térmicas por la segunda ley. Estas tecnologías están en diferentes estados de desarrollo para una amplia difusión. La iluminación es muy ineficiente, pues las lámparas incandescentes convierten solamente un 2% del trabajo eléctrico requerido para calentar el filamento de tungsteno para producir luz visible. El 98% restante se convierte en calor. La iluminación fluorescente es más eficiente en un factor de 5 a 6 veces.

Hasta que estén disponibles las tecnologías que no afecten al calentamiento global, se pueden lograr por ahorro grandes reducciones en el consumo de energía y en la emisión de gases de efecto invernadero. Se pueden alcanzar reducciones significativas en la pérdida de calor, con aislamientos de edificios más efectivos y con ventanas y revestimientos que reduzcan la transmisión infrarroja. La generación de calor innecesario se puede reducir usando iluminación fluorescente compacta en lugar de iluminación incandescente. El uso creciente de coches ultraeficientes que para una distancia de viaje dada usen un tercio de la gasolina promedio habitual reducirían sustancialmente las emisiones de  $\text{CO}_2$ .

## SUPLEMENTO

## 5.12 Uso del hecho de que $S$ es una función de estado para determinar la dependencia de $S$ con $V$ y $T$

La Sección 5.4 mostró cómo varía la entropía con  $P$ ,  $V$  y  $T$  para un gas ideal. En esta Sección, deducimos las ecuaciones generales para la dependencia de  $S$  con  $V$  y  $T$  que se pueden aplicar a sólidos, líquidos y gases reales. Para ello hacemos uso de la propiedad de que  $dS$  es una diferencial exacta. En la Sección 5.13 se lleva a cabo un análisis similar de  $S$  como función de  $P$  y  $T$ . Consideremos la Ecuación (5.30), reescrita en la forma

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV \quad (5.54)$$

Como  $1/T$  y  $P/T$  son mayores que cero, la entropía de un sistema aumenta con la energía interna a volumen constante, y aumenta con el volumen a energía interna constante. Sin embargo, como la energía interna no es, generalmente, una variable bajo control experimental, es más útil obtener ecuaciones para la dependencia de  $dS$  con  $V$  y  $T$ .

Primeramente escribimos la diferencial total  $dS$  en términos de las derivadas parciales con respecto a  $V$  y  $T$ :

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.55)$$

Para evaluar  $(\partial S/\partial T)_V$  y  $(\partial S/\partial V)_T$ , la Ecuación (5.54) para  $dS$  se reescribe en la forma

$$dS = \frac{1}{T} \left[ C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \right] + \frac{P}{T} dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{1}{T} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] dV \quad (5.56)$$

Igualando los coeficientes de  $dT$  y  $dV$  en las Ecuaciones (5.55) y (5.57),

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \quad (5.57)$$

La dependencia de la entropía a volumen constante con la temperatura se puede calcular de forma directa usando la primera igualdad de la Ecuación (5.57):

$$dS = \frac{C_V}{T} dT, \quad V \text{ constante} \quad (5.58)$$

La expresión para  $(\partial S/\partial V)_T$  en la Ecuación (5.57) no está en una forma que permita hacer una comparación directa con el experimento. Para desarrollar una relación más útil, se usa la propiedad (véase Sección 3.1) de que como  $dS$  es una diferencial exacta, entonces

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V = \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T \quad (5.59)$$

Tomando las segundas derivadas mixtas de las expresiones de la Ecuación (5.57),

$$\left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right)_T \quad (5.60)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \right)_V = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right)_V \right] - \frac{1}{T^2} \left[ P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]$$

Sustituyendo las expresiones para las derivadas segundas mixtas de la Ecuación (5.60) en la Ecuación (5.59), cancelando la derivada doble mixta de  $U$  que aparece en ambos miembros de la ecuación, y simplificando el resultado, obtenemos la siguiente ecuación:

$$P + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5.61)$$

Esta ecuación proporciona la expresión para  $(\partial U/\partial V)_T$  que se usó sin deducir en la Sección 3.2. Proporciona un camino para calcular la presión interna del sistema, si se conoce la ecuación de estado para la sustancia.

Comparando el resultado de la Ecuación (5.61) con la segunda igualdad de la Ecuación (5.57), se obtiene una ecuación práctica para la dependencia de la entropía con el volumen en condiciones de temperatura constante:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = \frac{\beta}{\kappa} \quad (5.62)$$

donde  $\beta$  es el coeficiente de expansión térmica a presión constante, y  $\kappa$  es el coeficiente de compresibilidad isotérmica. Ambas cantidades se obtienen a partir de los experimentos. Para simplificar se ha usado la regla cíclica de las derivadas parciales, Ecuación (3.7).

El resultado de esas consideraciones es que  $dS$  se puede expresar en términos de  $dT$  y  $dV$  como

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dV \quad (5.63)$$

Integrando en ambos miembros de esta ecuación según un camino reversible, obtenemos

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\kappa} dV \quad (5.64)$$

Este resultado se aplica a un sistema de una sola fase de un líquido, sólido o gas que sufre una transformación desde el estado inicial  $T_i, V_i$  a  $T_f, V_f$ , supuesto que en el sistema no ocurren cambios de fase o reacciones químicas.

## SUPLEMENTO

### 5.13 La dependencia de $S$ con $T$ y $P$

Como las transformaciones químicas tienen lugar normalmente a presión constante más que a volumen constante, necesitamos saber cómo varía  $S$  con  $T$  y  $P$ . La diferencial total  $dS$  se escribe en la forma

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (5.65)$$

Partiendo de la relación  $U = H - PV$ , escribimos la diferencial total  $dU$  como

$$dU = T dS - P dV = dH - P dV - V dP \quad (5.66)$$

Esta ecuación se puede reagrupar para dar una expresión para  $dS$ :

$$dS = \frac{1}{T} dH - \frac{V}{T} dP \quad (5.67)$$

La ecuación previa es análoga a la Ecuación (5.54), pero contiene la variable  $P$  en lugar de  $V$ .

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (5.68)$$



Sustituyendo esta expresión para  $dH$  en la Ecuación (5.67),

$$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] dP = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \quad (5.69)$$

Como los coeficientes de  $dT$  y  $dP$  deben ser los mismos en los dos miembros de la Ecuación (5.69),

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{C_p}{T} \quad \text{y} \quad \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \quad (5.70)$$

La ratio  $C_p/T$  es positiva para todas las sustancias, permitiendo concluir que  $S$  es una función de la temperatura que crece monótonamente.

Al igual que para  $(\partial S/\partial V)_T$  en la Sección 5.12, la expresión para  $(\partial S/\partial P)_T$  no tiene una forma que permita la comparación directa con las medidas experimentales. Al igual que en la evaluación de  $(\partial S/\partial V)_T$ , igualamos las derivadas parciales segundas mixtas de  $(\partial S/\partial T)_P$  y  $(\partial S/\partial P)_T$ :

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right)_P = \left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right)_T \quad (5.71)$$

Esas derivadas parciales mixtas se pueden evaluar usando la Ecuación (5.70):

$$\left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial C_p}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \right)_T \quad (5.72)$$

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \right)_P = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right)_P - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] - \frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \quad (5.73)$$

Igualando las Ecuaciones (5.72) y (5.73),

$$\frac{1}{T} \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right)_P = \frac{1}{T} \left[ \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T \right)_P - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] - \frac{1}{T^2} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V \right] \quad (5.74)$$

Simplificando esta ecuación resulta que

$$\left( \frac{\partial H}{\partial P} \right)_T - V = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (5.75)$$

Usando este resultado en la Ecuación 5.70, se puede escribir la dependencia de la entropía con la presión a temperatura constante en una forma que permite, fácilmente, su determinación experimental:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -V\beta \quad (5.76)$$

Usando este resultado se puede escribir la diferencial total  $dS$  en términos de los parámetros accesibles experimentalmente como

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V\beta dP \quad (5.77)$$

Integrando ambos miembros de esta ecuación según un camino reversible,

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT - \int_{P_i}^{P_f} V\beta dP \quad (5.78)$$

Este resultado se aplica a sistemas de una sola fase de un líquido, sólido o gas puros que sufren una transformación desde el estado inicial  $T_i, P_i$  a  $T_f, P_f$ , supuesto que en el sistema no ocurren cambios de fase ni reacciones químicas.

#### SUPLEMENTO

### 5.14 La escala de temperatura termodinámica

El ciclo de Carnot reversible proporciona una base para la **escala de temperatura termodinámica**, una escala que es independiente de la elección de una sustancia termométrica particular. Esto es así porque los motores de Carnot reversibles tienen la misma eficiencia, independientemente de cuál sea la sustancia que efectúe el trabajo. La base de la escala de temperatura termodinámica es el hecho de que el calor extraído de un reservorio es una propiedad termodinámica. Sobre una base experimental y teórica se puede demostrar que

$$q = a\theta \quad (5.77)$$

donde  $\theta$  es la temperatura termodinámica y  $a$  es una constante de escala arbitraria que establece los valores numéricos para la temperatura termodinámica. Usando las Ecuaciones (5.9) y (5.10) para la eficiencia del motor de Carnot reversible,

$$\varepsilon = \frac{q_{cal.} + q_{frío}}{q_{cal.}} = \frac{\theta_{cal.} + \theta_{frío}}{\theta_{cal.}} \quad (5.78)$$

Esta ecuación es la ecuación fundamental que establece una escala de temperatura absoluta. Hasta aquí no tenemos valores numéricos para esta escala. Nótese, sin embargo, que  $q \rightarrow 0$  cuando  $\theta \rightarrow 0$ , de forma que hay un cero natural para esta escala de temperatura. Adicionalmente, si elegimos que un valor de  $\theta$  sea positivo, los demás valores de  $\theta$  deben ser mayores que cero. De otro modo, podríamos encontrar condiciones bajo las cuales los calores  $q_{cal.}$  y  $q_{frío}$  tienen el mismo signo. Esto daría lugar a una máquina de movimiento perpetuo. Ambas características se ajustan a los requerimientos de una escala de temperatura absoluta.

Se puede obtener una escala numérica para la escala de temperatura termodinámica asignando el valor 273.16 al valor de  $\theta$  correspondiente al punto triple del agua y haciendo que el tamaño del grado sea igual al tamaño del grado de la escala Celsius. Con esta elección, la escala de temperatura termodinámica llega a ser numéricamente igual a la escala de temperatura absoluta basada en la ley del gas ideal. Sin embargo, la escala de temperatura termodinámica es la escala primaria, porque es independiente de la naturaleza de la sustancia que efectúa el trabajo.

## Vocabulario

bomba de calor  
ciclo de Carnot  
desigualdad de Clussius  
entropía  
escala de temperatura termodinámica  
máquina de movimiento perpetuo  
de primera especie

máquina de movimiento perpetuo de  
segunda especie  
máquina térmica  
motor diesel  
motor de Otto  
proceso espontáneo  
proceso irreversible

refrigerador  
segunda ley de la Termodinámica  
tercera ley de la Termodinámica  
transformaciones naturales  
transformaciones no naturales

## Cuestiones sobre conceptos

- C5.1** ¿Cuál de los siguientes procesos es espontáneo?
- La expansión isotérmica reversible de un gas ideal
  - La vaporización de agua supercalentada a 102°C y 1 bar
  - La fusión a presión constante del hielo en su punto normal de congelación por la adición de una cantidad infinitesimal de calor
  - La expansión adiabática de un gas en el vacío
- C5.2** ¿Por qué  $\Delta S_{\text{fusión}}$  y  $\Delta S_{\text{vaporización}}$  son siempre positivos?
- C5.3** ¿Por que la eficiencia de un motor de calor de Carnot es el límite superior de la eficiencia de un motor de combustión interna?
- C5.4** La amplitud de un péndulo consistente en una masa y un hilo largo se ajusta inicialmente para que tenga un valor pequeño. La amplitud decrece lentamente con el tiempo. ¿Es este proceso reversible? ¿Sería el proceso reversible si la amplitud no decreciera con el tiempo?
- C5.5** Un proceso que implica a un gas ideal se lleva a cabo cambiando la temperatura a volumen constante. Para un valor

fijo de  $\Delta T$ , se dobla la masa del gas. El proceso se repite con la misma masa inicial y  $\Delta T$  se dobla. ¿Para cuál de los procesos es mayor  $\Delta S$ ? ¿Por qué?

**C5.6** ¿Bajo qué condiciones es válida la igualdad  $\Delta S = \Delta H/T$ ?

**C5.7** ¿Bajo qué condiciones es  $\Delta S < 0$  para un proceso espontáneo?

**C5.8** ¿Es válida la ecuación

$$\Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta}{\kappa} dV = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + \frac{\beta}{\kappa} (V_f - V_i)$$

para un gas ideal?

**C5.9** Sin usar las ecuaciones, explique por qué  $\Delta S$  para un líquido o un sólido está dominado por la dependencia de la temperatura de  $S$  cuando cambian ambas  $P$  y  $T$ .

**C5.10** Sabemos que  $\Delta S = 0$  para un proceso en el que el sistema está acoplado al medio. ¿Se puede concluir que el proceso es reversible? Justifique la respuesta.

## Problemas

**P5.1** Comenzando con la Ecuación (5.5), use la Ecuación (5.6) para eliminar  $V_c$  y  $V_d$  para llegar al resultado  $w_{\text{ciclo}} = nR(T_{\text{cal.}} - T_{\text{frío}}) \ln V_b/V_a$ .

**P5.2** Consideremos el ciclo de Carnot reversible mostrado en la Figura 5.2 con 1 mol de un gas ideal con  $C_V = 3/2R$  como sustancia que efectúa el trabajo. La expansión isotérmica inicial ocurre a la temperatura del reservorio caliente  $T_{\text{caliente}} = 600^\circ\text{C}$  desde un volumen inicial de 3.50 L ( $V_a$ ) hasta un volumen de 10.0 L ( $V_b$ ). El sistema sufre, entonces, una expansión adiabática hasta que la temperatura cae a  $T_{\text{frío}} = 150^\circ\text{C}$ . El sistema sufre, entonces, una compresión isotérmica y una subsecuente compresión adiabática hasta que se alcanza el estado inicial descrito por  $T_a = 600^\circ\text{C}$  y  $V_a = 3.50$  L.

- Calcule  $V_c$  y  $V_d$ .
- Calcule  $w$  para cada etapa del ciclo y para el ciclo total.
- Calcule  $\varepsilon$  y la cantidad de calor que es extraído del reservorio caliente para efectuar 1.00 kJ de trabajo en el medio.

**P5.3** Usando los resultados del Problema P5.2, calcular  $q$ ,  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para cada etapa del ciclo y para el ciclo total descrito en el Problema P5.2.

**P5.4** Usando los resultados del Problema P5.2 y P5.3, calcule  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{\text{medio}}$  y  $\Delta S_{\text{total}}$  para cada etapa del ciclo y para el ciclo total descrito en el Problema P5.2.

**P5.5** Calcule  $\Delta S$  si la temperatura de 1 mol de un gas ideal con  $C_V = 3/2R$  aumenta de 150 a 350 K en condiciones de (a) presión constante y (b) volumen constante.

**P5.6** Un mol de  $\text{N}_2$  a 20.5°C y 6.00 bar sufre una transformación al estado descrito por 145°C y 2.75 bar. Calcule  $\Delta S$  si

$$\frac{C_{P,m}}{\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}} = 30.81 - 11.87 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} + 2.3968 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2} - 1.0176 \times 10^{-8} \frac{T^3}{\text{K}^3}$$

**P5.7** Un mol de un gas ideal con  $C_V = 3/2R$  sufre las transformaciones descritas en la siguiente lista desde un estado inicial descrito por  $T = 300$  K y  $P = 1.00$  bar. Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para cada proceso.

- El gas se calienta a 450 K a una presión constante externa de 1.00 bar.
- El gas se calienta a 450 K al volumen constante correspondiente al volumen inicial.
- El gas sufre una expansión isotérmica reversible a 300 K hasta que la presión es la mitad de su valor inicial.

**P5.8** Calcule  $\Delta S_{\text{medio}}$  y  $\Delta S_{\text{total}}$  para la parte C del Problema P5.7. ¿Es espontáneo el proceso? El estado del medio es  $T = 300 \text{ K}$ ,  $P = 0.500 \text{ bar}$ .

**P5.9** A la temperatura de transición de  $95.4^\circ\text{C}$ , la entalpía de transición del azufre rómbico al monoclinico es  $0.38 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

- Calcule la entropía de transición en estas condiciones.
- En su punto de fusión,  $119^\circ\text{C}$ , la entalpía de fusión del azufre monoclinico es  $1.23 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule la entropía de fusión.
- Los valores dados en las partes (a) y (b) son para 1 mol de azufre; sin embargo, en azufre cristalino y líquido, la molécula se presenta como  $S_8$ . Convierta los valores de la entalpía y entropía de fusión de las partes (a) y (b) a los apropiados para  $S_8$ .

**P5.10**

- Calcule  $\Delta S$  si 1 mol de agua líquida se calienta desde  $0^\circ$  a  $100^\circ\text{C}$  a presión constante, si  $C_{P,m} = 75.291 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .
- El punto de fusión del agua a la presión de interés es de  $0^\circ\text{C}$  y la entalpía de fusión es  $6.0095 \text{ kJ mol}^{-1}$ . El punto de ebullición es  $100^\circ\text{C}$  y la entalpía de vaporización es  $40.6563 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule  $\Delta S$  para la transformación  $\text{H}_2\text{O}(s, 0^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(g, 100^\circ\text{C})$ .

**P5.11** Un mol de un gas ideal con  $C_{V,m} = 5/2R$  sufre las transformaciones descritas en la siguiente lista, desde un estado inicial descrito por  $T = 250 \text{ K}$  y  $P = 1.00 \text{ bar}$ . Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para cada proceso.

- El gas sufre una expansión adiabática reversible hasta una presión final mitad de su valor inicial.
- El gas sufre una expansión adiabática frente a una presión externa constante de  $0.500 \text{ bar}$  hasta una presión final mitad de su valor inicial.
- El gas sufre una expansión adiabática frente a una presión externa nula hasta que la presión final es igual a la mitad de su valor inicial.

**P5.12** La entropía estándar de  $\text{Pb}(s)$  a  $298.15 \text{ K}$  es  $64.80 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Suponga que la capacidad calorífica de  $\text{Pb}(s)$  viene dada por

$$\frac{C_{P,m}(\text{Pb},s)}{\text{J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 22.13 + 0.01172 \frac{T}{\text{K}} + 1.00 \times 10^{-5} \frac{T^2}{\text{K}^2}$$

El punto de fusión es  $327.4^\circ\text{C}$  y el calor de fusión en esas condiciones es  $4770 \text{ J mol}^{-1}$ . Suponga que la capacidad calorífica de  $\text{Pb}(l)$  viene dada por

$$\frac{C_{P,m}(\text{Pb},l)}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 32.51 - 0.00301 \frac{T}{\text{K}}$$

- Calcule la entropía estándar de  $\text{Pb}(l)$  a  $500^\circ\text{C}$ .
- Calcule  $\Delta H$  para la transformación  $\text{Pb}(s, 25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Pb}(l, 500^\circ\text{C})$ .

**P5.13** Entre  $0^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ , la capacidad calorífica de  $\text{Hg}(l)$  viene dada por

$$\frac{C_{P,m}(\text{Hg},l)}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 30.093 - 4.944 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}}$$

Calcule  $\Delta H$  y  $\Delta S$  si 1 mol de  $\text{Hg}(l)$  aumenta con la temperatura desde  $0^\circ$  a  $100^\circ\text{C}$  a  $P$  constante.

**P5.14** Un mol de un gas de van der Waals a  $27^\circ\text{C}$  se expande isotérmica y reversiblemente desde un volumen inicial de  $0.020 \text{ m}^3$  hasta un volumen final de  $0.060 \text{ m}^3$ . Para el gas de van der Waals,  $(\partial U/\partial V)_T = a/V_m^2$ . Suponga que  $a = 0.556 \text{ Pa m}^6 \text{ mol}^{-2}$ , y que  $b = 64.0 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para el proceso.

**P5.15** La capacidad calorífica del cuarzo  $\alpha$  viene dada por

$$\frac{C_{P,m}(\text{cuarzo } \alpha, s)}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 46.94 + 34.31 \times 10^{-3} \frac{T}{\text{K}} - 11.30 \times 10^5 \frac{T^2}{\text{K}^2}$$

El coeficiente de expansión térmica viene dado por  $\beta = 0.3530 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  y  $V_m = 22.6 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ . Calcule  $\Delta S_m$  para la transformación del cuarzo  $\alpha$  ( $25.0^\circ\text{C}$ ,  $1 \text{ atm}$ )  $\rightarrow$  cuarzo  $\alpha$  ( $225^\circ\text{C}$ ,  $1000 \text{ atm}$ ).

**P5.16** Calcular  $\Delta S_{\text{medio}}$  y  $\Delta S_{\text{total}}$  para el proceso descrito en las partes (a) y (b) del Problema P5.11. ¿Cuál de los procesos es un proceso espontáneo? El estado del medio para cada parte es el siguiente:

- $250 \text{ K}$ ,  $0.500 \text{ bar}$ .
- $300 \text{ K}$ ,  $0.500 \text{ bar}$ .

**P5.17** Calcule  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{\text{total}}$  y  $\Delta S_{\text{medio}}$  cuando el volumen de  $85.0 \text{ g}$  de  $\text{CO}$  inicialmente a  $298 \text{ K}$  y  $1.00 \text{ bar}$  aumenta en un factor de tres en (a) una expansión adiabática reversible, (b) una expansión frente a  $P_{\text{externa}} = 0$  y (c) una expansión reversible isotérmica. Tome  $C_{P,m}$  constante con valor de  $29.14 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y suponga comportamiento de gas ideal. Establezca cuándo es espontáneo cada proceso.

**P5.18** Un mol de gas ideal con  $C_{V,m} = 3/2R$  se transforma desde un estado inicial  $T = 600 \text{ K}$  y  $P = 1.00 \text{ bar}$  al estado final  $T = 250 \text{ K}$  y  $P = 4.50 \text{ bar}$ . Calcule  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para este proceso.

**P5.19** Una muestra de gas ideal conteniendo  $2.50$  moles para las que  $C_{V,m} = 3/2R$  sufre el siguiente proceso cíclico reversible desde un estado inicial caracterizado por  $T = 450 \text{ K}$  y  $P = 1.00 \text{ bar}$ :

- Se expande reversiblemente y adiabáticamente hasta doblar el volumen.
- Se calienta reversiblemente a volumen constante hasta que  $T$  aumenta a  $450 \text{ K}$ .
- La presión se aumenta en una compresión reversible isotérmica hasta  $P = 1.00 \text{ bar}$ .

Calcule  $q$ ,  $w$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{\text{medio}}$  y  $\Delta S_{\text{total}}$  para cada etapa del ciclo, y para el ciclo total.

**P5.20** Un mol de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  se comprime desde un estado descrito por  $P = 1.00$  bar y  $T = 298$  K hasta un estado descrito por  $P = 800$  bar y  $T = 450$  K. Además,  $\beta = 2.07 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  y se puede suponer que la densidad es constante con valor  $997 \text{ kg m}^{-3}$ . Calcule  $\Delta S$  para esta transformación, suponiendo que  $\kappa = 0$ .

**P5.21** Una masa de hielo de  $25.0$  g a  $273$  K se añade a  $150.0$  g de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a  $360$  K a presión constante. ¿El estado final del sistema es hielo o agua líquida? Calcule  $\Delta S$  para el proceso. ¿Es espontáneo el proceso?

**P5.22**  $15.0$  g de vapor a  $373$  K se añade a  $250.0$  g de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a  $298$  K a presión constante de  $1$  bar. ¿El estado final del sistema es hielo o agua líquida? Calcule  $\Delta S$  para el proceso.

**P5.23** La máxima eficiencia teórica de un motor de combustión interna se alcanza en un ciclo Carnot reversible. Suponemos que el motor opera en el ciclo Otto y que  $C_{v,m} = 5/2R$  para la mezcla de combustible-aire inicialmente a  $298$  K (la temperatura del reservorio frío). La mezcla se comprime en un factor de  $8.0$  en la etapa de compresión adiabática. ¿Cuál es la máxima eficiencia teórica de este motor? ¿Cuánto aumentará la eficiencia si la ratio de compresión aumenta a  $30$ ? ¿Hay problemas en hacer esto?

**P5.24** Un mol de  $\text{H}_2\text{O}(l)$  se sobreenfía a  $-2.25^\circ\text{C}$  a  $1$  bar de presión. La temperatura de congelación del agua a esta presión es  $0.00^\circ\text{C}$ . Se observa que la transformación  $\text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s)$  ocurre repentinamente. Calculando  $\Delta S$ ,  $\Delta S_{\text{medio}}$  y  $\Delta S_{\text{total}}$ , verifique que esta transformación es espontánea a  $-2.25^\circ\text{C}$ . Las capacidades caloríficas vienen dadas por  $C_p(\text{H}_2\text{O}(l)) = 75.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  y  $C_p(\text{H}_2\text{O}(s)) = 37.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , y  $\Delta H_{\text{fusión}} = 6.008 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $0.00^\circ\text{C}$ . Suponga que el medio está a  $-2.25^\circ\text{C}$ . [Sugerencia: Consideremos los dos caminos a  $1$  bar: (a)  $\text{H}_2\text{O}(l, -2.25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s, -2.25^\circ\text{C})$  y (b)  $\text{H}_2\text{O}(l, -2.25^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l, 0.00^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s, 0.00^\circ\text{C}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(s, -2.25^\circ\text{C})$ . Como  $S$  es una función de estado,  $\Delta S$  debe ser la misma para ambos caminos.]

**P5.25** Un aire acondicionado es un refrigerador con el interior de la casa actuando como reservorio frío y la atmósfera del exterior actuando de reservorio caliente. Suponga que un aire acondicionado consume  $1.50 \times 10^3$  W de potencia eléctrica y que puede ser idealizado como un refrigerador Carnot reversible. Si el coeficiente de eficacia de este dispositivo es  $2.50$ , ¿cuánto calor se puede extraer de una casa en un periodo de  $24$  horas?

**P5.26** El interior de un refrigerador se mantiene, habitualmente a  $277$  K y el interior de un congelador se mantiene típicamente a  $255$  K. Si la temperatura de la habitación es  $294$  K, ¿en qué factor es más costoso extraer

la misma cantidad de calor de un congelador que de un refrigerador? Suponga que es válido el límite teórico para la eficacia de un refrigerador reversible.

**P5.27** La estación de generación Chalk Point, Maryland, suministra potencia eléctrica al área de Washington, D.C. Las unidades 1 y 2 tienen una gran capacidad de generación, de  $710$  MW (megawatt). La presión del vapor es  $25 \times 10^6$  Pa, y la temperatura de salida del supercalentador ( $T_h$ ) es  $540^\circ\text{C}$ . La temperatura de condensación ( $T_c$ ) es  $30.0^\circ\text{C}$ .

- ¿Cuál es la eficiencia de un motor Carnot reversible operando en esas condiciones?
- Si la eficiencia del calentador es  $91.2\%$ , la eficiencia global de la turbina, que incluye la eficiencia de Carnot y su eficiencia mecánica, es  $46.7\%$ , y la eficiencia del generador es  $98.4\%$ , ¿cuál es la eficiencia de la unidad de generación total? (Es necesario quitar otro  $5\%$  por las pérdidas de la planta.)
- Una de las unidades de quemado de carbón produce  $355$  MW. ¿Cuántas toneladas métricas ( $1$  tonelada métrica =  $1 \times 10^6$  g) de carbón por hora es preciso operar en esta unidad en su pico de salida si la entalpía de combustión del carbón es  $29.0 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$ ?

**P5.28** El flujo solar medio en la superficie de la Tierra es  $\sim 4.00 \text{ J cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$ . En un colector solar sin focalización, la temperatura puede alcanzar el valor de  $90.0^\circ\text{C}$ . Una máquina térmica opera usando el colector como el reservorio caliente y un reservorio frío a  $298$  K. Calcule el área de colector necesaria para producir un caballo ( $1 \text{ hp} = 746$  vatios). Suponga que el motor opera con la máxima eficiencia de Carnot.

**P5.29** Un refrigerador opera por con motor de  $0.25$  hp ( $1 \text{ hp} = 746$  vatios). Si se mantiene el interior a  $-20^\circ\text{C}$  y la temperatura ambiente es de  $35^\circ\text{C}$ , ¿cuál es la mayor fuga de calor (en vatios) que se puede tolerar? Suponga que el coeficiente de eficacia es  $75\%$  del máximo valor teórico.

**P5.30** Un motor eléctrico se usa para operar un refrigerador de Carnot con una temperatura interior de  $0^\circ\text{C}$ . El agua líquida a  $0^\circ\text{C}$  se sitúa en el refrigerador y se transforma en hielo a  $0^\circ\text{C}$ . Si la temperatura ambiente es  $20^\circ\text{C}$ , ¿qué masa de hielo se puede producir en un minuto por un motor de  $0.25$  hp que trabaja continuamente? Suponga que el refrigerador está perfectamente aislado y opera a la máxima eficiencia teórica.

**P5.31** Calcule  $\Delta S^\circ$  para la reacción  $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{HCl}(g)$  a  $650$  K. Omita en la expresión de las capacidades caloríficas dependientes de la temperatura los términos superiores a  $T^2/\text{K}^2$ .

## Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

**W5.1** Se simula el ciclo de Carnot reversible con valores ajustables de  $T_{caliente}$  y  $T_{fria}$  y se determinan  $\Delta U$ ,  $q$  y  $w$  para

cada segmento y para cada ciclo. También se determina la eficiencia para cada ciclo.

# Equilibrio químico

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 6.1 La energía de Gibbs y la energía de Helmholtz
- 6.2 Las formas diferenciales de  $U$ ,  $H$ ,  $A$  y  $G$
- 6.3 La dependencia de las energías de Gibbs y Helmholtz con  $P$ ,  $V$  y  $T$
- 6.4 La energía de Gibbs de una mezcla de reacción
- 6.5 La energía de Gibbs de un gas en una mezcla
- 6.6 Cálculo de la energía de Gibbs de mezcla para gases ideales
- 6.7 Expresión del equilibrio químico para una mezcla de gases ideales en términos de  $\mu_i$
- 6.8 Cálculo de  $\Delta G_{\text{reacción}}$  e introducción de la constante de equilibrio para una mezcla de gases ideales
- 6.9 Cálculo de las presiones parciales de equilibrio en una mezcla de gases ideales
- 6.10 La variación de  $K_p$  con la temperatura
- 6.11 Equilibrio implicando gases ideales y fases sólidas o líquidas
- 6.12 Expresión de la constante de equilibrio en términos de la fracción molar o molaridad
- 6.13 La dependencia de  $\xi_{\text{eq}}$  con  $T$  y  $P$
- 6.14 (Suplemento) Un caso a estudio: la síntesis del amoníaco
- 6.15 (Suplemento) Expresión de  $U$ ,  $H$  y las capacidades caloríficas sólo en términos de cantidades mensurables

En el capítulo previo, desarrollamos criterios de espontaneidad de procesos arbitrarios. En este capítulo, se discute la espontaneidad en el contexto de una mezcla reactiva de gases. Se introducen dos nuevas funciones de estado que expresan la espontaneidad solamente en términos de las propiedades del sistema. La energía de Helmholtz establece el criterio de espontaneidad para una reacción en un sistema cuyos estados inicial y final tienen los mismos valores de  $V$  y  $T$ . La energía de Gibbs establece el criterio de espontaneidad para una reacción en un sistema cuyos estados inicial y final tienen los mismos valores de  $P$  y  $T$ . Usando la energía de Gibbs, se deduce una constante de equilibrio termodinámico,  $K_p$ , que predice las concentraciones de equilibrio de reactantes y productos en una mezcla de gases ideales reactivos. ■

## 6.1 La energía de Gibbs y la energía de Helmholtz

En el Capítulo 5, demostramos que la dirección del cambio espontáneo para un proceso se predice mediante  $\Delta S + \Delta S_{\text{medio}} > 0$ . En esta Sección, se usa este criterio de espontaneidad para deducir dos nuevas funciones de estado, las energías de Gibbs y Helmholtz. Esas nuevas funciones de estado proporcionan las bases de todas las discusiones posteriores sobre el equilibrio. La expresión fundamental que gobierna la espontaneidad es la desigualdad de Clausius [véase la Ecuación (5.33)], escrita en la forma

$$TdS \geq dq \quad (6.1)$$

La igualdad se satisface únicamente para procesos reversibles. Como  $dq = dU - dw$ ,

$$TdS \geq dU - dw \quad \text{o igualmente,} \quad -dU + dw + TdS \geq 0 \quad (6.2)$$

Como se discute en la Sección 2.2, un sistema puede efectuar sobre el medio diferentes tipos de trabajo. Es particularmente útil distinguir entre trabajo de expansión, en el que el trabajo proviene de un cambio de volumen del sistema y el trabajo de no expansión. Reescribimos la Ecuación (6.2) como

$$-dU - P_{\text{externa}} dV + dw_{\text{no expansión}} + TdS \geq 0 \quad (6.3)$$

Esta ecuación expresa la condición de espontaneidad de un proceso arbitrario, en términos de los cambios en las funciones de estado  $U$ ,  $V$ ,  $S$  y  $T$  así como las funciones dependientes del camino  $P_{\text{externa}} dV$  y  $w_{\text{no expansión}}$ .

Para conectar con la discusión de espontaneidad del Capítulo 5, consideremos un caso especial de la Ecuación (6.3). Para un sistema aislado,  $w = 0$  y  $dU = 0$ . Por tanto la Ecuación (6.3) se reduce al familiar resultado deducido en la Sección 5.5:

$$dS \geq 0 \quad (6.4)$$

Generalmente, los químicos están más interesados en sistemas que interactúan con sus entornos que en sistemas aislados. Por tanto, el siguiente criterio que deducimos define equilibrio y espontaneidad para tales sistemas. Como hemos hecho en los Capítulos 1 a 5, es útil considerar transformaciones a temperatura, volumen o presión constante. *Nótese que  $T$  y  $P$  (o  $V$ ) constantes no implica que esas variables sean constantes durante todo el proceso, sino que son las mismas para los estados inicial y final del proceso.*

Para procesos isotérmicos,  $TdS = d(TS)$ , y la Ecuación (6.3) se puede escribir de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} -dU + TdS &\geq -dw_{\text{expansión}} - dw_{\text{no expansión}} \text{ o lo que es igual,} \\ d(U - TS) &\leq dw_{\text{expansión}} + dw_{\text{no expansión}} \end{aligned} \quad (6.5)$$

La combinación de las funciones de estado  $U - TS$ , que tiene las unidades de energía, define una nueva función de estado que denominamos **energía de Helmholtz**, abreviadamente  $A$ . Usando esta definición, la condición general de espontaneidad para procesos isotérmicos es

$$dA \leq dw_{\text{expansión}} + dw_{\text{no expansión}} \quad (6.6)$$

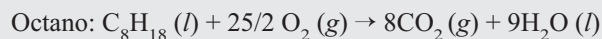
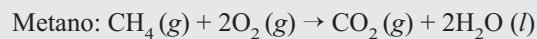
Como la igualdad se aplica a transformaciones reversibles, la Ecuación (6.6) proporciona una vía para calcular el trabajo máximo que puede efectuar un sistema sobre el medio en un proceso isotérmico. El Problema Ejemplo 6.1 ilustra la utilidad de  $A$  para calcular el máximo trabajo disponible cuando ocurre una reacción química.

#### PROBLEMA EJEMPLO 6.1

Queremos construir una célula de combustible basada en la oxidación de un combustible hidrocarbonado. Los dos posibles combustibles son el metano y el octano. Calcule el máximo trabajo disponible en la combustión de esos dos hidrocarburos, por mol y por gramo a 298.15 K y 1 bar presión. Las entalpías estándar de combustión son  $\Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{CH}_4, g) = -891 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) = -5471 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $S^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) = 361.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Use los valores tabulados de  $S^{\circ}$  en el Apéndice B para los cálculos. ¿Hay otros factores que se deberían tener en cuenta para decidir entre estos dos combustibles?

#### Solución

Las reacciones de combustión son



$$\Delta_{\text{metano}} = \Delta U_{\text{combustión}}(\text{CH}_4, g) - T \left( S(\text{CO}_2, g) + 2S(\text{H}_2\text{O}, l) - S(\text{CH}_4, g) - 2S(\text{O}_2, g) \right)$$

$$\Delta_{\text{metano}} = \Delta H_{\text{combustión}}(\text{CH}_4, g)$$

$$- \Delta nRT - T(S(\text{CO}_2, g) + 2S(\text{H}_2\text{O}, l) - S(\text{CH}_4, g) - 2S(\text{O}_2, g))$$

$$= -891 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 2 \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}$$

$$- 298.15 \text{ K} \times \left( 213.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 2 \times 70.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 186.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 2 \times 205.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \right)$$

$$= -814 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\begin{aligned}\Delta A_{\text{octano}}^{\circ} &= \Delta U_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) \\ &\quad - T \left( 8S^{\circ}(\text{CO}_2, g) + 9S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) - S^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) - \frac{25}{2} S^{\circ}(\text{O}_2, g) \right) \\ \Delta A_{\text{octano}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) - \Delta nRT \\ &\quad - T \left( 8S^{\circ}(\text{CO}_2, g) + 9S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) - S^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) - \frac{25}{2} S^{\circ}(\text{O}_2, g) \right) \\ &= -5471 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + \frac{9}{2} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &\quad - 298.15 \text{ K} \times \left( 8 \times 213.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 9 \times 70.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \right. \\ &\quad \left. - 361.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - \frac{25}{2} \times 205.2 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \right) \\ &= -5285 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Por cada mol, el octano (peso molecular 114.25 g mol<sup>-1</sup>) es capaz de producir 6.5 veces más trabajo que el metano (peso molecular 16.04 g mol<sup>-1</sup>). Sin embargo, por gramo, el metano y el octano son casi iguales en capacidad de producción de trabajo (-50.6 kJ g<sup>-1</sup> versus -46.3 kJ g<sup>-1</sup>). Podríamos elegir octano, porque se puede almacenar líquido a la presión atmosférica. En contraste se necesita un tanque presurizado para almacenar metano líquido a 298.15 K.

Al discutir la energía de Helmholtz,  $dT = 0$  fue la única restricción que se aplicó. Ahora aplicamos la restricción adicional de un proceso a volumen constante,  $dV = 0$ . Si en la transformación sólo es posible trabajo de expansión, entonces  $d w_{\text{expansión}} = 0$ , debido a que  $dV = 0$ . En este caso, la condición que define la espontaneidad y el equilibrio viene a ser

$$dA \leq 0 \quad (6.7)$$

La condición de espontaneidad a  $T$  y  $V$  constantes adopta una forma simple usando la energía de Helmholtz en lugar de la entropía, si no es posible trabajo de no expansión.

Usualmente se estudian las reacciones químicas más en condiciones de presión constante que a volumen constante. Por tanto, vamos a considerar ahora la condición de espontaneidad de una transformación isotérmica que tiene lugar a presión constante,  $P = P_{\text{externa}}$ . A presión y temperatura constantes,  $PdV = d(PV)$  y  $TdS = d(TS)$ . En este caso, la Ecuación (6.3) se puede reescribir en la forma

$$d(U + PV - TS) = d(H - TS) \leq d w_{\text{no expansión}} \quad (6.8)$$

La combinación de las funciones de estado  $H - TS$ , que tiene unidades de energía, define una nueva función de estado llamada **energía de Gibbs**, abreviadamente  $G$ . Usando la energía de Gibbs, la condición de espontaneidad y equilibrio para un proceso isotérmico a presión constante es

$$dG \leq d w_{\text{no expansión}} \quad (6.9)$$

Para un proceso reversible, vale la igualdad, y el cambio de la energía de Gibbs es una medida del máximo trabajo de no expansión que se puede producir en la transformación. Si la transformación se lleva a cabo en una vía tal que no es posible trabajo de no expansión, la condición de espontaneidad y equilibrio es

$$dG \leq 0 \quad (6.10)$$

¿Cuál es la ventaja de usar las funciones de estado  $G$  y  $A$  como criterio de espontaneidad en lugar de la entropía? La desigualdad de Clausius se puede escribir en la forma

$$dS - \frac{dq}{T} \geq 0 \quad (6.11)$$

Debido a que, como mostramos en la Sección 5.8,  $dS_{\text{alrededores}} = -dq/T$ , la desigualdad de Clausius es equivalente a la condición de espontaneidad:

$$dS + dS_{\text{alrededores}} \geq 0 \quad (6.12)$$

Introduciendo  $G$  y  $A$ , las condiciones fundamentales para la espontaneidad no han cambiado. Sin embargo,  $G$  y  $A$  se expresan solamente en términos de las variables macroscópicas de estado del sistema. Al introducir  $G$  y  $A$  no es necesario considerar explícitamente el entorno. Basta el conocimiento de  $\Delta G$  y  $\Delta A$  para predecir la dirección del cambio natural.

Además de definir la condición de espontaneidad, la Ecuación (6.9) es muy útil debido a que permite calcular el **trabajo de no expansión máximo** que se puede producir en una transformación química. Una aplicación importante de esta ecuación es calcular el trabajo eléctrico producido en una reacción en una célula electroquímica o célula de combustible como se mostró en el Problema Ejemplo 6.2. Este tópico se discutirá en detalle en el Capítulo 11. La corriente redox que fluye entre las dos semicélulas se usa para efectuar trabajo. En contraste no es posible trabajo de no expansión en el proceso de combustión convencional, tal como el de un motor de automóvil.

#### PROBLEMA EJEMPLO 6.2

Calcule el trabajo de no expansión máximo que se puede producir en las reacciones de oxidación en una célula de combustión del Problema Ejemplo 6.1.

**Solución**

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{metano}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{CH}_4, g) - T \left( \begin{array}{l} S^{\circ}(\text{CO}_2, g) + 2S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) - S^{\circ}(\text{CH}_4, g) \\ -2S^{\circ}(\text{O}_2, g) \end{array} \right) \\ &= -891 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \\ &\quad \times (213.8 \text{ JK}^{-1} + 2 \times 70.0 \text{ JK}^{-1} - 186.3 \text{ JK}^{-1} - 2 \times 205.2 \text{ JK}^{-1}) \\ &= -818 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G_{\text{octano}}^{\circ} &= \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) \\ &\quad - T \left( 8S^{\circ}(\text{CO}_2, g) + 9S^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) - S^{\circ}(\text{C}_8\text{H}_{18}, l) - \frac{25}{2} S^{\circ}(\text{O}_2, g) \right) \\ &= -5471 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times \left( \begin{array}{l} 8 \times 213.8 \text{ JK}^{-1} + 9 \times 70.0 \text{ JK}^{-1} \\ - 361.1 \text{ JK}^{-1} - \frac{25}{2} \times 205.2 \text{ JK}^{-1} \end{array} \right) \\ &= -5296 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

Compare este resultado con el del Problema Ejemplo 6.1. ¿Qué se puede concluir acerca de las cantidades relativas de trabajo de expansión y no expansión disponible en esas reacciones?

Es útil comparar, usando la misma reacción química, el trabajo disponible que se puede efectuar mediante un motor de calor reversible, con el trabajo eléctrico efectuado por una célula de combustible electroquímica. En el motor de calor reversible, el trabajo máximo disponible es el producto del calor extraído del reservorio caliente por la eficiencia del motor de calor. Consideremos un motor de calor con  $T_{\text{caliente}} = 600 \text{ K}$  y  $T_{\text{frío}} = 300 \text{ K}$ , que tiene una eficiencia de 0.50 y hacemos  $q_{\text{caliente}} = \Delta H_{\text{combustión}}^{\circ}$ . Para estos valores el trabajo máximo disponible en un motor de calor es el 54% del disponible en una célula de combustible electroquímica para la combustión del metano. El correspondiente valor para el octano es

52%. ¿Por qué son estos valores menores que 100%? Si las reacciones de oxidación del Problema Ejemplo 6.1 se pueden llevar a cabo como reacciones redox usando dos semicélulas separadas, el trabajo eléctrico se puede obtener directamente y convertirlo en trabajo mecánico. Todas las formas de trabajo se pueden convertir, teóricamente (pero no prácticamente) a otras formas de trabajo con una eficiencia del 100%. Sin embargo si la energía química se convierte en calor, quemando el combustible hidrocarbonado y el calor es subsecuentemente convertido en trabajo usando el motor de calor, la eficiencia es menor del 100%, tal como discutimos en la Sección 5.2. Está claro, a partir de esta comparación, por qué se han efectuado considerables esfuerzos de investigación y desarrollo en células de combustible.

Después de esta discusión sobre la utilidad de  $G$  para predecir el trabajo de no expansión máximo disponible a partir de una reacción química, enfocamos el uso de  $G$  para determinar la dirección del cambio espontáneo. Para cambios macroscópicos a  $P$  y  $T$  constantes, en que no es posible trabajo de no expansión, la condición de espontaneidad es  $\Delta G < 0$  donde

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.13)$$

Nótese que hay dos contribuciones a  $\Delta G$  que determinan si una transformación química isotérmica es espontánea. Hay una contribución energética,  $\Delta H$ , y una contribución entrópica,  $T\Delta S$ . La Ecuación (6.13) nos permite obtener las siguientes conclusiones:

- La contribución entrópica a  $\Delta G$  es mayor para elevadas temperaturas.
- Una transformación química es siempre espontánea si  $\Delta H < 0$  (una reacción exotérmica) y  $\Delta S > 0$ .
- Una transformación química nunca es espontánea si  $\Delta H > 0$  (una reacción endotérmica) y  $\Delta S < 0$ .
- En los demás casos, las magnitudes relativas de  $\Delta H$  y  $T\Delta S$  determinan si la transformación química es espontánea.

Similarmente, para cambios macroscópicos a  $V$  y  $T$  constantes en los que no es posible trabajo de no expansión, la condición de espontaneidad es  $\Delta A < 0$ , donde

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (6.14)$$

De nuevo, dos contribuciones determinan si una transformación química es espontánea:  $\Delta U$  es una contribución energética, y  $T\Delta S$  es una contribución entrópica a  $\Delta A$ . Se pueden extraer las mismas conclusiones de esta ecuación que las relacionadas anteriormente, sustituyendo  $U$  por  $H$ .

## 6.2 Las formas diferenciales de $U$ , $H$ , $A$ y $G$

Hasta ahora, hemos definido las funciones de estado  $U$ ,  $H$ ,  $A$  y  $G$ . En esta Sección discutimos cómo dependen esas funciones de las variables del sistema macroscópico. Para ello, desarrollamos las formas diferenciales  $dU$ ,  $dH$ ,  $dA$  y  $dG$ . Partiendo de las definiciones

$$H = U + PV \quad (6.15)$$

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS = U + PV - TS$$

se pueden obtener las siguientes diferenciales totales:

$$dU = TdS - PdV \quad (6.16)$$

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP \quad (6.17)$$

$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT = -SdT - PdV \quad (6.18)$$

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT = -SdT + VdP \quad (6.19)$$

Estas formas diferenciales expresan la energía interna como  $U(S,V)$ , la entalpía como  $H(S,P)$ , la energía de Helmholtz como  $A(T,V)$ , y la energía de Gibbs como  $G(T,P)$ . Pese a que se pueden usar otras combinaciones de variables, se usan esas **variables naturales** porque las expresiones diferenciales son compactas.

¿Qué información se puede obtener de las expresiones diferenciales de las Ecuaciones (6.16) a (6.19)? Como  $U$ ,  $H$ ,  $A$  y  $G$  son funciones de estado, se pueden formular dos expresiones equivalentes diferentes tal como la escrita para  $dU$ :

$$dU = TdS - PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (6.20)$$

Para que la Ecuación (6.20) sea válida, los coeficientes de  $dS$  y  $dV$  en ambos miembros de la ecuación, deben ser iguales. Aplicando este razonamiento a las Ecuaciones (6.16) a (6.19), se obtienen las siguientes expresiones:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (6.21)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (6.22)$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (6.23)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V \quad (6.24)$$

Estas expresiones establecen como varían  $U$ ,  $H$ ,  $A$  y  $G$  con sus variables naturales. Por ejemplo, como  $T$  y  $V$  siempre tienen valores positivos, la Ecuación (6.22) establece cómo aumenta  $H$  cuando aumentan la entropía o la presión del sistema. Discutimos cómo usar estas relaciones para los cambios macroscópicos de las variables del sistema en la Sección 6.4.

Hay también una segunda forma en la que pueden usarse las Ecuaciones (6.16) a (6.19). A partir de la Sección 3.1, sabemos que debido a que  $dU$  es una diferencial exacta:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U(S,V)}{\partial V}\right)_S\right)_V$$

Aplicando la condición de que el orden de diferenciación en las segundas derivadas parciales mixtas es irrelevante para las Ecuaciones (6.16) a (6.19), obtenemos las cuatro siguientes **relaciones de Maxwell**:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad (6.25)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (6.26)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa} \quad (6.27)$$

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\beta \quad (6.28)$$

Las Ecuaciones (6.25) y (6.26) se refieren a derivadas parciales a  $S$  constante. ¿Qué condiciones se deben satisfacer en una transformación a entropía constante? Como  $dS = dq_{\text{reversible}}/T$ , una transformación a entropía constante se refiere a un proceso adiabático reversible.

Se han deducido las relaciones de Maxwell usando solamente la propiedad de que  $U$ ,  $H$ ,  $A$  y  $G$  son funciones de estado. Esas cuatro relaciones son extremadamente útiles para transformar derivadas parciales aparentemente oscuras en otras derivadas parciales que se

pueden medir directamente. Por ejemplo, esas relaciones se pueden usar para expresar  $U$ ,  $H$  y las capacidades caloríficas solamente en términos de cantidades medibles, tales como  $\kappa$ ,  $\beta$  y las variables de estado  $P$ ,  $V$  y  $T$  según se detalla en la Sección suplemento 6.15.

## 6.3 La dependencia de las energías de Gibbs y Helmholtz con $P$ , $V$ y $T$

Las funciones de estado  $A$  y  $G$  son particularmente importantes para los químicos, debido a su papel para la determinación de la dirección del cambio espontáneo en una mezcla de reacción. Por tanto, es importante saber cómo cambia  $A$  con  $T$  y  $V$ , y cómo cambia  $G$  con  $T$  y  $P$ . Como la mayor parte de las reacciones de interés para los químicos tienen lugar a presión constante, más que a volumen constante, le dedicamos más espacio a las propiedades de  $G$  que a las de  $A$ .

Comenzamos preguntándonos cómo cambia  $A$  con  $T$  y  $V$ . A partir de la Sección 6.2,

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \quad (6.29)$$

donde  $S$  y  $P$  siempre toman valores positivos. Por tanto, se puede formular el enunciado general de que la energía de Helmholtz de una sustancia pura disminuye conforme crece bien el volumen bien la temperatura.

Procedemos de forma análoga con la energía de Gibbs. A partir de la Sección 6.2, Ecuación (6.24), tenemos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Mientras que la energía de Gibbs disminuye al aumentar la temperatura, aumenta con la presión.

¿Se puede usar la Ecuación (6.24) para calcular los cambios de  $G$  con los cambios macroscópicos de las variables  $T$  y  $P$ ? Para hacer eso, cada una de las variables se considera separadamente. El cambio total de  $G$  conforme varían ambas  $T$  y  $P$ , es la suma de las contribuciones por separado. Esto ocurre debido a que  $G$  es una función de estado. Primeramente discutimos el cambio de  $G$  con  $P$ .

Para un cambio macroscópico de  $P$  a  $T$  constante, la segunda expresión de la Ecuación (6.24) se integra a  $T$  constante:

$$\int_{P^\circ}^P dG = G(T, P) - G^\circ(T, P^\circ) = \int_{P^\circ}^P V dP \quad (6.30)$$

donde hemos elegido que la presión inicial sea la presión del estado estándar,  $P^\circ = 1$  bar. Esta ecuación toma diferentes formas para líquidos y sólidos y para gases. Para líquidos y sólidos, el volumen en buena aproximación, independiente de  $P$  en un intervalo limitado de  $P$  de modo que

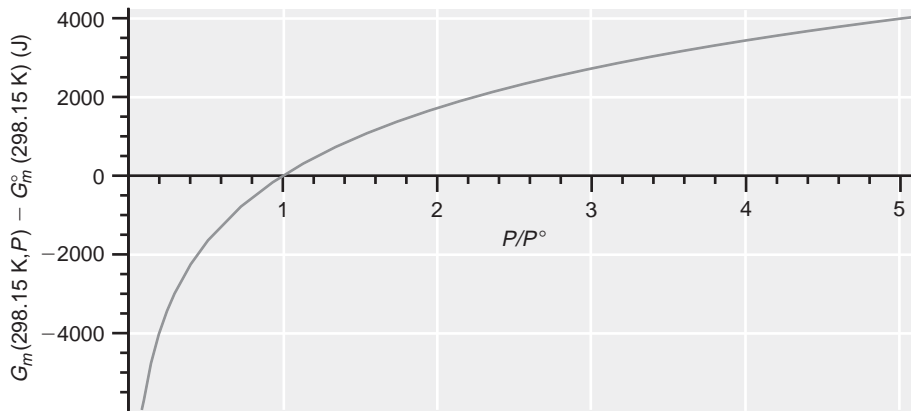
$$G(T, P) = G^\circ(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P V dP \approx G^\circ(T, P^\circ) + V(P - P^\circ) \quad (6.31)$$

En contraste, el volumen de un sistema gaseoso cambia apreciablemente con la presión. Al calcular el cambio de  $G_m$  con  $P$  a  $T$  constante, cualquier camino que conecte los mismos estados inicial y final el mismo resultado. Eligiendo el camino reversible y suponiendo el comportamiento de gas ideal,

$$G(T, P) = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P V dP = G^\circ(T) + \int_{P^\circ}^P \frac{nRT}{P'} dP' = G^\circ(T) + nRT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (6.32)$$

FIGURA 6.1

Energía molar de Gibbs de un gas ideal relativa al valor de su estado estándar en función de la presión a 298.15 K.



En la Figura 6.1 se muestra la dependencia funcional de la energía de Gibbs,  $G_m$ , con  $P$  para un gas ideal, donde  $G_m$  se aproxima a menos infinito conforme la presión tiende a cero. Esto es consecuencia de la dependencia con el volumen de  $S$ , discutida en la Sección 5.5,  $\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$  a  $T$  constante. Conforme  $P \rightarrow 0$ ,  $V \rightarrow \infty$ . Debido a que el volumen disponible para una molécula de gas se maximiza conforme  $V \rightarrow \infty$ , encontramos que  $S \rightarrow \infty$ , conforme  $P \rightarrow 0$ . Por tanto,  $G = H - TS \rightarrow -\infty$  en este límite. A continuación discutimos la convención utilizada en la asignación de valores a las energías de Gibbs molares del estado estándar.

No es, generalmente, necesario asignar valores a  $G_m^\circ$ , debido a que a partir del experimento se pueden obtener sólo diferencias de la energía de Gibbs, en lugar de valores absolutos. Sin embargo, en orden a discutir el potencial químico en la Sección 6.4, es útil introducir una convención que permita asignar valores numéricos a  $G_m^\circ$ . Con el convenio de la Sección 4.2 que establece  $H_m^\circ = 0$  para un elemento en su estado estándar y 298.15 K,

$$G_m^\circ = H_m^\circ - TS_m^\circ = -TS_m^\circ \quad (6.33)$$

para un *elemento* puro en su estado estándar a 1 bar y 298.15 K. Para obtener una expresión para  $G_m^\circ$  para un *compuesto* puro en su estado estándar, consideremos  $\Delta G^\circ$  para la reacción de formación. Recordemos que en el segundo miembro de la reacción de formación, aparece 1 mol del producto y en el primer miembro solamente aparecen elementos en sus estados estándar:

$$\Delta G_f = G_{m,\text{producto}} + \sum_i v_i G_{m,\text{reactante } i} \quad (6.34)$$

$$G_{m,\text{producto}} = \Delta G_f + \sum_{\substack{\text{sólo} \\ \text{elementos}}} v_i TS_{m,i}$$

donde los  $v_i$  son los coeficientes estequiométricos de los reactantes elementales en la reacción de formación ajustada, todos con signo negativo. Nótese que este resultado difiere del correspondiente valor de la entalpía,  $H_m^\circ = \Delta H_f^\circ$ . Los valores de  $G_m^\circ$  obtenidos de esta forma se llaman **energías de Gibbs molares convencionales**.<sup>1</sup> Este formalismo se ilustra en el Problema Ejemplo 6.3.

#### PROBLEMA EJEMPLO 6.3

Calcule la energía de Gibbs molar convencional de (a)  $\text{Ar}(g)$  y (b)  $\text{H}_2\text{O}(l)$  a 1 bar y 298.15 K.

Solución

- a. Como  $\text{Ar}(g)$  es un elemento en su estado estándar en esas condiciones,  $H_m^\circ = 0$  y  $G_m^\circ = H_m^\circ - TS_m^\circ = -TS_m^\circ = -298.15 \text{ K} \times 154.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -4.617 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

<sup>1</sup> Notemos que esta convención no es única. Algunos autores hacen  $H_m^\circ = G_m^\circ = 0$  para todos los elementos en su estado estándar a 298.15 K. Con esta convención, para un compuesto en su estado estándar  $G_m^\circ = \Delta G_f^\circ$ .

b. La reacción de formación del  $\text{H}_2\text{O}(l)$  es  $\text{H}_2(g) + 1/2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(l)$

$$G_{m,\text{producto}} = \Delta G_f(\text{producto}) + \sum_i^{\text{sólo elementos}} \nu_i TS_{m,i}$$

$$G_m(\text{H}_2\text{O}, l) = \Delta G_f(\text{H}_2\text{O}, l) - \left[ TS_m(\text{H}_2, g) + \frac{1}{2} TS_m(\text{O}_2, g) \right]$$

$$= -237.1 \text{ kJ mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times \left[ 130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} + \frac{1}{2} \times 205.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \right]$$

$$= -306.6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Estos cálculos dan  $G_m^\circ$  a 298.15 K. Para calcular la energía de Gibbs molar convencional a otra temperatura se discute a continuación la ecuación de Gibbs–Helmholtz.

Vamos a investigar la dependencia de  $G$  con  $T$ . Como veremos en la Sección siguiente, la constante de equilibrio termodinámico,  $K$ , está relacionada con  $G/T$ . Por tanto, es más útil obtener una expresión para la dependencia con la temperatura de  $G/T$ , que para la dependencia con la temperatura de  $G$ . La dependencia de  $G/T$  con la temperatura viene dada por

$$\left( \frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{G+TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2} \quad (6.35)$$

Este resultado se conoce como **ecuación de Gibbs–Helmholtz**. Como

$$\frac{d(1/T)}{dT} = -\frac{1}{T^2}$$

la ecuación de Gibbs–Helmholtz puede escribirse también en la forma

$$\left( \frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial \frac{1}{T}} \right)_P = \left( \frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T} \frac{dT}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right)_P = -\frac{H}{T^2} (-T^2) = H \quad (6.36)$$

La ecuación precedente se aplica también al cambio de  $G$  y  $H$  asociados con un proceso tal como una reacción química, en la que  $G$  pasa a ser  $\Delta G$ . Integrando la Ecuación (6.36) a  $P$  constante,

$$\int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = \int_{T_1}^{T_2} d\left(\frac{\Delta H}{T}\right) \quad (6.37)$$

$$\frac{\Delta G(T_2)}{T_2} = \frac{\Delta G(T_1)}{T_1} + \Delta H(T_1) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Se ha supuesto en la segunda ecuación que  $\Delta H$  es independiente de la  $T$  en el intervalo de temperatura de interés. Si no es este el caso, la integral debe evaluarse numéricamente, usando los valores tabulados de  $\Delta H_f^\circ$  y las expresiones de  $C_{p,m}$  para reactantes y productos.

**PROBLEMA EJEMPLO 6.4**

Los valores de  $\Delta G_f^\circ$  y  $\Delta H_f^\circ$  para el Fe(g) a 298.15 K es 370.7 kJ mol<sup>-1</sup> y 416.3 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente. Suponiendo que  $\Delta H_f^\circ$  es constante en el intervalo 250–400 K, calcule  $\Delta G_f^\circ$  para Fe(g) a 400 K.

Solución

$$\begin{aligned}\Delta G_f^\circ(T_2) &= T_2 \left[ \frac{\Delta G_f^\circ(T_1)}{T_1} + \Delta H_f^\circ(T_1) \times \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right] \\ &= 400 \text{ K} \times \left[ \frac{370.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298.15 \text{ K}} + 416.3 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \right. \\ &\quad \left. \times \left( \frac{1}{400 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) \right] \\ \Delta G_f^\circ(400 \text{ K}) &= 355.1 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

En la Sección 6.12 se llevan a cabo cálculos similares, relacionando la dependencia con la temperatura de la constante de equilibrio y la entalpía de reacción.

## 6.4 La energía de Gibbs de una mezcla de reacción

Hasta ahora hemos limitado la discusión a sistemas de composición fija. El hecho de que los reactantes se consuman y los productos se generen en las reacciones químicas requiere que se revisen las expresiones derivadas para las funciones de estado, tales como  $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $A$  y  $G$  para incluir estos cambios de composición. Centramos la siguiente discusión en  $G$ . Para una mezcla de reacción conteniendo las especies 1, 2, 3, ...,  $G$  no sólo es función de las variables  $T$  y  $P$ . Como depende del número de moles de cada especie,  $G$  se escribe en la forma  $G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots)$ . La diferencial total,  $dG$  es

$$\begin{aligned}dG &= \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_2, \dots} dn_1 \\ &\quad + \left( \frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T, P, n_1, \dots} dn_2 + \dots\end{aligned}\quad (6.38)$$

Nótese que si la concentración de todas las especies es constante, todas las  $dn_i = 0$ , y la Ecuación (6.38) se reduce a la Ecuación (6.19).

La Ecuación (6.38) se puede simplificar definiendo el **potencial químico**,  $\mu_i$ , como

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_j \uparrow n_i}\quad (6.39)$$

Es importante verificar que pese a que  $\mu_i$  se define matemáticamente en términos de un cambio infinitesimal en la cantidad  $dn_i$  de la especie  $i$ , el potencial químico  $\mu_i$  es el cambio de la energía de Gibbs por mol de sustancia  $i$  añadida a *concentración constante*. Estos dos requisitos no son contradictorios. Para mantener la concentración constante, se añade un mol de la sustancia  $i$  a un gran tanque conteniendo muchos moles de las distintas especies. En este caso, la pendiente de una representación de  $G$  versus  $n_i$  es la misma si toma la forma diferencial  $(\partial G / \partial n_i)_{P, T, n_j \neq n_i}$ , donde  $dn_i \rightarrow 0$ , o la ratio  $(\Delta G / \Delta n_i)_{P, T, n_j \neq n_i}$ , donde  $\Delta n_i$  es 1 mol. Usando la notación de la Ecuación (6.39), la Ecuación (6.38) puede escribirse como sigue:



$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2, \dots} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2, \dots} dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.40)$$

Ahora imaginemos que integramos la Ecuación (6.40) a composición constante y a  $T$  y  $P$  constantes desde un tamaño infinitesimal del sistema donde  $n_i \rightarrow 0$  y, por tanto,  $G \rightarrow 0$  hasta un tamaño macroscópico en que la energía de Gibbs tiene el valor  $G$ . Como  $T$  y  $P$  son constantes, los dos primeros términos de la Ecuación (6.40) no contribuyen a la integral. Como la composición es constante,  $\mu_i$  es constante,

$$\int_0^G dG' = \sum_i \mu_i \int_0^{n_i} dn'_i \quad (6.41)$$

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

Nótese que como  $\mu_i$  depende del número de moles de cada especie presente, es función de la concentración. Si el sistema consta de una única sustancia pura  $A$ ,  $G = n_A G_{m,A}$  debido a que  $G$  es una cantidad extensiva. Aplicando la Ecuación (6.39),

$$\mu_A = \left( \frac{\partial G}{\partial n_A} \right)_{P, T} = \left( \frac{\partial [n_A G_{m,A}]}{\partial n_A} \right)_{P, T} = G_{m,A}$$

mostrando que  $\mu_A$  es igual a la energía de Gibbs molar de  $A$  para una sustancia pura. Sin embargo, como veremos después, este enunciado no es cierto para mezclas.

¿Por qué  $\mu_i$  se llama potencial químico de la especie  $i$ ? Se puede comprender suponiendo que el potencial químico para la especie  $i$  tiene los valores  $\mu_i^I$  en la región I, y  $\mu_i^{II}$  en la región II de una mezcla dada, con  $\mu_i^I > \mu_i^{II}$ . Si se transportan  $dn_i$  moles de la especie  $i$  de la región I a la región II, a  $T$  y  $P$  constantes, el cambio en  $G$  viene dado por

$$dG = -\mu_i^I dn_i + \mu_i^{II} dn_i = (\mu_i^{II} - \mu_i^I) dn_i < 0 \quad (6.42)$$

Como  $dG < 0$ , este proceso es espontáneo. Para unas especies dadas, el transporte ocurrirá espontáneamente desde la región de alto potencial químico a la de bajo potencial químico. El flujo de material continuará hasta que el potencial químico tenga el mismo valor en todas las porciones de la mezcla. Nótese la analogía entre este proceso y el flujo de masa en un potencial gravitacional o el flujo de carga en un potencial electrostático. Por tanto, el término potencial químico es apropiado.

En esta discusión, hemos definido un criterio adicional de equilibrio en una mezcla multicomponente: en el equilibrio, el potencial químico de cada especie individual es el mismo en toda la mezcla.

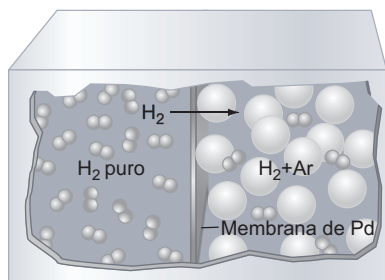


FIGURA 6.2

Un sistema aislado que consta de dos subsistemas.  $H_2$  gas puro está presente a la izquierda de la membrana de paladio que es permeable al  $H_2$ , pero no al argón. En el subsistema de la derecha de la membrana el  $H_2$  está contenido en una mezcla con Ar.

## 6.5 La energía de Gibbs de un gas en una mezcla

En esta y en la siguiente Sección, las condiciones para el equilibrio en una mezcla de gases ideales se deduce en términos de  $\mu_i$  de los constituyentes químicos. Mostraremos que las presiones parciales de todos los constituyentes de la mezcla están relacionados mediante la constante de equilibrio termodinámico,  $K_p$ . Consideremos en primer lugar el sistema simple consistente en dos volúmenes separados por una membrana semipermeable, como se muestra en la Figura 6.2. En la parte izquierda, el gas consta solamente de  $H_2$  puro. En la parte derecha, el  $H_2$  está presente como un constituyente de una mezcla. La membrana permite únicamente el paso de  $H_2$  en ambas direcciones.

Una vez que se ha alcanzado el equilibrio con respecto a la concentración de  $H_2$  en todo el sistema, la presión del hidrógeno es la misma en ambos lados de la membrana y

$$\mu_{H_2}^{\text{puro}} = \mu_{H_2}^{\text{mezcla}} \quad (6.43)$$

Recordamos de la Sección 6.3 que la energía de Gibbs molar de un gas ideal puro depende de su presión según  $G(T, P) = G^\circ(T) + nRT \ln(P/P^\circ)$ . Para una sustancia pura,  $i$ ,  $\mu_i = G_{m,i}$ . Por tanto, la Ecuación (6.43) se puede escribir en la forma

$$\mu_{H_2}^{puro}(T, P_{H_2}) = \mu_{H_2}^\circ(T) + RT \ln \frac{P_{H_2}}{P^\circ} = \mu_{H_2}^{mezcla}(T, P_{H_2}) \quad (6.44)$$

El potencial químico de un gas en una mezcla depende logarítmicamente de su presión parcial. La Ecuación (6.44) es aplicable a cualquier mezcla, no sólo a aquellas en las que hay un apropiada membrana semipermeable. Por tanto, generalizamos la discusión refiriéndonos a una componente de la mezcla como  $A$ .

La presión parcial de la especie  $A$  en la mezcla de gases,  $P_A$ , se puede expresar en términos de  $x_A$ , su fracción molar en la mezcla, y la presión total,  $P$ :

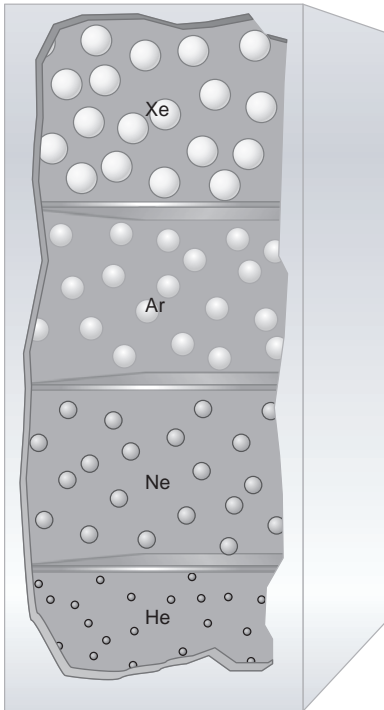
$$P_A = x_A P \quad (6.45)$$

Usando esta relación, la Ecuación (6.44) se transforma en

$$\begin{aligned} \mu_A^{mezcla}(T, P) &= \mu_A^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} + RT \ln x_A \\ &= \left( \mu_A^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \right) + RT \ln x_A \quad \text{o} \end{aligned} \quad (6.46)$$

$$\mu_A^{mezcla}(T, P) = \mu_A^{puro}(T, P) + RT \ln x_A$$

Como  $\ln x_A < 0$ , el potencial químico de un gas en una mezcla es menor que el de un gas puro si  $P$  es la misma para la sustancia pura que para la mezcla. Como la materia fluye desde la región de alto a la de bajo potencial químico, un gas puro, inicialmente separado por una barrera de una mezcla a la misma presión, fluye hacia la mezcla cuando se quita la barrera. Esto demuestra que la mezcla de gases a presión constante es un proceso espontáneo.



**FIGURA 6.3**  
Un sistema aislado que consiste en cuatro subsistemas separados que contienen He, Ne, Ar y Xe, cada uno de ellos a la presión de 1 bar. Las barreras que separan estos subsistemas se pueden quitar, dando lugar a la mezcla.

## 6.6 Cálculo de la energía de Gibbs de mezcla para gases ideales

En la Sección previa demostramos que la mezcla de gases es un proceso espontáneo. A continuación obtenemos una relación cuantitativa entre  $\Delta G_{mezcla}$  y la fracción molar de los constituyentes de la mezcla. Consideremos el sistema mostrado en la Figura 6.3. Los cuatro compartimentos contienen los gases He, Ne, Ar y Xe a la misma temperatura y presión. Los volúmenes de los cuatro compartimentos son diferentes. Para calcular  $\Delta G_{mezcla}$ , debemos comparar  $G$  para el estado inicial, mostrado en la Figura 6.3 y el estado final. Para el estado inicial, en el que tenemos cuatro sustancias puras separadas,

$$G_i = G_{He} + G_{Ne} + G_{Ar} + G_{Xe} = n_{He} G_{He}^\circ + n_{Ne} G_{Ne}^\circ + n_{Ar} G_{Ar}^\circ + n_{Xe} G_{Xe}^\circ \quad (6.47)$$

Para el estado final en el que los cuatro componentes están dispersos en la mezcla, a partir de la Ecuación (6.46),

$$\begin{aligned} G_f &= n_{He} (G_{He}^\circ + RT \ln x_{He}) + n_{Ne} (G_{Ne}^\circ + RT \ln x_{Ne}) \\ &\quad + n_{Ar} (G_{Ar}^\circ + RT \ln x_{Ar}) + n_{Xe} (G_{Xe}^\circ + RT \ln x_{Xe}) \end{aligned} \quad (6.48)$$

La energía de Gibbs de mezcla es  $G_f - G_i$  o

$$\begin{aligned} \Delta G_{mezcla} &= RT n_{He} \ln x_{He} + RT n_{Ne} \ln x_{Ne} + RT n_{Ar} \ln x_{Ar} + RT n_{Xe} \ln x_{Xe} \\ &= RT \sum_i n_i \ln x_i = nRT \sum_i x_i \ln x_i \end{aligned} \quad (6.49)$$

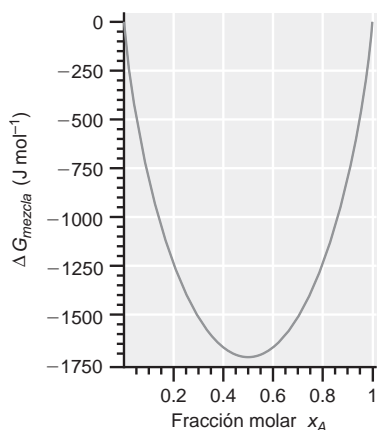


FIGURA 6.4

La energía de Gibbs de mezcla de los gases ideales A y B en función de  $x_A$ , con  $n_A + n_B = 1$  y  $T = 298.15$  K.

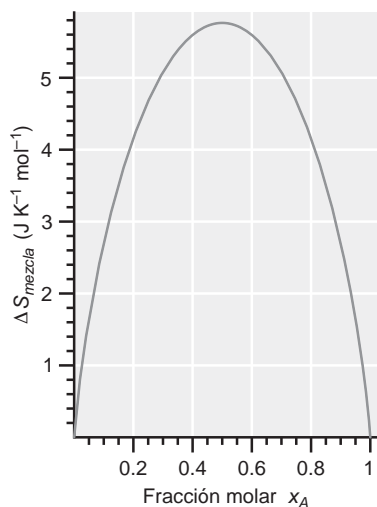


FIGURA 6.5

La entropía de mezcla de los gases ideales A y B en función de la fracción molar del componente A a 298.15 K, con  $n_A + n_B = 1$ .

Nótese que como cada término de la última expresión de la Ecuación (6.49) es negativo,  $\Delta G_{mezcla} < 0$ . Por tanto, la mezcla es un proceso espontáneo a  $T$  y  $P$  constantes.

La Ecuación (6.49) nos permite calcular el valor de  $\Delta G_{mezcla}$  para cualquier serie dada de fracciones molares  $x_i$ . Es fácil visualizar gráficamente el resultado para una mezcla binaria de las especies A y B. Para simplificar la notación, hacemos  $x_A = x$ , así que  $x_B = 1 - x$ . Entonces

$$\Delta G_{mezcla} = nRT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] \quad (6.50)$$

En la Figura 6.4 se muestra una representación de  $\Delta G_{mezcla}$  frente a  $x$  para una mezcla binaria. Nótese que  $\Delta G_{mezcla}$  es cero para  $x_A = 0$  y  $x_A = 1$  porque solamente las sustancias puras están presentes en esos límites. También,  $\Delta G_{mezcla}$  tiene un mínimo para  $x_A = 0.5$ , porque hay una disminución máxima de  $G$  que deriva de la dilución de ambos A y B, cuando A y B están presentes en cantidades iguales.

La entropía de mezcla se puede calcular a partir de la Ecuación (6.49):

$$\Delta S_{mezcla} = -\left(\frac{\partial \Delta G_{mezcla}}{\partial T}\right)_P = -nR \sum_i x_i \ln x_i \quad (6.51)$$

Como se muestra en la Figura 6.5, la entropía de mezcla es mayor para  $x_A = 0.5$ . ¿Qué hay junto al incremento de entropía? Cada uno de los dos componentes de la mezcla se expande desde su volumen inicial al mismo volumen final. Por tanto,  $\Delta S_{mezcla}$  proviene puramente de la dependencia de  $S$  con  $V$  a  $T$  constante,

$$\Delta S = R \left( n_A \ln \frac{V_f}{V_{iA}} + n_B \ln \frac{V_f}{V_{iB}} \right) = R \left( n x_A \ln \frac{1}{x_A} + n x_B \ln \frac{1}{x_B} \right) = -nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

si ambos componentes y la mezcla están a la misma presión.

#### PROBLEMA EJEMPLO 6.5

Consideremos el sistema mostrado en la Figura 6.3. Suponga que los compartimentos separados contienen 1.0 mol de He, 3.0 moles de Ne, 2.0 moles de Ar y 2.5 moles de Xe a 298.15 K. La presión en cada compartimento es 1 bar.

- Calcule  $\Delta G_{mezcla}$ .
- Calcule  $\Delta S_{mezcla}$ .

#### Solución

$$\begin{aligned} \text{a. } \Delta G_{mezcla} &= RTn_{He} \ln x_{He} + RTn_{Ne} \ln x_{Ne} + RTn_{Ar} \ln x_{Ar} + RTn_{Xe} \ln x_{Xe} \\ &= RT \sum_i n_i \ln x_i = nRT \sum_i x_i \ln x_i \\ &= 8.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &\quad \times \left( \frac{1.0}{8.5} \ln \frac{1.0}{8.5} + \frac{3.0}{8.5} \ln \frac{3.0}{8.5} + \frac{2.0}{8.5} \ln \frac{2.0}{8.5} + \frac{2.5}{8.5} \ln \frac{2.5}{8.5} \right) \\ &= -2.8 \times 10^4 \text{ J} \end{aligned}$$

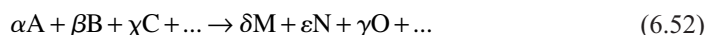
$$\begin{aligned} \text{b. } \Delta S_{mezcla} &= -nR \sum_i x_i \ln x_i \\ &= -8.5 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &\quad \times \left( \frac{1.0}{8.5} \ln \frac{1.0}{8.5} + \frac{3.0}{8.5} \ln \frac{3.0}{8.5} + \frac{2.0}{8.5} \ln \frac{2.0}{8.5} + \frac{2.5}{8.5} \ln \frac{2.5}{8.5} \right) \\ &= 93 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

¿Cuál es la fuerza directora de la mezcla de gases? Vimos en la Sección 6.1 que hay dos contribuciones a  $\Delta G$ , una contribución entálpica  $\Delta H$  y una contribución entrópica  $T\Delta S$ . Calculando  $\Delta H_{mezcla}$  a partir de  $\Delta H_{mezcla} = \Delta G_{mezcla} + T\Delta S_{mezcla}$  usando las Ecuaciones (6.50) y (6.51), se ve que para la mezcla de gases ideales,  $\Delta H_{mezcla} = 0$ . Como las moléculas de un gas ideal no interactúan, no hay cambio de entalpía asociado a la mezcla. Concluimos que la mezcla de gases ideales está dirigida enteramente por  $\Delta S_{mezcla}$  como se muestra en la Figura 6.5.

Pese a que la mezcla de gases es siempre espontánea, lo mismo no es cierto para los líquidos. Los líquidos pueden ser miscibles o inmiscibles. ¿Cómo se puede explicar esta observación? Para gases o líquidos,  $\Delta S_{mezcla} > 0$ . Por tanto, si dos líquidos son inmiscibles,  $\Delta G_{mezcla} > 0$  ya que  $\Delta H_{mezcla} > 0$  y  $\Delta H_{mezcla} > T\Delta S_{mezcla}$ . Si dos líquidos se mezclan, es favorable energéticamente que una de las especies se rodee de la otra especie. En este caso,  $\Delta H_{mezcla} < T\Delta S_{mezcla}$  y  $\Delta G_{mezcla} < 0$ .

## 6.7 Expresión del equilibrio químico para una mezcla de gases ideales en términos de $\mu_i$

Consideremos la reacción química ajustada



donde las letras griegas representan los coeficientes estequiométricos y las letras mayúsculas representan los reactantes y los productos. Escribimos una expresión abreviada para esta reacción en la forma

$$\sum_i \nu_i X_i = 0 \quad (6.53)$$

En la Ecuación (6.53), los coeficientes estequiométricos de los productos son positivos y los de los reactantes son negativos.

¿Qué determina las presiones parciales de equilibrio de los reactantes y productos? Imaginemos que la reacción procede en la dirección indicada en la Ecuación (6.52) en una cantidad infinitesimal. El cambio de la energía de Gibbs viene dado por

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (6.54)$$

En esta ecuación, los  $dn_i$  individuales no son independientes debido a que están ligados mediante la ecuación estequiométrica.

Es conveniente introducir en este punto un parámetro,  $\xi$ , llamado **extensión de la reacción**. Si la reacción avanza en  $\xi$  moles, el número de moles de cada especie  $i$  cambia de acuerdo con

$$n_i = n_i^{\text{inicial}} + \nu_i \xi \quad (6.55)$$

Diferenciando esta ecuación da lugar a  $dn_i = \nu_i d\xi$ . Insertando este resultado en la Ecuación (6.54), escribimos  $dG$  en términos de  $\xi$ . A  $T$  y  $P$  constantes,

$$dG = \left( \sum_i \nu_i \mu_i \right) d\xi = \Delta G_{\text{reacción}} d\xi \quad (6.56)$$

El avance de la reacción se puede describir en términos de la derivada parcial de  $G$  con  $\xi$ :

$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = \sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G_{\text{reacción}} \quad (6.57)$$

La dirección del cambio espontáneo es aquella en la que  $\Delta G_{\text{reacción}}$  es negativo. Esta dirección corresponde a  $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} < 0$ . Para una composición dada de la mezcla de reacción,

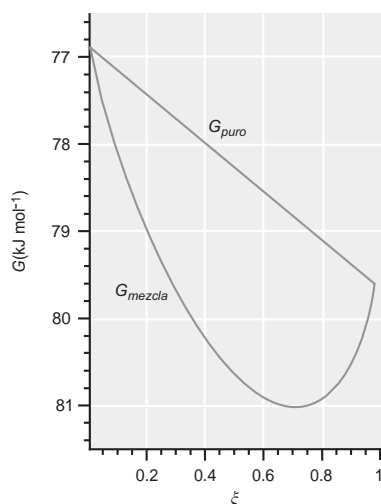


FIGURA 6.6

$G_{mezcla}$  y  $G_{puro}$  para el equilibrio  $2 \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$ . Para este sistema la posición de equilibrio correspondería a  $\xi = 1$  mol en ausencia de mezcla. La contribución de la mezcla a  $G_{mezcla}$  desplaza  $\xi_{eq}$  a valores menores de uno.

se pueden determinar las presiones parciales de los reactivos y productos, y se puede calcular  $\mu_i$ . Como  $\mu_i = \mu_i(T, P, n_A, n_B, \dots)$ ,  $\sum_i \nu_i \mu_i = \Delta G_{reacción}$  se debe evaluar a valores específicos de  $T, P, n_A, n_B, \dots$ . Se pueden sacar las siguientes conclusiones basadas en los valores de  $\Delta G_{reacción}$ :

- Si  $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} < 0$ , la reacción procede espontáneamente tal como está escrita.
- Si  $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} > 0$ , la reacción procede espontáneamente en la dirección opuesta.
- Si  $(\partial G / \partial \xi)_{T,P} = 0$ , el sistema de reacción está en equilibrio y no hay dirección de cambio espontáneo.

El valor más importante de  $\xi$  es  $\xi_{eq}$  correspondiente al equilibrio. ¿Cómo se puede encontrar este valor? Para hacer la siguiente discusión más concreta, consideremos el sistema correspondiente a la reacción  $2 \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$ , con  $(2 - 2\xi)$  mol de  $\text{NO}_2(g)$  y  $\xi$  moles de  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  presentes en un vaso a la presión constante de 1 bar y 298 K. El parámetro  $\xi$  puede, en principio, tomar todos los valores posibles entre cero y uno, correspondientes a  $\text{NO}_2(g)$  puro y a  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  puro, respectivamente. La energía de Gibbs de los reactivos sin mezclar puros y los productos,  $G_{puro}$ , está dado por

$$G_{puro} = (2 - 2\xi)G_m^\circ(\text{NO}_2, g) + \xi G_m^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, g) \quad (6.58)$$

donde  $\Delta G_m^\circ$  es la energía de Gibbs molar convencional definida por la Ecuación (6.34). Nótese que  $G_{puro}$  varía linealmente con  $\xi$ , como se muestra en la Figura 6.6. Debido a que reactivos y productos se mezclan en todo el intervalo accesible a  $\xi$ ,  $G_{puro}$  no es igual a  $G_{mezcla}$ , que está dado por

$$G_{mezcla} = G_{puro} + \Delta G_{mezcla} \quad (6.59)$$

La Ecuación (6.59) muestra que si  $\xi_{eq}$  dependiera sólo de  $G_{puro}$ ,  $\xi_{eq} = 0$  o  $\xi_{eq} = 1$ , según  $G_{puro}$  sea más bajo para los reactivos o para los productos. Para la reacción en consideración  $\Delta G_f^\circ(\text{N}_2\text{O}_4, g) < \Delta G_f^\circ(\text{NO}_2, g)$  de forma que  $\xi_{eq} = 1$  en este límite. En otras palabras, si  $\xi_{eq}$ , todas las reacciones químicas se completarían o lo harían las inversas. ¿Cómo influye la mezcla en la posición de equilibrio del sistema en reacción? El valor de  $\Delta G_{mezcla}$  se puede calcular usando la Ecuación (6.49). Mostraremos en los problemas al final del Capítulo que  $\Delta G_{mezcla}$  para este sistema tiene un máximo en  $\xi_{eq} = 0.55$ .

Si  $\xi_{eq}$  dependiera sólo de  $G_{puro}$  entonces  $\xi_{eq} = 1$ , y si sólo lo hiciera de  $\Delta G_{mezcla}$  dependería solamente de  $\xi_{eq}$ , entonces  $\xi_{eq} = 0.55$ . Sin embargo, el mínimo de  $\Delta G_{reacción}$  corresponde al mínimo de  $G_{puro} + \Delta G_{mezcla}$  y no al mínimo de los componentes individuales. Para nuestro caso específico,  $\xi_{eq} = 0.72$  a 298 K. El decrecimiento de  $G$  con la mezcla juega un papel crítico para determinar la posición de equilibrio en una reacción química en que  $\xi_{eq}$  se desplaza de 1.0 a 0.72.

Resumimos los papeles de  $G_{puro}$  y  $\Delta G_{mezcla}$  para determinar  $\xi_{eq}$ . Para reacciones en las que  $G_{puro}^{reactantes}$  y  $G_{puro}^{productos}$  son muy similares,  $\xi_{eq}$  estará determinada por  $\Delta G_{mezcla}$ . Para reacciones en las que  $G_{puro}^{reactantes}$  y  $G_{puro}^{productos}$  son muy diferentes,  $\xi_{eq}$  no estará muy influenciado por  $\Delta G_{mezcla}$  y la mezcla en equilibrio esencialmente constará de reactivos puros o productos puros.

La dirección del cambio espontáneo está determinada por  $\Delta G_{reacción}$ . ¿Cómo podemos calcular  $\Delta G_{reacción}$ ? Distinguimos entre calcular  $\Delta G_{reacción}^\circ$  para el estado estándar en el que  $P_i = P^\circ = 1$  bar e incluir la dependencia con la presión de  $\Delta G_{reacción}$ . Para calcular  $\Delta G_{reacción}^\circ$  se usan los valores tabulados de  $\Delta G_f^\circ$  para compuestos a  $P^\circ = 1$  bar y  $T = 298.15$  K como se muestra en el Problema Ejemplo 6.6. Como en la entalpía,  $\Delta G_f^\circ$  para un elemento puro en su estado estándar a la temperatura de referencia es igual a cero debido a que los reactivos y productos en la reacción de formación son idénticos. Como para  $\Delta H_{reacción}^\circ$  discutida en el Capítulo 4,

$$\Delta G_{reacción}^\circ = \sum_i \nu_i \Delta G_{f,i}^\circ \quad (6.60)$$

**PROBLEMA EJEMPLO 6.6**

Calcule  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  para la reacción  $\text{Fe}_3\text{O}_4(s) + 4\text{H}_2(g) \rightarrow 3\text{Fe}(s) + 4\text{H}_2\text{O}(l)$  a 298.15 K.

**Solución**

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} &= 3\Delta G_f^{\circ}(\text{Fe}, s) + 4\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta G_f^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) - 4\Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2, g) \\ &= 3 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1} - 4 \times 237.1 \text{ kJ mol}^{-1} + 1015.4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\quad - 4 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 67.00 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

A otras temperaturas,  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  se calcula como se muestra en el Problema Ejemplo 6.7.

**PROBLEMA EJEMPLO 6.7**

Calcule  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  para la reacción del Problema Ejemplo 6.6 a 525 K.

**Solución**

Para calcular  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  a temperatura elevada, usamos la Ecuación (6.37) suponiendo que  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  es independiente de  $T$ :

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}(T_2) &= T_2 \left[ \frac{\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}(298.15 \text{ K})}{298.15 \text{ K}} + \Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) \right] \\ \Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}(298.15 \text{ K}) &= 3\Delta H_f^{\circ}(\text{Fe}, s) + 4\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Fe}_3\text{O}_4, s) \\ &\quad - 4\Delta H_f^{\circ}(\text{H}_2, g) \\ &= 3 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1} - 4 \times 285.8 \text{ kJ mol}^{-1} + 1118.4 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &\quad - 4 \times 0 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= -24.80 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}(525 \text{ K}) &= 525 \text{ K} \times \left[ \frac{67.00 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{298.15 \text{ K}} - 24.80 \right. \\ &\quad \left. \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \left( \frac{1}{525 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) \right] \\ &= 136.8 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

En la siguiente Sección, se usa la dependencia de  $G$  con la presión para calcular  $\Delta G_{\text{reacción}}$  para valores arbitrarios de la presión.

## 6.8 Cálculo de $\Delta G_{\text{reacción}}$ e introducción de la constante de equilibrio para una mezcla de gases ideales

En esta Sección, introducimos la dependencia de  $\mu_i$  con la presión para calcular  $\Delta G_{\text{reacción}}$  en las mezclas de reacción para las que  $P_i$  es distinta de 1 bar. Consideremos la siguiente reacción que tiene lugar entre las especies de gas ideal  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$ :



Como las cuatro especies están presentes en la mezcla de reacción, la energía de Gibbs de reacción viene dada por

$$\Delta G_{reacción} = \sum_i v_i \Delta G_{f,i} = \gamma \mu_C^\circ + \gamma RT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + \delta \mu_D^\circ + \delta RT \ln \frac{P_D}{P^\circ} - \alpha \mu_A^\circ - \alpha RT \ln \frac{P_A}{P^\circ} - \beta \mu_B^\circ - \beta RT \ln \frac{P_B}{P^\circ} \quad (6.62)$$

Los términos de la ecuación previa se pueden separar en aquellos que corresponden a la condición estándar de  $P^\circ = 1$  bar y los términos remanentes:

$$\begin{aligned} \Delta G_{reacción} &= \Delta G_{reacción}^\circ + \gamma RT \ln \frac{P_C}{P^\circ} + \delta RT \ln \frac{P_D}{P^\circ} - \alpha RT \ln \frac{P_A}{P^\circ} - \beta RT \ln \frac{P_B}{P^\circ} \\ &= \Delta G_{reacción}^\circ + RT \ln \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^\gamma \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^\delta}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^\alpha \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^\beta} \end{aligned} \quad (6.63)$$

donde

$$\Delta G_{reacción}^\circ = \gamma \mu_C^\circ(T) + \delta \mu_D^\circ(T) - \alpha \mu_A^\circ(T) - \beta \mu_B^\circ(T) = \sum_i v_i \Delta G_{f,i}^\circ \quad (6.64)$$

Recordemos del Problema Ejemplo 6.6 que para calcular  $\Delta G_{reacción}^\circ$  más que los potenciales químicos se usan las energías de Gibbs estándar de formación.

La combinación de las presiones parciales de los reactantes y productos se denomina **cociente de reacción de las presiones**, abreviadamente  $Q_p$  y se define del siguiente modo:

$$Q_p = \frac{\left(\frac{P_C}{P^\circ}\right)^\gamma \left(\frac{P_D}{P^\circ}\right)^\delta}{\left(\frac{P_A}{P^\circ}\right)^\alpha \left(\frac{P_B}{P^\circ}\right)^\beta} \quad (6.65)$$

Con estas definiciones de  $\Delta G_{reacción}^\circ$  y  $Q_p$ , la Ecuación (6.62) se transforma en

$$\Delta G_{reacción} = \Delta G_{reacción}^\circ + RT \ln Q_p \quad (6.66)$$

Nótese que  $\Delta G_{reacción}$  se puede separar en dos términos, solamente uno de los cuales depende de las presiones parciales de reactantes y productos.

A continuación mostramos cómo se puede usar la Ecuación (6.66) para predecir la dirección de cambio espontáneo para unas presiones parciales dadas de los reactantes y los productos. Si las presiones parciales de los productos C y D son grandes, y las de los reactantes A y B son pequeñas comparadas con sus valores de equilibrio,  $Q_p$  será grande. Así,  $RT \ln Q_p$  será grande y positiva, y  $\Delta G_{reacción} = \Delta G_{reacción}^\circ + RT \ln Q_p > 0$ . En este caso, la reacción tal como figura escrita en la Ecuación (6.61) no es espontánea de izquierda a derecha, pero la reacción inversa sí lo es. A continuación, consideremos el extremo opuesto. Si las presiones parciales de los reactantes A y B son grandes, y la de los productos C y D son pequeñas comparadas con sus valores de equilibrio,  $Q_p$  será pequeña. En consecuencia  $RT \ln Q_p$  será grande y negativo,  $\Delta G_{reacción} = \Delta G_{reacción}^\circ + RT \ln Q_p < 0$  y la reacción será espontánea tal como está escrita y de izquierda a derecha, una porción de reactantes se combina para formar productos.

Mientras que los dos casos que hemos considerado dan lugar a cambios en las presiones parciales de reactantes y productos, el caso más interesante es el equilibrio para el que  $\Delta G_{reacción} = 0$ . En el equilibrio,  $\Delta G_{reacción}^\circ = -RT \ln Q_p$ . Denotamos esta configuración espe-

cial del sistema añadiendo el superíndice  $eq$  a cada presión parcial y renombrando  $Q_p$  como  $K_p$ . La cantidad  $K_p$  se denomina **constante de equilibrio termodinámica**:

$$0 = \Delta G_{reacción}^{\circ} + RT \ln \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^{\circ}}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^{\circ}}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^{\circ}}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^{\circ}}\right)^b} \text{ o lo que es igual, } \Delta G_{reacción}^{\circ} = -RT \ln K_p \quad (6.67)$$

o

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G_{reacción}^{\circ}}{RT}$$

Como  $\Delta G_{reacción}^{\circ}$  es función sólo de  $T$ ,  $K_p$  es también una función sólo de  $T$ . La constante de equilibrio termodinámica  $K_p$  no depende de la presión. Nótese también que  $K_p$  es un número adimensional.

#### PROBLEMA EJEMPLO 6.8

- Usando los datos de la Tabla 4.1 (véase Apéndice B, Tablas de datos), calcule  $K_p$  a 298.15 K para la reacción  $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ .
- A partir de los valores obtenidos en el apartado (a), ¿es de esperar que en el equilibrio la mezcla conste principalmente de  $\text{CO}_2(g)$  y  $\text{H}_2(g)$  o principalmente de  $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l)$ ?

#### Solución

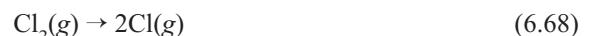
$$\begin{aligned} \text{a. } \ln K_p &= -\frac{1}{RT} \Delta G_{reacción}^{\circ} = -\frac{1}{RT} \left( \Delta G_f^{\circ}(\text{CO}_2, g) + \Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2, g) - \Delta G_f^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l) \right. \\ &\quad \left. - \Delta G_f^{\circ}(\text{CO}, g) \right) \\ &= -\frac{1}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \times \left( -394.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 0 + 237.1 \right. \\ &\quad \left. \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 137.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \right) \\ &= 8.1087 \end{aligned}$$

$$K_p = 3.32 \times 10^3$$

- Como  $K_p \gg 1$ , en el equilibrio la mezcla constará principalmente de los productos  $\text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ .

## 6.9 Cálculo de las presiones parciales de equilibrio en una mezcla de gases ideales

Como mostramos en la sección previa, las presiones parciales de los reactantes y productos en una mezcla de gases en equilibrio no se pueden elegir arbitrariamente debido a que están relacionadas mediante  $K_p$ . En esta Sección, mostramos cómo se pueden calcular las presiones parciales de equilibrio para gases ideales. En el siguiente Capítulo se discuten cálculos similares para gases reales. En el Problema Ejemplo 6.9, consideramos la disociación del cloro:



Es útil disponer el cálculo en forma tabular, como se muestra a continuación.



**PROBLEMA EJEMPLO 6.9**

En este ejemplo,  $n_0$  moles de cloro gas se sitúan en el vaso de reacción, cuya temperatura se puede variar en un amplio rango, de forma que el cloro molecular se puede disociar parcialmente en cloro atómico.

- Deduzca una expresión para  $K_p$  en términos de  $n_0$ ,  $\xi$  y  $P$ .
- Defina el grado de disociación como  $\alpha = \xi_{eq}/n_0$ , donde  $2\xi_{eq}$  es el número de moles de  $\text{Cl}(g)$  presentes en el equilibrio y  $n_0$  representa el número de moles de  $\text{Cl}_2(g)$  que estarían presentes en el sistema si no hubiera disociación. Deduzca una expresión para  $\alpha$  en función de  $K_p$  y  $P$ .

**Solución**

- Confeccionemos la siguiente tabla:

	$\text{Cl}_2(g) \rightarrow$	$2\text{Cl}(g)$
Número inicial de moles	$n_0$	$0$
Moles presentes en el equilibrio	$n_0 - \xi_{eq}$	$2\xi_{eq}$
Fracción molar presente en el equilibrio, $x_i$	$\frac{n_0 - \xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}$	$\frac{2\xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}$
Presión parcial en el equilibrio, $P_i = x_i P$	$\left(\frac{n_0 - \xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}\right) P$	$\left(\frac{2\xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}\right) P$

Precisamos expresar  $K_p$  en términos de  $n_0$ ,  $\xi_{eq}$  y  $P$ :

$$K_p(T) = \frac{\left(\frac{P_{\text{Cl}}^{eq}}{P^\circ}\right)^2}{\left(\frac{P_{\text{Cl}_2}^{eq}}{P^\circ}\right)} = \frac{\left[\left(\frac{2\xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}\right) \frac{P}{P^\circ}\right]^2}{\left(\frac{n_0 - \xi_{eq}}{n_0 + \xi_{eq}}\right) \frac{P}{P^\circ}} = \frac{4\xi_{eq}^2}{(n_0 + \xi_{eq})(n_0 - \xi_{eq})} \frac{P}{P^\circ} = \frac{4\xi_{eq}^2}{(n_0)^2 - \xi_{eq}^2} \frac{P}{P^\circ}$$

Esta expresión se convierte en esta otra en términos de  $\alpha$ :

$$\text{b. } K_p(T) = \frac{4\xi_{eq}^2}{(n_0)^2 - \xi_{eq}^2} \frac{P}{P^\circ} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \frac{P}{P^\circ}$$

$$\left(K_p(T) + 4 \frac{P}{P^\circ}\right) \alpha^2 = K_p(T)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p(T)}{K_p(T) + 4 \frac{P}{P^\circ}}}$$

Como  $K_p(T)$  depende fuertemente de la temperatura,  $\alpha$  será también función de la temperatura. Nótese que  $\alpha$  depende de ambas,  $K_p$  y  $P$ .

Nótese que si consideramos que  $K_p(T)$  es independiente de  $P$ , entonces  $\alpha$  calculado en el Problema Ejemplo 6.9 depende de  $P$ . En el caso particular considerado,  $\alpha$  decrece conforme  $P$  aumenta, para  $T$  constante. Como mostraremos en la Sección 6.12,  $\alpha$  depende de  $P$  si  $\Delta v \neq 0$  para una reacción.

## 6.10 La variación de $K_p$ con la temperatura

Como mostramos en el Problema Ejemplo 6.9, el grado de disociación del  $\text{Cl}_2$  depende de la temperatura. Basados en nuestra intuición química, esperamos que el grado de disociación sea alto a elevadas temperaturas y bajo a temperatura ambiente. Para que sea cierto,

$K_p(T)$  debe aumentar con la temperatura en esta reacción. ¿Cómo podemos comprender la dependencia con la temperatura de esta reacción y de las reacciones en general?

Partiendo de la Ecuación (6.67), escribimos

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{d(\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}/RT)}{dT} = - \frac{1}{R} \frac{d(\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}/T)}{dT} \quad (6.69)$$

Usando la ecuación de Gibbs–Helmholtz [Ecuación (6.35)], la ecuación precedente se reduce a

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = - \frac{1}{R} \frac{d(\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}/T)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}}{RT^2} \quad (6.70)$$

Como los valores tabulados de  $\Delta G_f^{\circ}$  están disponibles a 298.15 K, podemos calcular  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  y  $K_p$  a esta temperatura;  $K_p$  se puede calcular a la temperatura  $T_f$  integrando la Ecuación (6.70) entre los límites apropiados:

$$\int_{K_p(298.15\text{K})}^{K_p(T_f)} d \ln K_p = \frac{1}{R} \int_{298.15\text{K}}^{T_f} \frac{\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}}{T^2} dT \quad (6.71)$$

Si la temperatura  $T_f$  no es muy diferente de 298.15 K, se puede suponer que  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  es constante en el intervalo de temperatura. Esta suposición es menor de lo que pudiera parecer a primera vista. Pese a que  $H$  es fuertemente dependiente de la temperatura, la dependencia de  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  con la temperatura está gobernada por la diferencia de las capacidades caloríficas  $\Delta C_p$  entre reactivos y productos (véase Sección 3.4). Si las capacidades caloríficas de reactivos y productos son casi las mismas,  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  es casi independiente de la temperatura. Con la suposición de que  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  es independiente de la temperatura, la Ecuación (6.71) viene a ser

$$\ln K_p(T_f) = \ln K_p(298.15\text{ K}) - \frac{\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{298.15\text{ K}} \right) \quad (6.72)$$

#### PROBLEMA EJEMPLO 6.10

Usando el resultado del Problema Ejemplo 6.9 y las tablas de datos, consideramos la reacción de disociación  $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$ .

- Calcule  $K_p$  a 800, 1500 y 2000 K para  $P = 0.010$  bar.
- Calcule el grado de disociación,  $\alpha$ , a 800, 1500 y 2000 K.

#### Solución

$$\begin{aligned} \text{a. } \Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} &= 2\Delta G_f^{\circ}(\text{Cl}, \text{g}) - \Delta G_f^{\circ}(\text{Cl}_2, \text{g}) = 2 \times 105.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 0 \\ &= 211.4 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} &= 2\Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}, \text{g}) - \Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}_2, \text{g}) = 2 \times 121.3 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 0 \\ &= 242.6 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln K_p(T_f) &= - \frac{\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}}{RT} - \frac{\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{298.15\text{ K}} \right) \\ &= - \frac{211.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} - \frac{242.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \\ &\quad \times \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln K_p(800 \text{ K}) &= -\frac{210.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} - \frac{242.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \\ &\times \left( \frac{1}{800 \text{ K}} - \frac{1}{298.15 \text{ K}} \right) = -23.898 \end{aligned}$$

$$K_p(300 \text{ K}) = 4.18 \times 10^{-11}$$

Los valores de  $K_p$  a 1500 y 2000 K son  $1.03 \times 10^{-3}$  y 0.134, respectivamente.

b. El valor de  $\alpha$  a 2000 K viene dado por

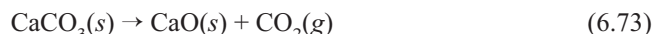
$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p(T)}{K_p(T) + 4 \frac{P}{P^\circ}}} = \sqrt{\frac{0.134}{0.134 + 4 \times 0.01}} = 0.878$$

Los valores de  $\alpha$  a 1500 y 800 K son 0.159 y  $3.23 \times 10^{-5}$ , respectivamente.

El grado de disociación del  $\text{Cl}_2$  aumenta con la temperatura según se muestra en el Problema Ejemplo 6.10. Éste siempre es el caso para una reacción endotérmica ( $\Delta H_{\text{reacción}} > 0$ ), como se probará en la Sección 6.13 cuando se discuta el principio de Le Chatelier.

## 6.11 Equilibrio implicando gases ideales y fases sólidas o líquidas

En las secciones precedentes, discutimos el equilibrio químico en un sistema homogéneo de gases ideales. Sin embargo, muchas reacciones químicas implican una fase gas en equilibrio con una fase sólida o líquida. Un ejemplo es la descomposición térmica del  $\text{CaCO}_3(s)$ :



En este caso, un gas puro en equilibrio con dos fases sólidas. En el equilibrio,

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \sum_i n_i \mu_i = 0 \quad (6.74)$$

$$0 = \mu_{\text{eq}}(\text{CaO}, s, P) + \mu_{\text{eq}}(\text{CO}_2, g, P) - \mu_{\text{eq}}(\text{CaCO}_3, s, P)$$

Como la presión de equilibrio es  $P \neq P^\circ$ , se debe tomar en cuenta la dependencia de la presión de cada especie. De la Sección 6.4, sabemos que la dependencia de  $G$  con la presión para un sólido o un líquido es muy pequeña:

$$\mu_{\text{eq}}(\text{CaO}, s, P) \approx \mu^\circ(\text{CaO}, s) \quad \text{y} \quad \mu_{\text{eq}}(\text{CaCO}_3, s, P) \approx \mu^\circ(\text{CaCO}_3, s) \quad (6.75)$$

Verificaremos la validez de la Ecuación (6.75) en los problemas del final del Capítulo. Usando la dependencia de  $\mu$  con  $P$  para un gas ideal, la Ecuación (6.74) viene a ser

$$0 = \mu^\circ(\text{CaO}, s) + \mu^\circ(\text{CO}_2, g) - \mu^\circ(\text{CaCO}_3, s) + RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \quad \text{o} \quad (6.76)$$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^\circ = \mu^\circ(\text{CaO}, s) + \mu^\circ(\text{CO}_2, g) - \mu^\circ(\text{CaCO}_3, s) = -RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ}$$

Reescribiendo esta ecuación en términos de  $K_p$ , obtenemos

$$\ln K_p = \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} = -\frac{\Delta G_{\text{reacción}}^\circ}{RT} \quad (6.77)$$

**PROBLEMA EJEMPLO 6.11**

Usando la discusión precedente y los valores tabulados de  $\Delta G_f^\circ$  del Apéndice B, calcule la presión de equilibrio del  $\text{CO}_2(\text{g})$  en una mezcla de  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  y  $\text{CaO}(\text{s})$  a 1500, 2000 y 2500 K.

**Solución**

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{reacción}}^\circ &= \Delta G_f^\circ(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}) \\ &= -603.3 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} - 394.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} + 1081.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \\ &= 83.7 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \ln K_p(1500\text{K}) &= \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} = -\frac{\Delta G_{\text{reacción}}^\circ}{RT} = -\frac{83.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 1500 \text{ K}} = -6.71157 \\ P_{\text{CO}_2} &= e^{-\Delta G_{\text{reacción}}^\circ/RT} = 1.22 \times 10^{-3} \text{ bar} \\ &= 6.51 \times 10^{-3} \text{ bar y } 1.78 \times 10^{-2} \text{ bar a } 2000 \text{ y } 2500 \text{ K, respectivamente.}\end{aligned}$$

Si la reacción implica solamente líquidos o sólidos, la dependencia del potencial químico con la presión es generalmente pequeña y se puede despreciar. Sin embargo, no se puede despreciar si  $P \gg 1$  bar como se muestra en el Problema Ejemplo 6.12.

**PROBLEMA EJEMPLO 6.12**

A 298.15 K,  $\Delta G_f^\circ(\text{C, grafito}) = 0$ , y  $\Delta G_f^\circ(\text{C, diamante}) = 2.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Por tanto, el grafito es la fase sólida más estable a esta temperatura y  $P = P^\circ = 1$  bar. Dado que las densidades del grafito y el diamante son 2.25 y 3.52 kg/L, respectivamente, ¿a qué presión estarán en equilibrio el grafito y el diamante a 298.15 K?

**Solución**

En el equilibrio  $\Delta G = G(\text{C, grafito}) - G(\text{C, diamante}) = 0$ . Usando la dependencia de  $G$  con la presión,  $(\partial G_m / \partial P)_T = V_m$  establecemos la condición de equilibrio:

$$\Delta G = \Delta G_f^\circ(\text{C, grafito}) - \Delta G_f^\circ(\text{C, diamante}) + (V_m^{\text{grafito}} - V_m^{\text{diamante}})(\Delta P) = 0$$

$$0 = 0 - 2900 \text{ J} + (V_m^{\text{grafito}} - V_m^{\text{diamante}})(P - 1 \text{ bar})$$

$$P = 1 \text{ bar} + \frac{2900 \text{ J}}{M_C \left( \frac{1}{\rho_{\text{grafito}}} - \frac{1}{\rho_{\text{diamante}}} \right)}$$

$$= 1 \text{ bar} + \frac{2900 \text{ J}}{12.00 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1} \times \left( \frac{1}{2.25 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}} - \frac{1}{3.52 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}} \right)}$$

$$= 10^5 \text{ Pa} + 1.51 \times 10^9 \text{ Pa} = 1.51 \times 10^4 \text{ bar}$$

Afortunadamente para todos aquellos con anillos de diamantes, pese a que éste es inestable con respecto al grafito a 1 bar y 298 K, la velocidad de conversión es despreciable.

## 6.12 Expresión de la constante de equilibrio en términos de la fracción molar o molaridad

Los químicos encuentran a menudo útil expresar la concentración de reactantes y productos en unidades distintas a las presiones parciales. Dos ejemplos de unidades que consideraremos en esta Sección son la fracción molar y la molaridad. Nótese, sin embargo, que esta

discusión está todavía limitada todavía a mezclas de gases ideales. La extensión del equilibrio químico para incluir especies neutras e iónicas en disoluciones acuosas se efectuará en el Capítulo 10, después de haber introducido el concepto de actividad.

Primeramente expresamos la constante de equilibrio en términos de fracciones molares. La fracción molar,  $x_i$ , y la presión parcial,  $P_i$ , están relacionadas por  $P_i = x_i P$ . Por tanto,

$$\begin{aligned}
 K_p &= \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^\circ}\right)^b} = \frac{\left(\frac{x_C^{eq} P}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{x_D^{eq} P}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{x_A^{eq} P}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{x_B^{eq} P}{P^\circ}\right)^b} = \frac{(x_C^{eq})^c (x_D^{eq})^d}{(x_A^{eq})^a (x_B^{eq})^b} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{d+c-a-b} \\
 &= K_x \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{\Delta v} \\
 K_x &= K_p \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^{-\Delta v}
 \end{aligned} \tag{6.78}$$

Nótese que al igual que  $K_p$ ,  $K_x$  es un número adimensional.

Como la molaridad,  $c_i$ , está definida como  $c_i = n_i/V = P_i/RT$ , podemos escribir  $P_i/P^\circ = (RT/P^\circ)c_i$ . Para trabajar con cantidades adimensionales, introducimos la ratio  $c_i/c^\circ$  que está relacionada con  $P_i/P^\circ$  mediante la expresión

$$\frac{P_i}{P^\circ} = \frac{c^\circ RT}{P^\circ} \frac{c_i}{c^\circ} \tag{6.79}$$

Usando esta notación, podemos expresar  $K_c$  en términos de  $K_p$ :

$$\begin{aligned}
 K_p &= \frac{\left(\frac{P_C^{eq}}{P^\circ}\right)^c \left(\frac{P_D^{eq}}{P^\circ}\right)^d}{\left(\frac{P_A^{eq}}{P^\circ}\right)^a \left(\frac{P_B^{eq}}{P^\circ}\right)^b} = \frac{\left(\frac{c_C^{eq}}{c^\circ}\right)^c \left(\frac{c_D^{eq}}{c^\circ}\right)^d}{\left(\frac{c_A^{eq}}{c^\circ}\right)^a \left(\frac{c_B^{eq}}{c^\circ}\right)^b} \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{d+c-a-b} = K_c \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{\Delta v} \\
 K_c &= K_p \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ}\right)^{-\Delta v}
 \end{aligned} \tag{6.80}$$

Recordemos que  $\Delta v$  es la diferencia entre los coeficientes estequiométricos de los productos y los reactantes. Las Ecuaciones (6.78) y (6.80) muestran que  $K_x$  y  $K_c$  difieren, en general, de  $K_p$ . Solamente son iguales en el caso especial en que  $\Delta v = 0$ .

## 6.13 La dependencia de $\xi_{eq}$ con $T$ y $P$

Supongamos que tenemos una mezcla de gases reactivos en equilibrio. ¿Se desplaza el equilibrio hacia los reactantes o productos cuando  $T$  o  $P$  cambian? Para responder a esta cuestión consideremos primeramente la dependencia de  $K_p$  con  $T$ ,

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_{reacción}^\circ}{RT^2} \tag{6.81}$$

Nótese que  $K_p$  cambiará de forma diferente en una reacción exotérmica que en una reacción endotérmica. Para una reacción exotérmica,  $d \ln K_p/dT < 0$  y  $\xi_{eq}$  se desplazará hacia los reactantes conforme  $T$  aumente. Para una reacción endotérmica,  $d \ln K_p/dT > 0$  y  $\xi_{eq}$  se desplazará hacia los productos conforme  $T$  aumente.

La dependencia de  $\xi_{eq}$  con la presión se puede averiguar a partir de la relación entre  $K_p$  y  $K_x$ :

$$K_x = K_p \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{-\Delta v} \quad (6.82)$$

Como  $K_p$  es independiente de la presión, la dependencia de la presión de  $K_x$  deriva, únicamente, de  $(P/P^\circ)^{-\Delta v}$ . Si el número de moles de productos gaseosos crece conforme procede la reacción,  $K_x$  decrece conforme  $P$  aumenta y  $\xi_{eq}$  se desplaza hacia los reactantes. Si el número de moles de productos gaseosos decrece conforme la reacción procede,  $K_x$  aumenta conforme  $P$  crece, y  $\xi_{eq}$  se desplaza hacia los productos. Si  $\Delta v = 0$ ,  $\xi_{eq}$  es independiente de la presión.

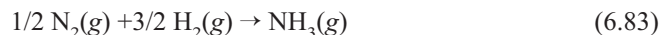
Un cambio combinado de  $T$  y  $P$  da lugar a una superposición de los efectos que hemos discutido. De acuerdo con el químico francés Le Chatelier, una reacción química en equilibrio responde a un estrés exterior, tal como un cambio de  $T$  o  $P$ , contrarrestando el estrés. Consideremos la reacción  $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$  discutida en los Problemas Ejemplo 6.9 y 6.10 para la que  $\Delta H_{reacción} > 0$ . Aquí,  $\xi_{eq}$  responde a un aumento de  $T$  de tal forma que el sistema toma calor; en otras palabras, se disocia más  $\text{Cl}_2(\text{g})$ . Esto contrarresta el estrés impuesto sobre el sistema por el aumento de  $T$ . Similarmente,  $\xi_{eq}$  responde a un aumento de  $P$  de tal forma que el volumen del sistema disminuye. Específicamente,  $\xi_{eq}$  cambia en la dirección en que  $\Delta v < 0$ , y para la reacción en consideración,  $\text{Cl}(\text{g})$  se convierte en  $\text{Cl}_2(\text{g})$ . Este desplazamiento de la posición de equilibrio contrarresta los estrés efectuados por un crecimiento de  $P$ .

#### SUPLEMENTO

### 6.14 Un caso a estudio: la síntesis del amoníaco

En esta sección, discutimos una reacción específica y mostramos la potencia y las limitaciones de la Termodinámica para desarrollar una estrategia que maximice la velocidad de la reacción deseada. La síntesis del amoníaco es el primer paso en la producción de fertilizantes para la agricultura. El proceso comercial que se usa hoy es, esencialmente, el mismo que el inventado por los químicos alemanes Robert Bosch y Fritz Haber en 1908. En términos de su impacto sobre la vida humana, la síntesis de Haber-Bosch puede ser el proceso químico más importante jamás inventado, al haber posibilitado el aumento de la producción de alimentos gracias al uso de fertilizantes basados en el  $\text{NH}_3$  lo que ha permitido que tuviera lugar un gran crecimiento de la población de la Tierra durante el siglo xx. En 2000, se produjeron más de 2 millones de toneladas de amoníaco por semana, usando el proceso de Haber-Bosch y más de 98% del nitrógeno incorporado al suelo como fertilizante en la agricultura mundial, se genera usando el proceso de Haber-Bosch.

¿Qué información útil se puede obtener sobre la reacción de síntesis del amoníaco a partir de Termodinámica? La reacción total es



Como los reactantes son elementos puros en sus estados estándar a 298.15 K como a temperaturas elevadas,

$$\Delta H_{reacción}^\circ = \Delta H_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -45.9 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } 298.15 \text{ K} \quad (6.84)$$

$$\Delta G_{reacción}^\circ = \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{g}) = -16.5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1} \text{ a } 298.15 \text{ K} \quad (6.85)$$

Suponiendo el comportamiento de gas ideal, la constante de equilibrio  $K_p$  viene dada por

$$K_p = \frac{\left( \frac{P_{\text{NH}_3}}{P^\circ} \right)}{\left( \frac{P_{\text{N}_2}}{P^\circ} \right)^{1/2} \left( \frac{P_{\text{H}_2}}{P^\circ} \right)^{3/2}} = \frac{(x_{\text{NH}_3})}{(x_{\text{N}_2})^{1/2} (x_{\text{H}_2})^{3/2}} \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^{-1} \quad (6.86)$$

Revisaremos este equilibrio incluyendo las desviaciones del comportamiento ideal en el Capítulo 7. Como el objetivo es maximizar  $x_{NH_3}$ , se escribe la Ecuación (6.86) en la forma

$$x_{NH_3} = (x_{N_2})^{\frac{1}{2}} (x_{H_2})^{\frac{3}{2}} \left( \frac{P}{P^\circ} \right) K_P \quad (6.87)$$

¿Qué condiciones de temperatura y presión son más apropiadas para maximizar el rendimiento de la formación de amoníaco? Como

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H_{reacción}^\circ}{RT^2} < 0 \quad (6.88)$$

$K_P$  y, por tanto,  $x_{NH_3}$  decrece conforme  $T$  crece. Como  $\Delta v = -1$ ,  $x_{NH_3}$  crece con  $P$ . La conclusión es que las mejores condiciones para llevar a cabo la reacción son alta  $P$  y baja  $T$ . De hecho, la producción industrial se lleva a cabo a  $P > 100$  atm y  $T \sim 700$  K.

Nuestra discusión se ha focalizado en la situación una vez alcanzado el equilibrio porque éste es el tópico que estudia la Termodinámica. Sin embargo, hemos de resaltar que muchos procesos sintéticos se llevan a cabo, deliberadamente, lejos del equilibrio para generar selectivamente un producto deseado. Por ejemplo, óxido de eteno, que se produce por la oxidación parcial del eteno, que es un importante producto químico usado en la fabricación de anticongelantes, surfactantes y fungicidas. Pese a que la oxidación completa del eteno a  $CO_2$  y  $H_2O$  tiene un valor más negativo de  $\Delta G_{reacción}^\circ$  que la oxidación parcial, es un proceso indeseable porque no produce productos útiles.

Estas predicciones proporcionan información acerca del estado de equilibrio del sistema, pero falta un componente importante. ¿Cuánto tiempo se tardará en alcanzar el equilibrio? Desgraciadamente, la Termodinámica no nos da información sobre la velocidad a la que se alcanza el equilibrio. Consideremos el siguiente ejemplo. Usando los valores de  $\Delta G_f^\circ$  a partir de las tablas de datos, se obtiene que tanto la oxidación del potasio como la del carbón (esencialmente carbono) son procesos espontáneos. Por esta razón, el potasio se tiene que almacenar en un medio libre de oxígeno. Sin embargo, el carbón es estable al aire en la escala de tiempo de la vida humana. La Termodinámica nos dice que ambos procesos son espontáneos a 298.15 K, pero la experiencia nos muestra que solamente uno de ellos procede a una velocidad mensurable. Sin embargo, calentando el carbón a elevadas temperaturas la reacción de oxidación llega ser rápida. Este resultado implica que hay una **barrera de activación** energética que puede superarse con ayuda de energía térmica. Como veremos, lo mismo es cierto para la reacción de síntesis del amoníaco. Pese a que las Ecuaciones (6.87) y (6.88) predicen que  $x_{NH_3}$  se maximiza conforme  $T$  se aproxima a 0 K, la velocidad de reacción es despreciable salvo que  $T > 500$  K.

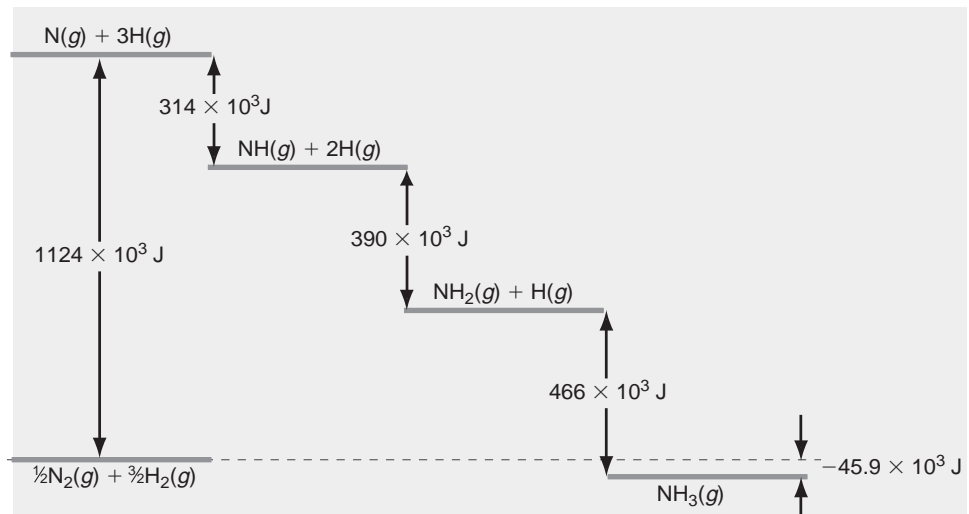
Hasta ahora, hemos considerado solamente la reacción usando funciones de estado. Sin embargo, una reacción química consiste en un número de etapas individuales llamadas **mecanismo de reacción**. ¿Cómo procede la reacción de síntesis del amoníaco? Una posibilidad es la secuencia de reacciones en fase gaseosa:



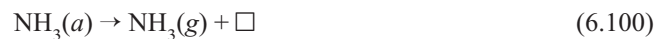
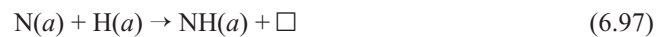
En cada una de las reacciones de recombinación otras especies que no están implicadas en la reacción pueden facilitar la transferencia de energía. Los cambios de entalpía asociados con cada una de las etapas individuales se conocen y se indican en la Figura 6.7. Este diagrama es útil porque da mucha más información que el único valor de  $\Delta H_{reacción}^\circ$ . Pese a que el proceso global es ligeramente exotérmico, la etapa inicial, que es la disociación de  $N_2(g)$  y  $H_2(g)$ , es altamente endotérmica. El calentamiento de una mezcla de  $N_2(g)$  e  $H_2(g)$  a temperaturas suficientemente elevadas como para disociar una fracción importante del  $N_2(g)$  requeriría una temperatura tan alta que todo el  $NH_3(g)$  formado se disociaría en los reactantes. Esto se puede demostrar con cálculos como los realizados en el Problema Ejemplo 6.10. La conclusión es que la reacción en fase gas entre  $N_2(g)$  e  $H_2(g)$  no es una ruta práctica para la síntesis del amoníaco.

FIGURA 6.7

Diagrama de entalpía para el mecanismo de reacción de las Ecuaciones (6.89) a (6.93). Las etapas sucesivas de la reacción proceden de izquierda a derecha en el diagrama.



La vía para soslayar esta dificultad es encontrar otra secuencia de reacción para la que los cambios de entalpía de las etapas individuales no sean prohibitivamente grandes. Para la reacción de síntesis del amoníaco, tal ruta es una reacción catalítica heterogénea, usando hierro como catalizador. El mecanismo para este camino entre reactivos y productos es



El símbolo  $\square$  denota un conjunto de átomos de Fe vecinos, también llamados sitios superficiales, que son capaces de formar un enlace químico con las entidades indicadas. La designación (a) indica que las especies químicas se adsorben (enlazadas químicamente) a un sitio superficial.

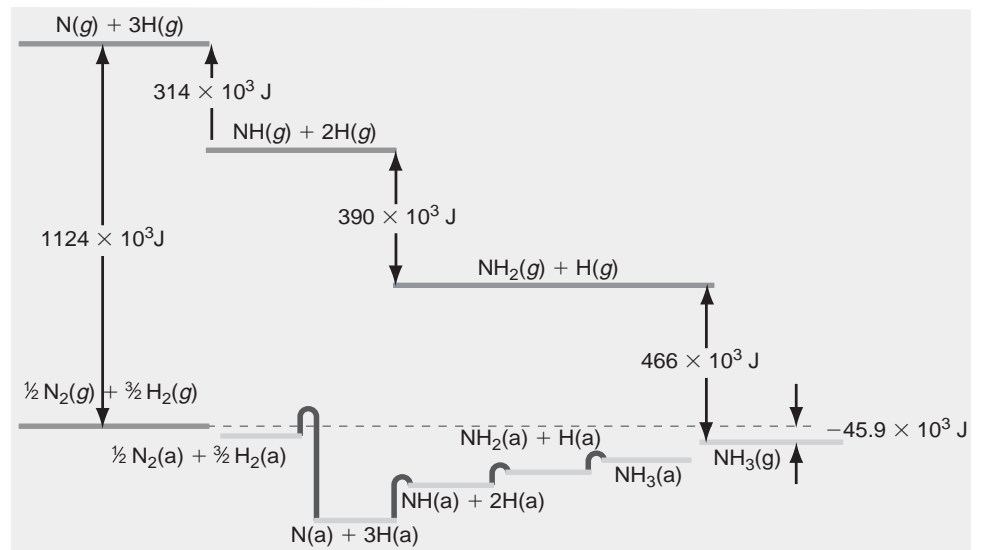
El cambio de entalpía para la reacción global  $\text{N}_2(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$  es el mismo que para los mecanismos de las Ecuaciones (6.89) a (6.93) y (6.94) a (6.100) debido a que  $H$  es una función de estado. Ésta es una característica de una reacción catalítica. Un catalizador puede afectar la velocidad de las reacciones directa e inversa pero no la posición del equilibrio. Por tanto, el catalizador influye en la velocidad con la que se alcanza  $\xi_{eq}$ , pero no afecta al valor de  $\xi_{eq}$ . El diagrama de entalpía de la Figura 6.8 muestra que las entalpías de las etapas individuales en la reacción en fase gas y en la reacción catalizada son muy diferentes. Esos cambios de entalpía se han determinado experimentalmente, pero generalmente no se incluyen en las tablas termodinámicas.

En el mecanismo catalítico, la entalpía para la disociación de las moléculas de  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$  se reduce mucho respecto a la fase gas por la estabilización de los átomos a través de sus enlaces con los sitios superficiales. Sin embargo, permanece una pequeña barrera de activación para la disociación del  $\text{N}_2$  adsorbido. Esta barrera es la etapa limitante de la velocidad de la reacción global. Como resultado de la barrera, sólo una de cada millón de moléculas de  $\text{N}_2$  en fase gas incidentes sobre la superficie catalítica por unidad de tiempo se disocian y convierten en amoníaco. No es corriente una probabilidad de reacción tan pequeña en los procesos industriales basados en reacciones catalíticas heterogéneas. En los reactores industriales, ocurren del orden de  $\sim 10^7$  colisiones de los reactivos con el catalizador en el tiempo de residencia en el reactor. Por tanto, se pueden llevar a cabo con un elevado rendimiento las reacciones con probabilidad de reacción por colisión de  $10^{-6}$ .



FIGURA 6.8

Diagrama de entalpía que compara las reacciones homogénea en fase gas y la catalítica heterogénea para la síntesis del amoníaco. Se muestran las barreras de activación de las etapas individuales en la superficie de reacción. Las etapas sucesivas de la reacción proceden de izquierda a derecha en el diagrama.



¿Cómo se eligió el Fe como catalizador para la síntesis del amoníaco? Incluso hoy, los catalizadores se optimizan usando la aproximación de prueba y error. Haber y Bosch probaron cientos de materiales catalizadores y desde entonces se han ensayado más de 2500 sustancias. Sobre la base de este barrido extensivo, se concluyó que un catalizador con éxito debe satisfacer dos requisitos diferentes: debe enlazarse al  $N_2$  suficientemente fuerte para que la molécula se pueda disociar en átomos de N. Sin embargo, no debe enlazarse a los átomos de N demasiado fuertemente. Si éste fuera el caso, los átomos de N no podrían reaccionar con los átomos de H para producir  $NH_3$  en fase gas. Como sabemos por Haber y Bosch, osmio y rutenio son mejores catalizadores que el hierro para la síntesis de  $NH_3$ , pero esos elementos son demasiado caros para la producción comercial. ¿Por qué esos catalizadores son mejores que el Fe? Los cálculos mecanocuánticos de Jacobsen *et al.* [*J. American Chemical Society* 123 (2001), 8404–8405] fueron capaces de explicar la “representación de volcán” de la actividad frente a la energía de enlace del  $N_2$  mostrados en la Figura 6.9.

Jacobsen *et al.*, concluyeron que el molibdeno es un pobre catalizador porque el N se enlaza demasiado fuertemente, mientras que el  $N_2$  se enlaza demasiado débilmente. El níquel es un catalizador pobre por la razón contraria; el N se enlaza demasiado débilmente y el  $N_2$  se enlaza demasiado fuertemente. El osmio y el rutenio son los mejores catalizadores

FIGURA 6.9

La frecuencia de ciclo calculada (TOF) para la producción de  $NH_3$  (moléculas de  $NH_3$  por sitio de la superficie por segundo) en función de las energías de enlace calculadas del  $N_2$  con la superficie relativas a la del rutenio. Las condiciones de reacción son 400°C, 50 bar de presión total, y composición del gas  $H_2:N_2 = 3:1$  conteniendo 5%  $NH_3$ . [Adaptado con permiso de *Journal of American Chemical Society* y Dieter Kolb. Copyright 2001.]

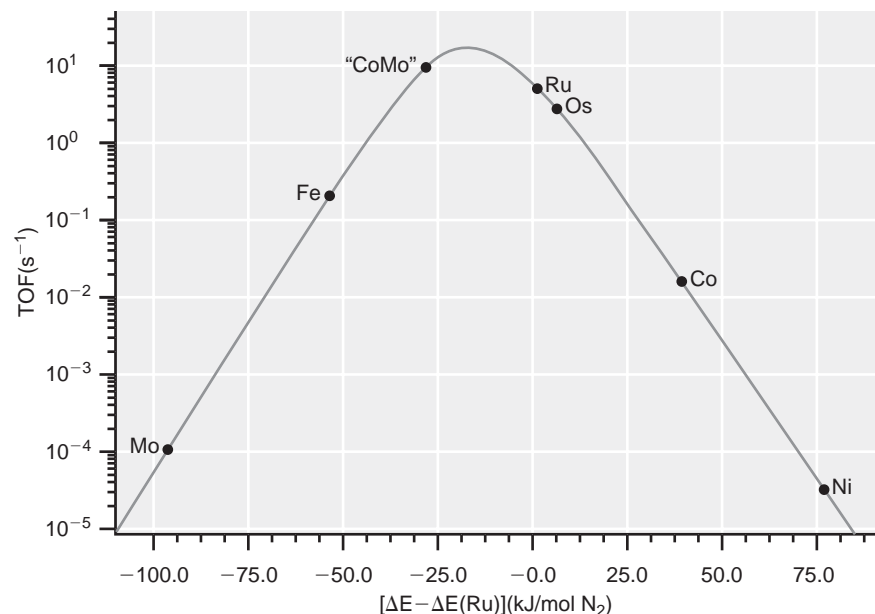
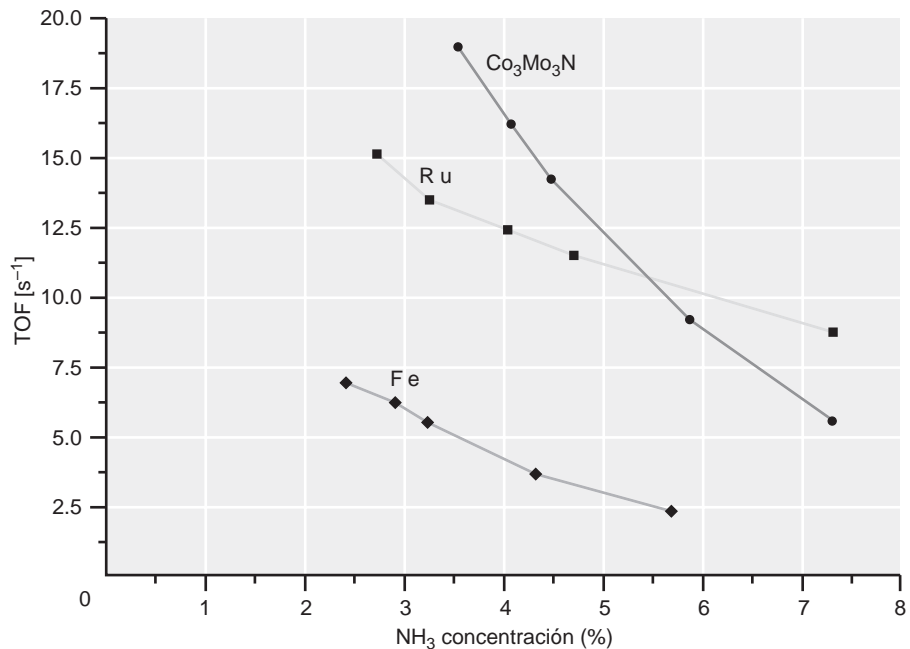


FIGURA 6.10

Datos experimentales de TOF para la producción de  $\text{NH}_3$  en función de la concentración de  $\text{NH}_3$  en la mezcla. El catalizador  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  es superior a ambos Fe y Ru como predicen los cálculos. Las condiciones de reacción son las de la Figura 6.9. El número de sitios de la superficie activos se supone que es 1% del total del número de sitios de la superficie. [Adaptado con permiso de *Journal of American Chemical Society* y Dieter Kolb. Copyright 2001.]



elementales porque cumplen bien ambos requisitos. Los cálculos sugieren que un catalizador que combine las propiedades favorables de Mo y Co creando sitios superficiales de Co-Mo sería un buen catalizador, concluyendo que los compuestos ternarios  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  satisfacen mejor los requisitos. Sobre la base de estos cálculos, se sintetizó el catalizador con los resultados mostrados en la Figura 6.10. Los experimentos muestran que  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  es mucho más activo que Fe, y más activo que el Ru para la mayoría de los rangos de concentración. Estos experimentos muestran que la frecuencia del ciclo para  $\text{Co}_3\text{Mo}_3\text{N}$  está ligada al punto mostrado en la representación de la Figura 6.9. Nótese que este catalizador es uno de los pocos que se han desarrollado sobre la base de cálculos teóricos.

Un objetivo sin resolver es la naturaleza de los sitios de la superficie indicados en las Ecuaciones (6.94) a (6.100). ¿Son igualmente reactivos todos los sitios de adsorción de la superficie catalizadora en la síntesis del  $\text{NH}_3$ . Para responder a esta cuestión, es importante saber que las superficies metálicas en equilibrio constan de largas terrazas planas separadas por escalones monoatómicos. Se sospechó que los escalones más que las terrazas juegan un papel importante en la síntesis del amoníaco. Esto fue convincentemente demostrado por Dahl *et al.*, [*Physical Review Letters* 83 (1999), 1814-1817] en un elegante experimento. Evaporaron una pequeña cantidad de oro sobre un cristal de rutenio. Como demostró Hwang *et al.*, [*Physical Review Letters* 67 (1991), 3279], los átomos de Au inerte migran a sitios sobre Ru y los bloquean, volviéndolos inactivos para la síntesis del  $\text{NH}_3$ . Este bloqueo de sitios se demostró usando la microscopía de efecto túnel de barrido como se muestra en la Figura 6.11.

Dahl *et al.*, demostraron que la velocidad de síntesis del amoníaco bajaba en un factor  $10^9$  cuando los sitios de los escalones, que eran sólo de 1 a 2% del total de sitios de la superficie, eran bloqueados por átomos de Au. Este resultado muestra que en esta reacción sólo son activos los sitios de los escalones. Son más activos debido a que tienen menos vecinos que los sitios de las terrazas. Esto permite que los sitios de los escalones se enlacen al  $\text{N}_2$  más fuertemente, promocionando la disociación en átomos de N que reaccionan rápidamente con los átomos de H para formar  $\text{NH}_3$ .

La discusión precedente muestra la potencia predictiva de la Termodinámica al analizar las reacciones químicas. El cálculo de  $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ$  nos permite predecir que la reacción de  $\text{N}_2$  y  $\text{H}_2$  para formar  $\text{NH}_3$  es un proceso espontáneo a 298.15 K. El cálculo de  $\Delta H_{\text{reacción}}^\circ$  nos permite predecir que el rendimiento de amoníaco crece con el aumento de presión y decrece con el aumento de la temperatura. Sin embargo, no se puede usar la Termodinámica para determinar cuán rápidamente se alcanza el equilibrio en una mezcla de reacción. Si estuvieran disponibles tablas termodinámicas de  $\text{N}_2(a)$ ,  $\text{N}(a)$ ,  $\text{NH}(a)$ ,  $\text{NH}_2(a)$  y  $\text{NH}_3(a)$ , sería fácil para los químicos desarrollar estrategias de síntesis que procedieran a una velocidad apreciable. Sin

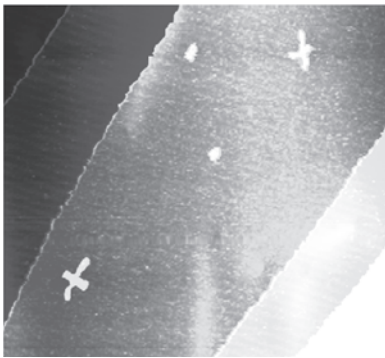


FIGURA 6.11

Esta imagen del microscopio de efecto túnel de barrido de la superficie de Ru muestra amplias terrazas planas separadas por escalones monoatómicos. La "cinta" que brilla en el eje del escalón se debe a los átomos de Au, que se ven también en forma de cuatro islas en la mitad de la terraza. [Foto cortesía del Profesor Dr. Rolf Jurgen Behm/University of Ulm. T. Diemant, T. Hager, H. E. Hoster, H. Rauscher y R.J. Behm, *Surf. Sci* 141 (2003) 137, fig. 1a.]

embargo, la existencia de una barrera de activación en la conversión de una especie a otra —y su magnitud— no son predecibles por la Termodinámica. Por tanto, las estrategias de síntesis deben recaer sobre la intuición química, los experimentos y los cálculos mecanocuánticos para desarrollar rutas que alcancen el equilibrio termodinámico a una velocidad razonable.

#### SUPLEMENTO

### 6.15 Expresión de $U$ , $H$ y las capacidades caloríficas sólo en términos de cantidades mensurables

En esta Sección, usamos las relaciones de Maxwell deducidas en la Sección 6.2 para expresar  $U$ ,  $H$  y las capacidades caloríficas en términos de cantidades mensurables tales como  $\kappa$ ,  $\beta$  y las variables de estado  $P$ ,  $V$  y  $T$ . A menudo no es posible determinar una ecuación de estado para una sustancia en un amplio rango de variables macroscópicas. Éste es el caso de la mayor parte de sólidos y líquidos. Sin embargo, se pueden conocer constantes materiales tales como capacidades caloríficas, coeficientes de expansión térmica y la compresibilidad isotérmica para un intervalo limitado de sus variables macroscópicas. Si éste es el caso, la entalpía y la energía interna se pueden expresar en términos de las constantes del material y de las variables  $V$  y  $T$  o  $P$  y  $T$ , como mostraremos más adelante. Las relaciones de Maxwell juegan un papel central para deducir estas fórmulas.

Comenzamos con la siguiente expresión diferencial para  $dU$  que es válida para sólidos, líquidos y gases, supuesto que en el sistema no hay trabajo de no expansión, transiciones de fase o reacciones químicas:

$$dU = TdS - PdV \quad (6.101)$$

Invocando una transformación a temperatura constante y dividiendo en ambos miembros de la ecuación por  $dV$ ,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (6.102)$$

Para llegar a la segunda expresión en la Ecuación (6.102), hemos usado la tercera relación de Maxwell, Ecuación (6.27). A continuación expresamos  $(\partial P/\partial T)_V$  en términos de  $\beta$  y  $\kappa$ , donde  $\beta$  es el coeficiente de expansión térmica a presión constante y  $\kappa$  es la compresibilidad isotérmica:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial V/\partial P)_T} = \frac{\beta}{\kappa} \quad (6.103)$$

La Ecuación (6.103) nos permite escribir la Ecuación (6.102) en la forma

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\beta T - \kappa P}{\kappa} \quad (6.104)$$

En esta Ecuación, hemos ligado la presión interna a propiedades materiales fácilmente medibles. Esto nos permite calcular la presión interna de un líquido como se muestra en el Problema Ejemplo 6.13.

#### PROBLEMA EJEMPLO 6.13

A 298 K, el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad isotérmica del agua líquida son  $\beta = 2.04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  y  $\kappa = 45.9 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ .

- Calcule  $(\partial U/\partial V)_T$  para el agua a 320 K y  $P = 1.00 \text{ bar}$ .
- Si se aplica una presión externa de  $(\partial U/\partial V)_T$  a  $1.00 \text{ m}^3$  de agua líquida a 320 K, ¿cuánto cambiaría su volumen? ¿Cuál es el cambio relativo del volumen?

- c. Como se muestra en el Problema Ejemplo 3.5,  $(\partial U_m / \partial V)_T = a/V_m^2$  para un gas de van der Waals. Calcule  $(\partial U_m / \partial V)_T$  para el  $N_2(g)$  a 320 K y  $P = 1.00$  atm dado que  $a = 1.35$  atm L<sup>2</sup> mol<sup>-2</sup>. Compare el valor que se obtiene con el de la parte (a) y discuta la diferencia.

**Solución**

$$a. \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{\beta T - \kappa P}{\kappa} = \frac{2.04 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \times 320 \text{ K} - 45.9 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \times 1.00 \text{ bar}}{45.9 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}} = 1.4 \times 10^3 \text{ bar}$$

$$b. \kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\Delta V_T = \int_{P_i}^{P_f} V(T) \kappa dP \approx V(T) \kappa (P_f - P_i)$$

$$= 1.00 \text{ m}^3 \times 45.9 \times 10^{-6} \text{ bar} \times (1.4 \times 10^3 \text{ bar} - 1 \text{ bar}) = 6.4 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$\frac{\Delta V_T}{V} = \frac{6.4 \times 10^{-2} \text{ m}^3}{1 \text{ m}^3} = 6.4\%$$

- c. Podemos calcular  $V_m$  a presión atmosférica, usando la ley del gas ideal y

$$\left( \frac{\partial U_m}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V_m^2} = \frac{aP^2}{R^2 T^2} = \frac{1.35 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-2} \times (1.00 \text{ atm})^2}{(8.206 \times 10^{-2} \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 320 \text{ K})^2} = 1.96 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

La presión interna es mucho menor para el  $N_2$  gas que para el  $H_2O$  líquida. Esto es así porque las moléculas de  $H_2O$  en un líquido se atraen entre sí de forma relativamente fuerte, mientras que la interacción entre las moléculas de  $N_2$  en fase gas es muy débil.

Usando este resultado en la Ecuación (6.104) para la presión interna, expresamos  $dU$  en la forma

$$dU_m = \left( \frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U_m}{\partial V} \right)_T dV = C_{V,m} dT + \frac{\beta T - \kappa P}{\kappa} dV \quad (6.105)$$

La utilidad de la Ecuación (6.105) deriva del hecho de que contiene solamente constantes materiales  $C_V$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$  y las variables macroscópicas  $T$  y  $V$ . En los Problemas Ejemplo 6.14 y 6.15 mostramos que  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  y  $C_P - C_V$  se pueden aunque no se conozca la ecuación de estado para el material de interés, siempre que se conozcan el coeficiente de expansión térmica y la compresibilidad isotérmica.

#### PROBLEMA EJEMPLO 6.14

1000 g de Hg líquido sufren una transformación reversible desde un estado inicial  $P_i = 1.00$  bar,  $T_i = 300$  K a un estado final  $P_f = 300$  bar,  $T_f = 600$  K. La densidad del Hg es  $13534 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $b = 18.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $C_p = 27.98 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y  $\kappa = 3.91 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$ , en el intervalo de las variables de este problema. Recuerde de la Sección 3.5 que  $C_P - C_V = (TV \beta^2/k)$  y que  $C_P \approx C_V$  para líquidos y sólidos.

- Calcule  $\Delta U$  y  $\Delta H$  para la transformación. Describa el camino supuesto en los cálculos.
- Compare las contribuciones relativas a  $\Delta U$  y  $\Delta H$  a partir del cambio de la presión y el cambio de la temperatura. ¿Se puede despreciar la contribución del cambio en la presión?

**Solución**

- a. Como  $U$  es una función de estado,  $\Delta U$  es independiente del camino. Elegimos el camino reversible  $P_i = 1.00 \text{ bar}$ ,  $T_i = 300 \text{ K} \rightarrow P_i = 3.00 \text{ bar}$ ,  $T_f = 300 \text{ K} \rightarrow P_f = 300 \text{ bar}$ ,  $T_f = 600 \text{ K}$ . Nótese que como hemos supuesto que todas las constantes materiales son independientes de  $P$  y  $T$  en el rango de interés, los valores numéricos calculados dependerán ligeramente del camino elegido. Sin embargo, si se tuvieran apropiadamente en cuenta la dependencia de las constantes del material con  $P$  y  $T$ , todos los caminos darían el mismo valor de  $\Delta U$ .

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{V_i}^{V_f} \frac{\beta T - \kappa P}{\kappa} dV$$

Usando la definición  $k = -1/V(\partial V/\partial P)_T$ ,  $\ln V_f/V_i = -\kappa(P_f - P_i)$ , y  $V(P) = V_i e^{-\kappa(P - P_i)}$  podemos expresar  $P(V)$  como  $P(V) = P_i - (1/\kappa)\ln(V/V_i)$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{V_i}^{V_f} \left[ \frac{\beta T}{\kappa} - \left( P_i - \frac{1}{\kappa} \ln \frac{V}{V_i} \right) \right] dV \\ &= \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \left( \frac{\beta T}{\kappa} - P_i \right) \int_{V_i}^{V_f} dV + \frac{1}{\kappa} \int_{V_i}^{V_f} \ln \frac{V}{V_i} dV \end{aligned}$$

Usando la integral estándar  $\int \ln(x/a) dx = -x + x \ln(x/a)$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \left( \frac{\beta T}{\kappa} - P_i \right) (V_f - V_i) + \frac{1}{\kappa} \left[ -V + V \ln \frac{V}{V_i} \right]_{V_i}^{V_f} \\ &= \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \left( \frac{\beta T}{\kappa} - P_i \right) (V_f - V_i) + \frac{1}{\kappa} \left( V_i - V_f + V_f \ln \frac{V_f}{V_i} \right) \end{aligned}$$

$$V_i = \frac{m}{\rho} = \frac{1.000 \text{ kg}}{13534 \text{ kg m}^{-3}} = 7.388 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned} V_f &= V_i e^{-\kappa(P_f - P_i)} V_i = 7.388 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \exp(-3.91 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \times 299 \text{ bar}) \\ &= 7.379 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

$$V_f - V_i = -8.63 \times 10^{-8} \text{ m}^3$$

$$\begin{aligned} \Delta U &= \frac{1000 \text{ g}}{200.59 \text{ g mol}^{-1}} \times 27.98 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times (600 \text{ K} - 300 \text{ K}) \\ &\quad - \left( \frac{18.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{3.91 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}} - 1.00 \text{ bar} \right) \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}} \times 8.63 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \\ &\quad + \frac{1}{3.91 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}} \times \frac{10^5 \text{ Pa}}{1 \text{ bar}} \times \left( 8.63 \times 10^{-8} \text{ m}^3 + 7.379 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \right. \\ &\quad \left. \times \ln \frac{7.380 \times 10^{-5} \text{ m}^3}{7.388 \times 10^{-5} \text{ m}^3} \right) \\ &= 41.8 \times 10^3 \text{ J} - 1.20 \times 10^3 \text{ J} + 1.1 \text{ J} \approx 40.4 \times 10^3 \text{ J} \end{aligned}$$

Usando la relación

$$\begin{aligned}
 V(P, 600 \text{ K}) &= [1 + \beta(600 \text{ K} - 300 \text{ K})]V(P_i, 300 \text{ K})e^{-\kappa(P-P_i)} = V'e^{-\kappa(P-P_i)} \\
 \Delta H &= \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + \int_{P_i}^{P_f} V dP = \int_{T_i}^{T_f} C_p dT + V'e^{\kappa P_i} \int_{P_i}^{P_f} e^{-\kappa P} dP \\
 &= nC_{p,m}(T_f - T_i) + \frac{V_i' e^{\kappa P_i}}{\kappa} (e^{-\kappa P_f} - e^{-\kappa P_i}) \\
 &= \frac{1000 \text{ g}}{200.59 \text{ g mol}^{-1}} \times 27.98 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \times (600 \text{ K} - 300 \text{ K}) \\
 &\quad + 7.388 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \times (1 + 300 \text{ K} \times 18.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}) \\
 &\quad \times \frac{\exp(3.91 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \times 1 \text{ bar})}{3.91 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1}} \\
 &\quad \times [\exp(-3.91 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \times 1 \text{ bar}) - \exp(-3.91 \times 10^{-6} \text{ bar}^{-1} \times 299 \text{ bar})]
 \end{aligned}$$

$$\Delta H = 41.8 \times 10^3 \text{ J} + 0.033 \text{ J} = 41.8 \times 10^3 \text{ J}$$

- b. La contribución dependiente de la temperatura a  $\Delta U$  es 97.1% del cambio total de  $U$ , y el correspondiente valor para  $\Delta H$  es  $\sim 100\%$ . La contribución del cambio en la presión a  $\Delta U$  es pequeña y despreciable para  $\Delta H$ .

#### PROBLEMA EJEMPLO 6.15

En el Problema Ejemplo previo, hemos supuesto que  $C_p = C_v$ .

- a. Use  $C_{p,m} - C_{v,m} = TV_m \beta^2 / \kappa$  y el valor determinado experimentalmente  $C_{p,m} = 27.98 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  para obtener un valor de  $C_{v,m}$  para el Hg(l) a 300 K.
- b. ¿La suposición de que  $C_{p,m} \sim C_{v,m}$  en el Problema Ejemplo 6.14 introduce un error apreciable en el cálculo de  $\Delta U$  y  $\Delta H$ ?

**Solución**

$$\begin{aligned}
 \text{a. } C_{p,m} - C_{v,m} &= \frac{TV_m \beta^2}{\kappa} = \frac{300 \text{ K} \times \frac{0.20059 \text{ kg mol}^{-1}}{13534 \text{ kg m}^3} \times (18.1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1})^2}{3.91 \times 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}} \\
 &= 3.73 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \\
 C_{v,m} &= C_{p,m} - \frac{TV_m \beta^2}{\kappa} \\
 &= 27.98 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} - 3.73 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1} \approx 27.98 \text{ J K}^{-1} \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

- b.  $\Delta U$  y  $\Delta H$  no se alteran al suponer que  $C_{p,m} \sim C_{v,m}$ . Es una muy buena aproximación hacer  $C_p = C_v$  para un líquido o un sólido.

## Vocabulario

barrera de activación

constante de equilibrio termodinámica

cociente de reacción de las presiones

energía de Gibbs

ecuación de Gibbs–Helmholtz

energía de Gibbs molar convencional

energía de Helmholtz  
extensión de la reacción  
mecanismo de reacción

potencial químico  
relaciones de Maxwell  
trabajo de no expansión máximo

variables naturales

## Cuestiones sobre conceptos

- C6.1** ¿Bajo qué circunstancias  $dA \leq 0$  es una condición que define la espontaneidad de un proceso?
- C6.2** ¿Bajo qué circunstancias  $dG \leq 0$  es una condición que define la espontaneidad de un proceso?
- C6.3** ¿Qué función de estado termodinámico da una medida del trabajo eléctrico máximo que se puede efectuar en una célula de combustible?
- C6.4** Invocando la dependencia del potencial con la presión del potencial químico, demuestre que si se abre la válvula que separa un vaso de A puro de un vaso conteniendo una mezcla de A y B, tendrá lugar la mezcla. Tanto A como B son gases ideales y la presión inicial en ambos vasos es 1 bar.
- C6.5** ¿En qué condiciones se cumple que  $K_p = K_x$ ?
- C6.6** Se encuentra que  $K_p$  es independiente de  $T$  para una reacción química particular. ¿Qué dice este hecho de la reacción?

- C6.7** La reacción  $A + B \rightarrow C + D$  está en equilibrio para  $\xi = 0.1$ . ¿Qué nos dice sobre la variación de  $G_{puro}$  con  $\xi$ ?
- C6.8** La reacción  $A + B \rightarrow C + D$  está en equilibrio para  $\xi = 0.5$ . ¿Qué nos dice sobre la variación de  $G_{puro}$  con  $\xi$ ?
- C6.9** ¿Por qué es razonable hacer el potencial químico de una sustancia pura líquida o sólida igual al potencial químico de su estado estándar a una temperatura independientemente de la presión al considerar el equilibrio químico?
- C6.10** ¿Es válida la Ecuación  $(\partial U / \partial V)_T = (\beta T - \kappa P) / \kappa$  para líquidos, sólidos y gases?
- C6.11** ¿Cuál es la relación entre  $K_p$  para las dos reacciones  $3/2H_2 + 1/2N_2 \rightarrow NH_3$  y  $3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3$ ?

## Problemas

- P6.1** Calcule el trabajo de no expansión máximo que se puede obtener de la combustión de benceno ( $l$ ) y de  $H_2(g)$  por gramo y por mol en condiciones estándar. ¿Es aparente a partir de este cálculo por qué se desarrollan para aplicaciones móviles las células de combustible basadas en la oxidación de  $H_2$ ?
- P6.2** Calcule  $\Delta A$  para la compresión isotérmica de 2.00 moles de un gas ideal a 298 K a partir de un volumen inicial de 35.0 L hasta un volumen final de 12.0 L. ¿Tiene importancia que el camino sea reversible o irreversible?
- P6.3** Calcule  $\Delta G$  para una expansión isoterma de 2.50 moles de un gas ideal a 350 K a partir de una presión inicial de 10.5 bar a una presión final de 0.500 bar.
- P6.4** Se expande una muestra de 2.50 mol de un gas ideal a 298 K desde un volumen inicial de 10.0 L hasta un volumen final de 50.0 L. Calcule  $\Delta G$  y  $\Delta A$  para este proceso para (a) un camino reversible isotérmico y (b) una expansión isotérmica frente a una presión externa constante de 0.750 bar. Explique por qué  $\Delta G$  y  $\Delta A$  difieren o no entre sí.
- P6.5** La dependencia de  $G$  con la presión es muy diferente para fase gas y condensada. Calcule  $G_m(C, \text{sólido, grafito}, 100 \text{ bar}, 298.15 \text{ K})$  y  $G_m(\text{He}, g, 100 \text{ bar}, 298.15 \text{ K})$  relativos a sus valores de estado estándar. ¿En qué factor es mayor el cambio de  $G_m$  para el He respecto al grafito?
- P6.6** Suponiendo que  $\Delta H_f^\circ$  es constante en el intervalo 275 K – 600 K, calcule  $\Delta G_f^\circ$  ( $H_2O, g, 525 \text{ K}$ ).
- P6.7** Calcule  $\Delta G_{reacción}^\circ$  para la reacción  $CO(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$  a 298.15 K. Calcule  $\Delta G_{reacción}^\circ$  a 650 K suponiendo que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es constante en el intervalo de temperaturas de interés.
- P6.8** Calcule  $\Delta A_{reacción}^\circ$  y  $\Delta G_{reacción}^\circ$  para la reacción  $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$  a 298 K a partir de la entalpía de combustión del metano y las entropías de reactantes y productos.
- P6.9** Consideremos el equilibrio  $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$ . A 1000 K y a una presión total constante de 1 atm, se introduce  $C_2H_6(g)$  en un vaso de reacción. La presión total se mantiene constante a 1 atm y la composición de equilibrio de la mezcla en porcentaje molar es  $H_2(g)$ : 26%,  $C_2H_4(g)$ : 26% y  $C_2H_6(g)$ : 48%.
- Calcule  $K_p$  a 1000 K.
  - Si  $\Delta H_{reacción}^\circ = 137.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ , calcule el valor de  $K_p$  a 298.15 K.
  - Calcule  $\Delta G_{reacción}^\circ$  para esta reacción a 298.15 K.
- P6.10** Consideremos el equilibrio  $NO_2(g) \rightleftharpoons NO(g) + 1/2O_2(g)$ . Se sitúa un mol de  $NO_2(g)$  en un vaso y se permite que alcance el equilibrio a una presión total de 1 atm.

Un análisis del contenido del vaso da los siguientes resultados:

$T$	700 K	800 K
$P_{NO}/P_{NO_2}$	0.872	2.50

- a. Calcule  $K_p$  a 700 y 800 K.  
 b. Calcule  $\Delta G_{reacción}^\circ$  para esta reacción a 298.15 K, suponiendo que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es independiente de la temperatura.

**P6.11** Consideremos el equilibrio  $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$ . A 1000 K, la composición de la mezcla de reacción es

Sustancia	$CO_2(g)$	$H_2(g)$	$CO(g)$	$H_2O(g)$
Moles %	27.1	27.1	22.9	22.9

- a. Calcule  $K_p$  y  $\Delta G_{reacción}^\circ$  a 1000 K.  
 b. Dada la respuesta de la parte (a), use  $\Delta H_f^\circ$  de las especies en reacción para calcular  $\Delta G_{reacción}^\circ$  a 298.15 K. Suponga que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es independiente de la temperatura.

**P6.12** Consideremos la reacción  $FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$  para la cual  $K_p$  tiene los siguientes valores:

$T$	600°C	1000°C
$K_p$	0.900	0.396

- a. Calcule  $\Delta G_{reacción}^\circ$ ,  $\Delta S_{reacción}^\circ$  y  $\Delta H_{reacción}^\circ$  para esta reacción a 600°C. Suponer que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es independiente de la temperatura.  
 b. Calcule la fracción molar de  $CO_2(g)$  presente en fase gas a 600°C

**P6.13** Si la reacción  $Fe_2N(s) + 3/2H_2(g) \rightleftharpoons 2Fe(s) + NH_3(g)$  alcanza el equilibrio a una presión total de 1 atm, el análisis del gas muestra que a 700 y 800 K,  $P_{NH_3}/P_{H_2} = 2.165$  y 1.083, respectivamente, si inicialmente sólo estaba presente  $H_2(g)$  en la fase gas y  $Fe_2N(s)$  estaba en exceso.

- a. Calcule  $K_p$  a 700 y 800 K.  
 b. Calcule  $\Delta S_{reacción}^\circ$  a 700 K y 800 K y  $\Delta H_{reacción}^\circ$  suponiendo que es independiente de la temperatura.  
 c. Calcule  $\Delta G_{reacción}^\circ$  para esta reacción a 298.15 K.

**P6.14** En la siguiente tabla se dan los valores de la entalpía de formación y la energía de Gibbs y  $\log_{10} K_p$  para las reacciones de formación de los distintos isómeros del  $C_5H_{10}$  en fase gas y a 25°C:

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\log_{10} K_p$
A = 1-penteno	-20.920	78.605	-13.7704
B = cis-2-penteno	-28.075	71.852	-12.5874
C = trans-2-penteno	-31.757	69.350	-12.1495
D = 2-metil-1-buteno	-36.317	64.890	-11.3680
E = 3-metil-1-buteno	-28.953	74.785	-13.1017
F = 2-metil-2-buteno	-42.551	59.693	-10.4572
G = ciclopentano	-77.24	38.62	-6.7643

Considere el equilibrio  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons D \rightleftharpoons E \rightleftharpoons F \rightleftharpoons G$ , que podría establecerse usando el catalizador adecuado.

- a. Calcule los ratios molares A/G, B/G, C/G, D/G, E/G, F/G presentes en el equilibrio a 25°C.  
 b. ¿Dependen estas ratios de la presión total?  
 c. Calcule los porcentajes molares de las distintas especies en la mezcla de equilibrio.

**P6.15** Calcular el error suponiendo que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es independiente de  $T$  para una reacción específica. Los siguientes datos están dados para 25°C:

Compuesto	$CuO(s)$	$Cu(s)$	$O_2(g)$
$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-157		
$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-130		
$C_{p,m}^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	42.3	24.4	29.4

- a. A partir de la Ecuación (6.71),

$$\int_{K_p(T_0)}^{K_p(T_f)} d \ln K_p = \frac{1}{R} \int_{T_0}^{T_f} \frac{\Delta H_{reacción}^\circ}{T^2} dT$$

En buena aproximación, podemos suponer que las capacidades caloríficas son independientes de la temperatura en un intervalo limitado de temperatura, dando  $\Delta H_{reacción}^\circ(T) = \Delta H_{reacción}^\circ(T_0) + \Delta C_p(T - T_0)$  donde  $\Delta C_p = \sum_i \nu_i C_{p,m}^\circ(i)$ . Integrando la ecuación (6.71), mostramos que

$$\ln K_p(T) = \ln K_p(T_0) - \frac{\Delta H_{reacción}^\circ(T_0)}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{T_0 \times \Delta C_p}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \frac{\Delta C_p}{R} \ln \frac{T}{T_0}$$

- b. Usando el resultado de la parte (a), calcule la presión de equilibrio del oxígeno sobre el cobre y  $CuO(s)$  a 1200 K. ¿Cómo está relacionado este valor con  $K_p$  de la reacción  $2CuO(s) \rightleftharpoons 2Cu(s) + O_2(g)$ ?  
 c. ¿Qué valor obtendríamos si suponemos que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  fuera constante a su valor a 298.15 K hasta 1200 K?

**P6.16** Demuestre que

$$\left[ \frac{\partial(A/T)}{\partial(1/T)} \right]_V = U$$

Escriba una expresión análoga a la Ecuación (6.35) que permitiera relacionar  $\Delta A$  a dos temperaturas.

**P6.17** Calcule  $\mu_{O_2}^{mezcla}$  (298.15 K, 1 bar) para el oxígeno en el aire, suponiendo que la fracción molar de  $O_2$  en aire es 0.200.

**P6.18** Una muestra conteniendo 2.25 moles de He (1 bar, 298 K) está mezclada con 3.00 moles de Ne (1 bar, 298 K) y 1.75 moles de Ar (1 bar, 298 K). Calcular  $\Delta G_{mezcla}$  y  $\Delta S_{mezcla}$ .

**P6.19** Tenemos unos contenedores de  $H_2$  y He a 298 K y 1 atm de presión. Calcular  $\Delta G_{mezcla}$  relativo a los gases sin

- a. una mezcla de 10 moles de  $H_2$  y 10 moles de He.  
 b. una mezcla de 10 moles de  $H_2$  y 20 moles de He.  
 c. Calcule  $\Delta G_{mezcla}$  si se añaden 10 moles de He puro a la mezcla de 10 moles de  $H_2$  y 10 moles de He.



**P6.20** Una mezcla de gases con 4 moles de Ar,  $x$  moles de Ne, e  $y$  moles de Xe se prepara a una presión de 1 bar y una temperatura de 298 K. El número total de moles en la mezcla es tres veces el de Ar. Escriba una expresión para  $\Delta G_{mezcla}$  en términos de  $x$ . ¿A qué valor de  $x$  tiene un valor mínimo  $\Delta G_{mezcla}$ ? Calcule  $\Delta G_{mezcla}$  para este valor de  $x$ .

**P6.21** En el Problema Ejemplo 6.8, se calculó que  $K_p$  era igual a  $3.32 \times 10^3$  a 298.15 K para la reacción  $\text{CO}(g) + \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow \text{CO}_2(g) + \text{H}_2(g)$ . ¿A qué temperatura  $K_p = 5.00 \times 10^3$ ? ¿Cuál es el valor más alto que puede tener  $K_p$  cambiando la temperatura? Suponer que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es independiente de la temperatura.

**P6.22** Suponiendo que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es constante en todo el intervalo 298–600 K calcule  $K_p$  a 550 K para la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4(l) \rightarrow 2\text{NO}_2(g)$ .

**P6.23** Calcule  $K_p$  a 475 K para la reacción  $\text{NO}(g) + 1/2 \text{O}_2(g) \rightarrow \text{NO}_2(g)$  suponiendo que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es constante en todo el intervalo 298–600 K. ¿Es de esperar que  $K_p$  aumente o disminuya cuando la temperatura aumente hasta 550 K?

**P6.24** Calcule el grado de disociación de  $\text{N}_2\text{O}_4$  en la reacción  $\text{N}_2\text{O}_4(g) \rightarrow 2\text{NO}_2(g)$  a 250 K y una presión total de 0.500 bar. ¿Es de esperar que el grado de disociación aumente o disminuya cuando la temperatura aumente a 550 K? Suponga que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es independiente de temperatura.

**P6.25** Queremos diseñar una fuente de efusión para los átomos de Br a partir de  $\text{Br}_2(g)$ . Si la fuente opera a una presión total de 20 Torr, ¿qué temperatura se requiere para producir un grado de disociación de 0.50? ¿Qué valor de la presión aumentaría el grado de disociación hasta 0.65 a esta temperatura?

**P6.26** Una muestra conteniendo 2.00 moles de  $\text{N}_2$  y 6.00 moles de  $\text{H}_2$  se sitúan en un vaso de reacción y alcanza el equilibrio a 20.0 bar y 750 K en la reacción  $1/2 \text{N}_2(g) + 3/2 \text{H}_2(g) \rightarrow \text{NH}_3(g)$ .

- Calcule  $K_p$  a esta temperatura.
- Obtenga una ecuación que relacione  $K_p$  y la extensión de la reacción como en el Problema Ejemplo 6.9.
- Usando una solución numérica de la ecuación, calcule el número de moles de cada especie presentes en el equilibrio.

**P6.27** Considere el equilibrio de la reacción  $3\text{O}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(g)$ , con  $\Delta H_{reacción}^\circ = 285.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$  a 298 K. Suponga que  $\Delta H_{reacción}^\circ$  es independiente de la temperatura.

- Sin efectuar cálculos, prediga cuándo la posición de equilibrio se desplazará hacia los reactantes o productos conforme aumente la presión.

- Sin efectuar cálculos, prediga cuándo la posición de equilibrio se desplazará hacia los reactantes o productos conforme aumente la temperatura.

- Calcule  $K_p$  a 550 K.

- Calcule  $K_x$  a 550 K y 0.500 bar.

**P6.28** Sitúe 2.00 moles de  $\text{NOCl}(g)$  en un vaso de reacción. El equilibrio se establece con respecto a la reacción de descomposición  $\text{NOCl}(g) \rightleftharpoons \text{NO}(g) + 1/2 \text{Cl}_2(g)$ .

- Deduzca una expresión para  $K_p$  en términos de la extensión de la reacción  $\xi$ .
- Simplifique la expresión del apartado (a) en el límite en que  $\xi$  es muy pequeño.
- Calcule  $\xi$  y el grado de disociación de  $\text{NOCl}$  en el límite en que  $\xi$  es muy pequeño a 375 K y una presión de 0.500 bar.
- Resuelva la expresión deducida en el apartado (a) usando una solución numérica para las condiciones establecidas en la parte previa. ¿Cuál es el error relativo de  $\xi$  cuando se usa la aproximación del apartado (b)?

**P6.29**  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(s)$  se descompone a temperaturas elevadas de acuerdo con la ecuación estequiométrica  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(s) \rightarrow \text{CaCO}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(g) + \text{CO}_2(g)$ .

- Si se pone  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2(s)$  puro en un vaso sellado, el aire se bombea fuera y se calientan el vaso y su contenido, la presión total es 0.115 bar. Determinar  $K_p$  en esas condiciones.
- Si el vaso inicialmente también contiene 0.225 bar de  $\text{H}_2\text{O}(g)$ , ¿cuál es la presión parcial del  $\text{CO}_2(g)$  en el equilibrio?

**P6.30** Suponga que un vaso sellado a una presión constante de contiene 2.00 moles de  $\text{NO}_2(g)$ . Se permite que el sistema se equilibre con respecto a la reacción  $2 \text{NO}_2(g) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(g)$ . El número de moles de  $\text{NO}_2(g)$  y  $\text{N}_2\text{O}_4(g)$  en el equilibrio es  $2.00 - 2\xi$  y  $\xi$ , respectivamente, donde  $\xi$  es la extensión de la reacción.

- Deduzca una expresión para la entropía de mezcla en función de  $\xi$ .
- Determine gráficamente el valor de  $\xi$  para el que  $\Delta S_{mezcla}$  tiene un valor máximo.
- Escriba una expresión de  $G_{puro}$  en función de  $\xi$ . Usar la Ecuación 6.34 para obtener valores de  $G_m^\circ$  para el  $\text{NO}_2$  y  $\text{N}_2\text{O}_4$ .
- Represente  $G_{mezcla} = G_{puro} + \Delta G_{mezcla}$  en función de  $\xi$  para  $T = 298 \text{ K}$  y determine gráficamente el valor de  $\xi$  para el que  $G_{mezcla}$  tiene su valor máximo. ¿Es este valor el mismo que para el apartado (b)?



# Las propiedades de los gases reales

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 7.1 Gases reales y gases ideales
- 7.2 Ecuaciones de estado para gases reales y su rango de aplicabilidad
- 7.3 El factor de compresión
- 7.4 La ley de los estados correspondientes
- 7.5 Fugacidad y constante de equilibrio para gases reales

La ley del gas ideal sólo es precisa para gases con bajos valores de densidad. Para diseñar las plantas de producción que usan gases reales a altas presiones, son necesarias las ecuaciones de estado de los gases reales válidas a elevadas densidades. Tales ecuaciones deben tener en cuenta el volumen finito de las moléculas, el potencial intermolecular y describir precisamente, dentro de su rango de validez, la relación  $P$ - $V$  de un gas dado a un valor fijo de  $T$ . Sin embargo, no se pueden usar para comparar gases diferentes, debido a que contienen parámetros que tienen valores únicos para un gas dado. Por tanto, es conveniente introducir variables adimensionales reducidas en lugar de  $P$ ,  $V$  y  $T$ . Las ecuaciones de estado expresadas en términos de variables reducidas son útiles para estimar el volumen de un gas real para valores dados de  $P$  y  $T$ . Una consecuencia adicional de la no idealidad es que el potencial químico de un gas real debe expresarse en términos de su fugacidad más que su presión parcial. Deben usarse las fugacidades en lugar de las presiones para calcular la constante de equilibrio termodinámico  $K_p$  para un gas real. ■

## 7.1 Gases reales y gases ideales

Hasta ahora, la ecuación de estado de los gases ideales se ha supuesto que es suficientemente precisa para describir la relación  $P$ - $V$ - $T$  para un gas real. Esta suposición ha permitido calcular el trabajo de expansión y la constante de equilibrio  $K_p$ , en términos de las presiones parciales, usando la ley del gas ideal. De hecho, la ley del gas ideal proporciona una descripción precisa de la relación  $P$ - $V$ - $T$  para muchos gases, como el He, para un amplio rango de valores de  $P$ ,  $V$  y  $T$ . Sin embargo, describe la relación  $P$ - $V$  para el agua con un  $\pm 10\%$  sólo para  $T > 1300$  K, según se muestra en la Sección 7.4. ¿Cuál es la explicación del diferente comportamiento de He y  $H_2O$ ? ¿Es posible deducir una ecuación de estado “universal” que pueda usarse para describir la relación  $P$ - $V$  en gases tan diferentes como He y  $H_2O$ ?

En la Sección 1.5, se discuten las dos principales deficiencias del modelo microscópico en el que está basado la ley del gas ideal. La primera suposición es que las moléculas de gas son masas puntuales. Sin embargo, las moléculas ocupan un volumen finito y, por tanto, un gas real no se puede comprimir a un volumen que es menor que el volumen molecular total. La segunda suposición es que las moléculas de gas no interactúan, pero las moléculas de un gas real interactúan entre sí mediante un potencial como el descrito en la Figura 1.6. Debido a que el potencial tiene una extensión espacial finita, su efecto es despreciable a bajas densidades, que corresponden a grandes distancias entre las moléculas. Adicionalmente, a bajas densidades, el volumen molecular es despreciable comparado con el volumen que ocupa el

gas. Por tanto, la relación  $P$ - $V$ - $T$  de un gas real es la misma que la de un gas ideal a densidades suficientemente bajas y altas temperaturas. A altas densidades y bajas temperaturas, las interacciones moleculares no se pueden despreciar. Debido a esas interacciones, la presión de un gas real puede ser más alta o más baja que la de un gas ideal a la misma densidad y temperatura. ¿Qué determina cuál de los dos casos es aplicable? Las cuestiones planteadas en esta sección son los temas más importantes a elucidar en este Capítulo.

## 7.2 Ecuaciones de estado para gases reales y su rango de aplicabilidad

En esta Sección, se discuten varias ecuaciones de estado para gases reales. También se discute el rango de las variables  $P$ ,  $V$  y  $T$  en el que describen precisamente un gas real. Tales ecuaciones de estado deben exhibir un comportamiento  $P$ - $V$ - $T$  límite idéntico al de un gas ideal a baja densidad. También deben modelar correctamente las desviaciones del comportamiento del gas ideal que exhiben los gases reales a densidades moderadas y elevadas. Las dos primeras ecuaciones de estado aquí consideradas incluyen dos parámetros,  $a$  y  $b$ , que deben determinarse experimentalmente para un gas dado. El parámetro  $a$  es una medida de la fuerza de la parte atractiva del potencial intermolecular, y  $b$  es una medida del volumen mínimo que puede ocupar un mol de moléculas. Las ecuaciones de estado del gas real deben contemplar como ecuaciones empíricas cuya forma funcional se ha elegido ajustando los datos  $P$ - $V$ - $T$  determinados experimentalmente. La **ecuación de estado de van der Waals** es la más ampliamente usada:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad (7.1)$$

Una segunda ecuación de estado útil es la **ecuación de estado de Redlich-Kwong**, que viene dada por

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{\sqrt{T} V (V + nb)} \quad (7.2)$$

Pese a que se usan los mismos símbolos para los parámetros  $a$  y  $b$  en ambas ecuaciones de estado, tienen valores diferentes para un mismo gas.

La Figura 7.1 muestra que el grado en el que las ecuaciones de estado del gas ideal, de van der Waals y de Redlich-Kwong predicen correctamente el comportamiento  $P$ - $V$  del  $\text{CO}_2$  que depende de  $P$ ,  $V$  y  $T$ . A 426 K, las tres ecuaciones de estado reproducen el comportamiento  $P$ - $V$  razonablemente bien en el rango mostrado, teniendo la ley del gas ideal el mayor error. En contraste, las tres ecuaciones de estado dan resultados significativamente diferentes a 310 K. La ley del gas ideal da errores inaceptablemente grandes y la ecuación de Redlich-Kwong es más precisa que la de van der Waals. Volveremos a hablar sobre el rango en el que la ley del gas ideal es razonablemente precisa cuando discutamos el factor de compresión en la Sección 7.3.

Una tercera ecuación muy usada en los gases reales es la **ecuación de estado de Beattie-Bridgeman**. Esta ecuación usa cinco parámetros determinados experimentalmente para ajustar los datos  $P$ - $V$ - $T$ . Debido a su complejidad, no se usa en este Capítulo.

$$P = \frac{RT}{V_m^2} \left( 1 - \frac{c}{V_m T^3} \right) (V_m + B) - \frac{A}{V_m^2} \quad \text{con} \quad (7.3)$$

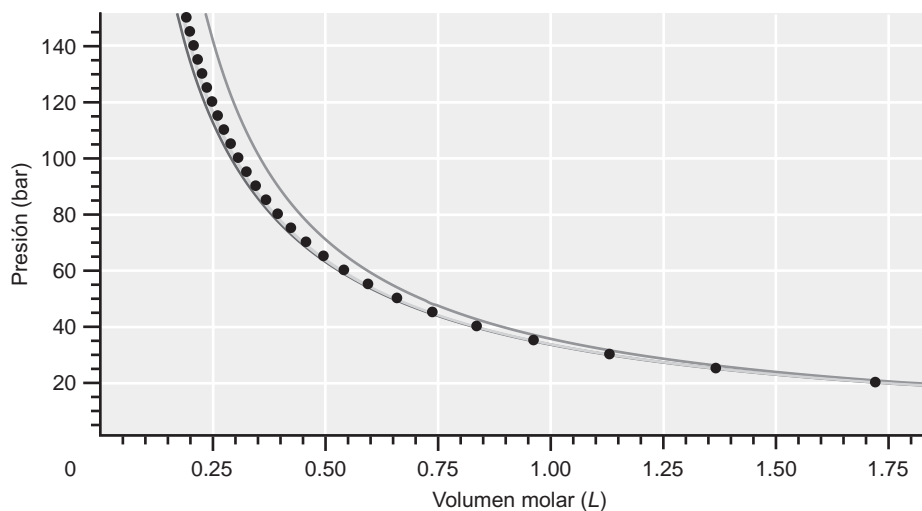
$$A = A_0 \left( 1 - \frac{a}{V_m} \right) \quad \text{y} \quad B = B_0 \left( 1 - \frac{b}{V_m} \right)$$



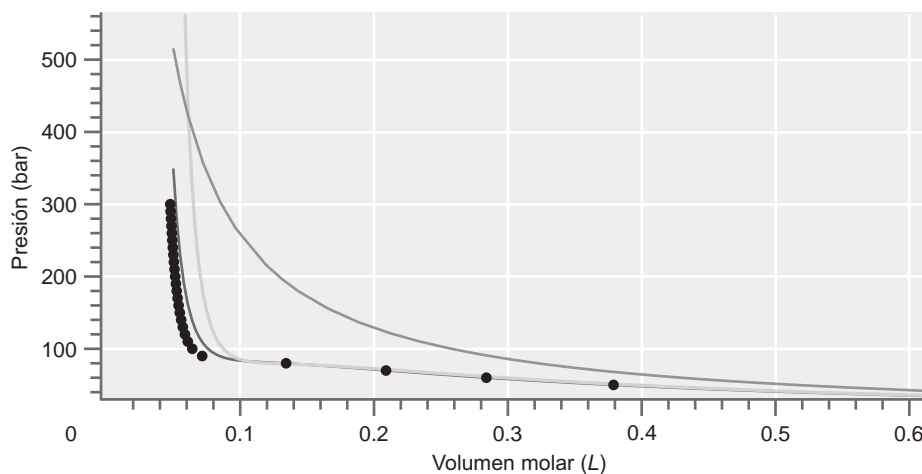
### 7.1 La ecuación de estado de van der Waals

FIGURA 7.1

Isotermas para el  $\text{CO}_2$  a (a) 426 K y (b) 310 K usando la ecuación de estado de van der Waals (curva amarilla), la ecuación de estado de Redlich-Kwong (curva azul), y la ecuación de estado del gas ideal (curva superior). Los puntos negros son los valores precisos tomados de *NIST Chemistry Webbook*.



(a)



(b)

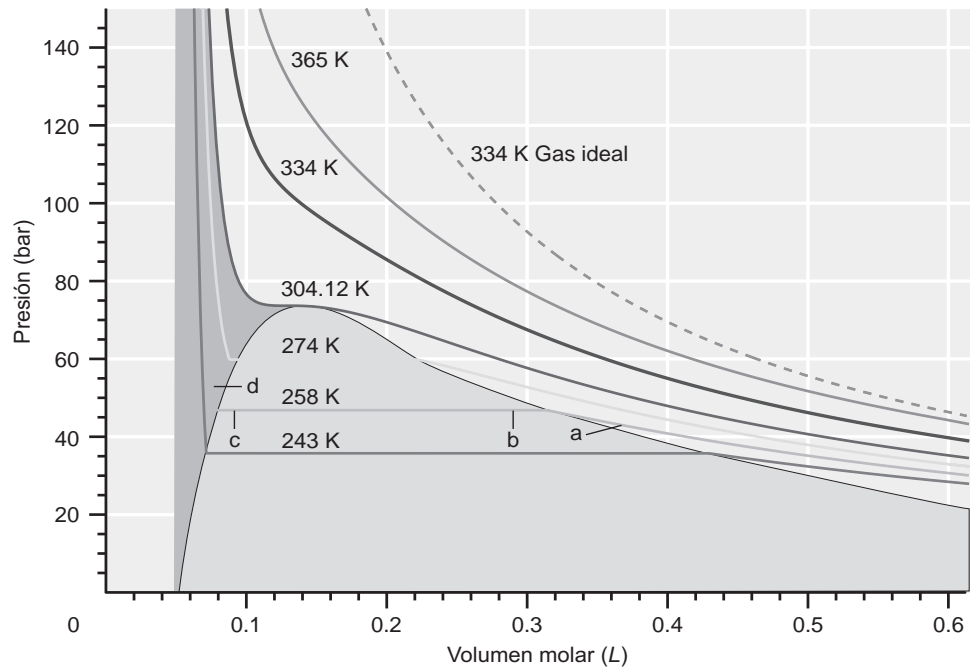
Una ecuación de estado importante para los gases reales que tiene una forma diferente de cualquiera de las otras ecuaciones anteriores es la **ecuación de estado del virial** que se escribe como una serie de potencias en  $1/V_m$

$$P = RT \left[ \frac{1}{V_m} + \frac{B(T)}{V_m^2} + \dots \right] \quad (7.4)$$

La serie de potencias no converge a altas presiones en las que  $V_m$  se hace pequeño. A  $B(T)$ ,  $C(T)$  y sucesivos se les denomina segundo, tercer y así sucesivamente, coeficientes del virial. Esta ecuación está más firmemente basada en la teoría que las tres ecuaciones discutidas previamente debido a que un desarrollo en serie siempre es válido en su intervalo de convergencia. En la práctica, la serie se finaliza, usualmente, en el segundo coeficiente del virial debido a que no se obtienen fácilmente los valores para los coeficientes más altos. La Tabla 7.1 (véase Apéndice B, Tablas de datos) relaciona los valores del segundo coeficiente del virial para gases seleccionados a diferentes temperaturas. Si  $B(T)$  es negativo (positivo), la parte atractiva del potencial (repulsiva) domina a ese valor de  $T$ . Se puede usar la Termodinámica estadística para relacionar los coeficientes del virial con la función energía potencial intermolecular. Como mostraremos en los problemas del final del Capítulo,  $B(T)$  para un gas de van der Waals viene dado por  $B(T) = b - (a/RT)$ .

FIGURA 7.2

Isotermas calculadas para el  $\text{CO}_2$ , modeladas como un gas de van der Waals. Se muestran las regiones de gas y líquido (azul) y la región de coexistencia gas-líquido (amarilla). La curva de puntos se calculó usando la ley del gas ideal. La isoterma a  $T = 304.12 \text{ K}$  corresponde a la temperatura crítica y se denomina isoterma crítica.

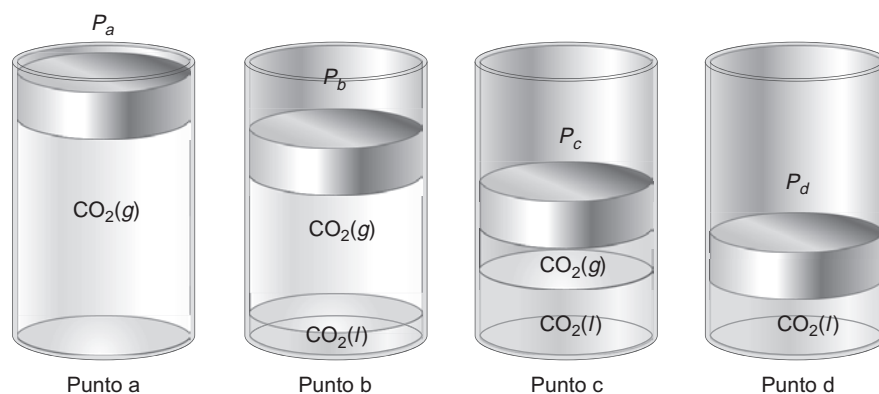


La limitación principal de la ley del gas ideal es que no predice que un gas se pueda licuar en condiciones apropiadas. Consideremos el diagrama  $P$ - $V$  para el  $\text{CO}_2$  contenido en la Figura 7.2. (Es aproximado porque se basa en una Ecuación de estado de van der Waals, en lugar de en datos experimentales.) Cada una de las curvas es una isoterma correspondiente a una temperatura fija. Se muestra el comportamiento predicho por la ley del gas ideal para  $T = 334 \text{ K}$ . Consideremos la isoterma para  $T = 258 \text{ K}$ . Partiendo de valores grandes de  $V$ , la presión crece cuando  $V$  disminuye y entonces llega a ser constante en un rango de valores de  $V$ . El valor de  $V$  para el que  $P$  llega a ser constante depende de  $T$ . Además, conforme el volumen del sistema decrece, la presión de repente aumenta rápidamente al disminuir  $V$ .

La razón de esta dependencia inusual de  $P$  con  $V_m$  se aclara cuando el experimento se lleva a cabo en el conjunto pistón-cilindro transparente de la Figura 7.3. Este sistema consta de una o dos fases separadas por una interfase pronunciada, dependiendo de los valores de  $T$  y  $V_m$ . Para los puntos a, b, c y d en la isoterma de  $258 \text{ K}$  de la Figura 7.2, el sistema tiene la siguiente composición: en el punto a, el sistema consta enteramente de  $\text{CO}_2(g)$ . Sin embargo, en los puntos b y c, una interfase nítida separa  $\text{CO}_2(g)$  y  $\text{CO}_2(l)$ . A lo largo de la línea que une los puntos b y c, el sistema contiene  $\text{CO}_2(g)$  y  $\text{CO}_2(l)$  en equilibrio entre sí. La proporción de líquido a gas cambia, pero la presión permanece constante. La dependencia con la temperatura de la presión de equilibrio se llama **presión de vapor** del líquido. Además, cuando el volumen decrece lo suficiente, el sistema llega de nuevo a ser una fase única,

FIGURA 7.3

Se muestra el volumen y la composición de un sistema conteniendo  $\text{CO}_2$  a  $258 \text{ K}$  en los puntos a, b, c y d indicados en la Figura 7.2. Los volúmenes de líquido y gas no se muestran a escala.



constando sólo de  $\text{CO}_2(l)$ . La presión cambia suavemente con el aumento de  $V$ , si  $V > 0.33$  L porque el  $\text{CO}_2(g)$  es muy compresible. Sin embargo, la presión cambia rápidamente con la disminución de  $V$  si  $V < 0.6$  L debido a que  $\text{CO}_2(l)$  es casi incompresible. En la Figura 7.2 se muestran las regiones de fase única y la región de coexistencia de dos fases.

Si el mismo experimento se lleva a cabo a temperaturas sucesivamente mayores, se encuentra que el rango de  $V_m$  en el que están presentes dos fases se hace más pequeño, como se ve en las isothermas de 243, 258 y 274 K de la Figura 7.2. La temperatura a la que el rango de  $V_m$  se contrae a un valor único se denomina **temperatura crítica**,  $T_c$ . Para  $\text{CO}_2$ ,  $T_c = 304.12$  K. A  $T = T_c$ , la isoterma exhibe un punto de inflexión de forma que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V_m}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V_m^2}\right)_{T=T_c} = 0 \quad (7.5)$$

¿Cuál es el significado de la temperatura crítica? El comportamiento crítico se discutirá en el Capítulo 8. En este momento, es suficiente saber que cuando se aproxima al punto crítico, la densidad del  $\text{CO}_2(l)$  disminuye y la densidad del  $\text{CO}_2(g)$  aumenta, y a  $T = T_c$ , ambas densidades son iguales. Por encima de  $T_c$ , no se observa interfase en el experimento descrito en la Figura 7.3, y a partir de ahí las fases líquida y gas no se pueden distinguir. Entonces se usa el término *fluido supercrítico*. Como se discutirá en el Capítulo 8,  $T_c$  y los correspondientes valores de  $P_c$  y  $V_c$ , que se denominan **constantes críticas**, adquieren un significado especial para describir el diagrama de fases de una sustancia pura. Las constantes críticas para una serie de sustancias se relacionan en la Tabla 7.2 (véase Apéndice B, Tablas de datos).

Los parámetros  $a$  y  $b$  para las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong se eligen de forma que la ecuación de estado reproduzca los datos del gas real. Esto se puede hacer usando los valores de  $P$ ,  $V$  y  $T$  en el punto crítico,  $T_c$ ,  $P_c$  y  $V_c$  como se muestra en el Problema Ejemplo 7.1. Los parámetros  $a$  y  $b$  calculados de esta forma a partir de las constantes críticas se relacionan en la Tabla 7.4 (véase Apéndice B, Tablas de datos).

#### PROBLEMA EJEMPLO 7.1

A  $T = T_c$ ,  $(\partial P/\partial V_m)_{T=T_c} = 0$  y  $(\partial^2 P/\partial V_m^2)_{T=T_c} = 0$ . Use esta información para determinar  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado de van der Waals en términos de los valores de  $T_c$  y  $P_c$  determinados experimentalmente.

Solución

$$\left(\frac{\partial \left[ \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right]}{\partial V_m}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT_c}{(V_{mc} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mc}^3} = 0$$

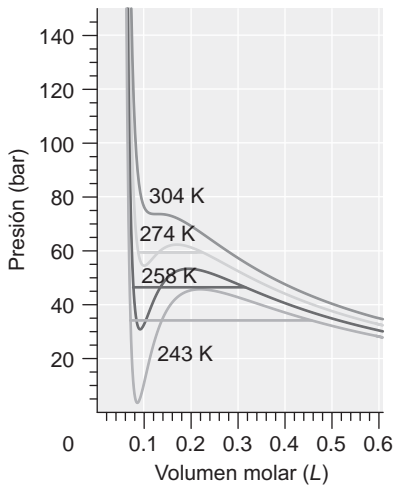
$$\left(\frac{\partial^2 \left[ \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right]}{\partial V_m^2}\right)_{T=T_c} = \left(\frac{\partial \left[ -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right]}{\partial V_m}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT_c}{(V_{mc} - b)^3} - \frac{6a}{V_{mc}^4} = 0$$

Igualando  $RT_c$  en esas dos ecuaciones, obtenemos

$$RT_c = \frac{2a}{V_{mc}^3} (V_{mc} - b)^2 = \frac{3a}{V_{mc}^4} (V_{mc} - b)^3, \quad \text{que se reduce a} \quad \frac{3}{2V_{mc}} (V_{mc} - b) = 1$$

La solución de esta ecuación es  $V_{mc} = 3b$ . Sustituyendo este resultado en  $(\partial P/\partial V_m)_{T=T_c} = 0$  obtenemos

$$-\frac{RT_c}{(V_{mc} - b)^2} + \frac{2a}{V_{mc}^3} = -\frac{RT_c}{(2b)^2} + \frac{2a}{(3b)^3} = 0 \quad \text{o} \quad T_c = \frac{2a}{(3b)^3} \frac{(2b)^2}{R} = \frac{8a}{27Rb}$$



**FIGURA 7.4**  
Isotermas de van der Waals para el  $\text{CO}_2$  a las temperaturas indicadas. Se muestra la construcción de Maxwell. No se dan oscilaciones en las isotermas calculadas para  $T \geq T_c$ .



## 7.2 Comparación entre la ley del gas ideal y la ecuación de van der Waals

Sustituyendo estos resultados para  $T_c$  y  $V_{mc}$  en términos de  $a$  y  $b$  en la ecuación de van der Waals se obtiene el resultado  $P_c = a/27b^2$ . Sólo necesitamos dos de las constantes críticas  $T_c$ ,  $P_c$  y  $V_{mc}$  para determinar  $a$  y  $b$ . Debido a que las medidas de  $P_c$  y  $T_c$  son más precisas que los de  $V_{mc}$ , usamos esas constantes para obtener expresiones para  $a$  y  $b$ . Esos resultados de  $P_c$  y  $T_c$  se pueden usar para expresar  $a$  y  $b$  en términos de  $P_c$  y  $T_c$ . Los resultados son

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad \text{y} \quad a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c}$$

Un análisis similar para la ecuación de Redlich-Kwong proporciona

$$a = \frac{R^2T_c^{5/2}}{9P_c(2^{1/3}-1)} \quad \text{y} \quad b = \frac{(2^{1/3}-1)RT_c}{3P_c}$$

¿Cuál es el rango de validez de las ecuaciones de van der Waals y de Redlich-Kwong? Una ecuación de estado de dos parámetros no puede reproducir las isotermas mostradas en la Figura 7.2 para  $T < T_c$  porque no puede reproducir bien el rango en el que  $P$  es constante o bien la discontinuidad de  $(\partial P/\partial V)_T$  al final de este rango. Este fallo se ilustra en la Figura 7.4, en la que se calculan las isotermas usando la ecuación de estado de van der Waals para algunos valores de  $T$  de la Figura 7.2. Por debajo de  $T_c$ , todas las isotermas calculadas tienen una zona de oscilación que no es física porque  $V$  aumenta conforme  $P$  aumenta. En la **construcción de Maxwell**, la región de oscilación se reemplaza por la línea horizontal para la cual las áreas por encima y por debajo de la línea son iguales, según se indica en la Figura 7.4. Para generar las isotermas mostradas en la Figura 7.2 se usó la construcción de Maxwell.

La construcción de Maxwell se puede justificar sobre bases teóricas, pero la presión de vapor de equilibrio determinada por esta vía para un valor dado de  $T$  solamente está en acuerdo cualitativo con el experimento. Las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong reproducen bien las isotermas  $P$ - $V$  para los gases reales solamente en la región de una única fase gas,  $T > T_c$  y para densidades muy por encima de la densidad crítica,  $\rho_c = M/V_{mc}$ , donde  $V_{mc}$  es el volumen molar en el punto crítico. La ecuación de Beattie-Bridgeman, que tiene tres parámetros ajustables más, es precisa por encima de  $T_c$  para densidades elevadas.

## 7.3 El factor de compresión

¿Cómo de grande es el error de las curvas  $P$ - $V$  si se usa la ley del gas ideal en lugar de las ecuaciones de estado de van der Waals o Redlich-Kwong? Para dirimir esta cuestión, es útil introducir el **factor de compresión**,  $z$ , definido como

$$z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}} = \frac{PV_m}{RT} \quad (7.6)$$

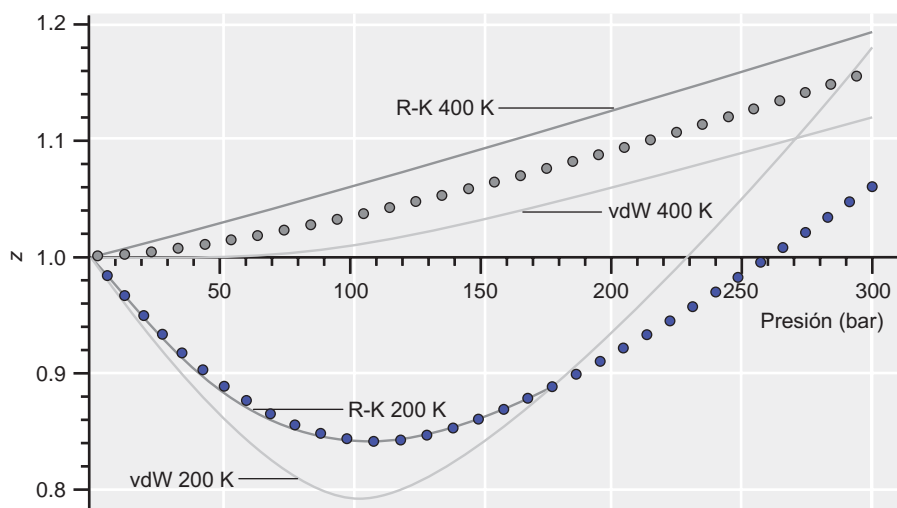
Para un gas ideal,  $z = 1$  para todos los valores de  $P$  y  $V_m$ . Si  $z > 1$ , el gas real ejerce una presión mayor que la del gas ideal y si  $z < 1$ , el gas real ejerce una presión más pequeña que la del gas ideal para los mismos valores de  $T$  y  $V_m$ .

El factor de compresión para un gas dado es una función de la temperatura, como se muestra en la Figura 7.5. En ella, se ha calculado  $z$  para el  $\text{N}_2$  en dos valores de  $T$  usando la ecuación de estado de van der Waals y Redlich-Kwong. Los puntos se calculan a partir de valores precisos de  $V_m$  tomados de *NIST Chemistry Workbook*. Pese a que los resultados calculados usando estas ecuaciones no están en acuerdo cuantitativo con los resultados exactos para todos los valores de  $P$  y  $T$ , la tendencia de la dependencia funcional de  $z$  con  $P$  para diferentes valores de  $T$  son correctos. Como es poco práctico depender de los datos tabulados para los gases individuales, centramos nuestra atención en las curvas  $z(P)$  calculadas a



FIGURA 7.5

Factor de compresión calculado para el  $N_2$  en función de la presión para  $T = 200$  y  $400$  K comparado con valores exactos. Las curvas se han calculado usando las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong, respectivamente. La ecuación de Redlich-Kwong no tiene soluciones con significado físico por encima de  $P = 160$  bar para  $200$  K, donde  $r = 2.5r_c$ . Los puntos se calculan a partir de valores exactos de  $V_m$  tomados de *NIST Chemistry Webbook*.



partir de las ecuaciones de estado de los gases reales. Ambas ecuaciones, de van der Waals y Redlich-Kwong predicen que para  $T = 200$  K,  $z$  decrece inicialmente con la presión. El factor de compresión solamente llega a ser mayor que el valor de uno del gas ideal para presiones que superen los  $200$  bar. Para  $T = 425$  K,  $z$  aumenta la linealidad de  $z$  con  $T$ . Esta dependencia funcional también aparece con la ecuación de Redlich-Kwong. La ecuación de van der Waals predice que la pendiente inicial es cero y  $z$  aumenta lentamente con  $P$ . Para ambas temperaturas,  $z \rightarrow 1$  si  $P \rightarrow 0$ . Este resultado muestra que la ley del gas ideal se cumple si  $P$  es suficientemente pequeña.

Para comprender por qué a valores bajos de presión el factor de compresión varía con la temperatura para un gas dado, hacemos uso de la ecuación de estado de van der Waals. Consideremos la variación del factor de compresión con  $P$  a  $T$  constante,

$$\left(\frac{\partial z}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial z}{\partial [RT/V_m]}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial z}{\partial [1/V_m]}\right)_T$$

para un gas de van der Waals en el límite de gas ideal cuando  $1/V_m \rightarrow 0$ . Como se muestra en el Problema Ejemplo 7.2, se obtiene el resultado  $(\partial z/\partial P)_T = b - a/RT$ .

#### PROBLEMA EJEMPLO 7.2

Demuestre que la pendiente de  $z$  en función de  $P$  cuando  $P \rightarrow 0$  está relacionada con los parámetros de van der Waals por

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\partial z}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT}\right)$$

#### Solución

En lugar de diferenciar  $z$  con respecto a  $P$ , transformamos la derivada parcial a una que implique a  $V_m$ :

$$z = \frac{V_m}{V_{m,ideal}} = \frac{PV_m}{RT} = \frac{\left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right)V_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial z}{\partial \left[\frac{RT}{V_m}\right]}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \left[\frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}\right]}{\partial \frac{1}{V_m}}\right)_T = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \left[\frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}\right]}{\partial V_m}\right)_T \frac{dV_m}{d\frac{1}{V_m}}$$

Hemos transformado la diferenciación con respecto a  $1/V_m$  en otra que implica a  $V_m$ . La sustitución de  $RT/V_m$  por  $P$  sólo es válida en el límite de baja densidad. Como

$$\frac{dV_m}{d\frac{1}{V_m}} = \left( \frac{d\frac{1}{V_m}}{dV_m} \right)^{-1} = -V_m^2$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_T &= \frac{-V_m^2}{RT} \left( \frac{1}{V_m - b} - \frac{V_m}{(V_m - b)^2} + \frac{a}{RTV_m^2} \right) \\ &= \frac{V_m^2}{RT} \left( -\frac{(V_m - b)}{(V_m - b)^2} + \frac{V_m}{(V_m - b)^2} - \frac{a}{V_m^2 RT} \right) \\ &= \frac{1}{RT} \left( \frac{bV_m^2}{(V_m - b)^2} - \frac{a}{RT} \right) \end{aligned}$$

Cuando  $P \rightarrow 0$ ,  $V_m \rightarrow \infty$  y  $bV_m^2/(V_m - b)^2 \rightarrow b$ . Por tanto,

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left( \frac{\partial z}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{RT} \left( b - \frac{a}{RT} \right)$$

En el Problema Ejemplo 7.2, la ecuación de van der Waals predice que la pendiente inicial de la curva  $z$  frente a  $P$  es cero si  $b = a/RT$ . La temperatura a la que se cumple esta condición, se conoce como **temperatura de Boyle**  $T_B$

$$T_B = \frac{a}{Rb} \quad (7.7)$$

En la Tabla 7.3, se muestran los valores de la temperatura de Boyle para varios gases.

Debido a que los parámetros  $a$  y  $b$  dependen de la sustancia,  $T_B$  es diferente para cada gas. Usando los parámetros de van der Waals para  $N_2$ ,  $T_B = 425$  K, mientras que el valor determinado experimentalmente es 327 K. El acuerdo es cualitativo más que cuantitativo. A la temperatura de Boyle, ambos  $z \rightarrow 1$  y  $(\partial z/\partial P)_T \rightarrow 0$  si  $P \rightarrow 0$ , que es el comportamiento exhibido por un gas ideal. Solamente a  $T = T_B$  el gas exhibe comportamiento ideal conforme  $P \rightarrow 0$  con respecto a  $\lim_{P \rightarrow 0} (\partial z/\partial P)_T$ . Por encima de la temperatura de Boyle,  $(\partial z/\partial P)_T > 0$  si  $P \rightarrow 0$  y por debajo de la temperatura de Boyle,  $(\partial z/\partial P)_T < 0$  si  $P \rightarrow 0$ . Estas desigualdades proporcionan un criterio a presiones bajas para predecir cuándo  $z$  aumenta o disminuye con la presión para un valor dado de  $T$ .

Nótese que la pendiente inicial de una representación de  $z$  frente a  $P$  viene determinada por las magnitudes relativas de  $b$  y  $a/RT$ . Recordemos que la interacción repulsiva del potencial está representada por  $b$  y la parte atractiva por  $a$ . A partir de la discusión anterior,  $\lim_{P \rightarrow 0} (\partial z/\partial P)_T$  siempre es positiva a altas temperaturas, porque  $b - (a/RT) \rightarrow b > 0$  conforme  $T \rightarrow \infty$ . Esto significa que las moléculas perciben principalmente la parte repulsiva del potencial para  $T \gg T_B$ . Inversamente, para  $T \ll T_B$ ,  $\lim_{P \rightarrow 0} (\partial z/\partial P)_T$  será siempre negativo, porque las moléculas perciben principalmente la parte atractiva del potencial. Para valores suficientemente elevados de  $P$ ,  $z > 1$  para todos los gases, mostrando que la parte repulsiva del potencial domina a densidades de gas elevadas, indiferentes al valor de  $T$ .

Consideremos la dependencia funcional de  $z$  con  $P$  para diferentes gases a una misma temperatura. En la Figura 7.6 se muestran los valores calculados para el oxígeno, hidrógeno y eteno obtenidos usando la ecuación de van der Waals a  $T = 400$  K, junto con los resultados exactos para esos gases. Se ve que  $\lim_{P \rightarrow 0} (\partial z/\partial P)_T$  a 400 K es positivo para el  $H_2$ , negativo para el eteno, y aproximadamente cero para el  $O_2$ . Estas tendencias son predichas correctamente por la ecuación de van der Waals. ¿Cómo se puede explicar este comportamiento? Es útil comparar la forma de las curvas para el  $H_2$  y el eteno con las de la Figura 7.5 para el  $N_2$  a diferentes temperaturas. Esta comparación sugiere que a 400 K la tempe-



### 7.3 Factor de compresión y volumen molar

FIGURA 7.6

Factor de compresión en función de la presión a  $T = 400$  K para tres gases diferentes. Las líneas sólidas se han calculado usando la ecuación de estado de van der Waals. Los puntos se han calculado a partir de valores exactos de  $V_m$  tomados de *NIST Chemistry Webbook*.

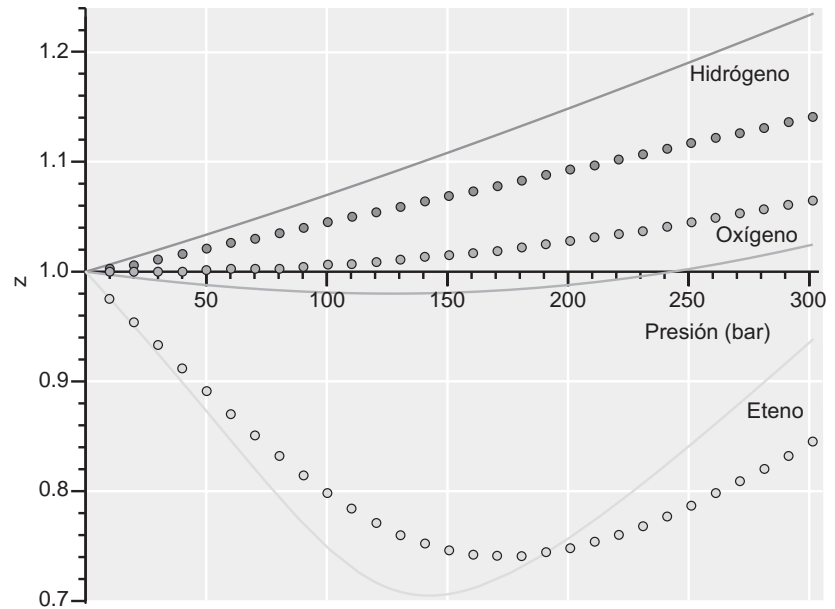


TABLA 7.3

Temperaturas de Boyle de gases seleccionados

Gas	$T_B$ (K)	Gas	$T_B$ (K)
He	23	O <sub>2</sub>	400
H <sub>2</sub>	110	CH <sub>4</sub>	510
Ne	122	Kr	575
N <sub>2</sub>	327	Eteno	735
CO	352	H <sub>2</sub> O	1250

Fuente: Calculada a partir de los datos de Lide, D. R., Ed., *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1994.

ratura del gas está muy por encima de  $T_B$  para el H<sub>2</sub> de forma que la parte repulsiva del potencial domina. Por contra, sugiere que a 400 K está muy por debajo de  $T_B$  para el eteno, y la parte atractiva del potencial domina. Para el O<sub>2</sub>,  $T_B = 400$  K, y como se ve en la Tabla 7.1,  $T_B = 735$  K para el eteno, y 110 K para el H<sub>2</sub>.

Este resultado se puede generalizar. Si  $\lim_{P \rightarrow 0} (\partial z / \partial P)_T < 0$  para un gas particular,  $T < T_B$ , y la parte atractiva del potencial domina. Si  $\lim_{P \rightarrow 0} (\partial z / \partial P)_T > 0$  para un gas particular,  $T > T_B$ , y la parte repulsiva del potencial domina.

## 7.4 La ley de los estados correspondientes

Como se muestra en la Sección 7.3, el factor de compresión es una vía adecuada para cuantificar las desviaciones de la ley del gas ideal. Para calcular  $z$  usando las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong, se deben usar diferentes parámetros en cada gas. ¿Es posible encontrar una ecuación de estado para los gases reales que no contenga explícitamente parámetros dependientes del material? Los gases reales difieren entre sí, principalmente en el valor del volumen molecular y en la profundidad del potencial atractivo. Debido a que las moléculas que tienen una interacción atractiva más fuerte existen como líquidos a elevadas temperaturas, se podría pensar que la temperatura crítica es una medida de la profundidad del potencial atractivo. Similarmente, se podría pensar que el volumen crítico es una medida del volumen molecular. Si es así, los diferentes gases se comportarían de forma similar si  $T$ ,  $V$  y  $P$  se miden relativos a sus valores críticos.

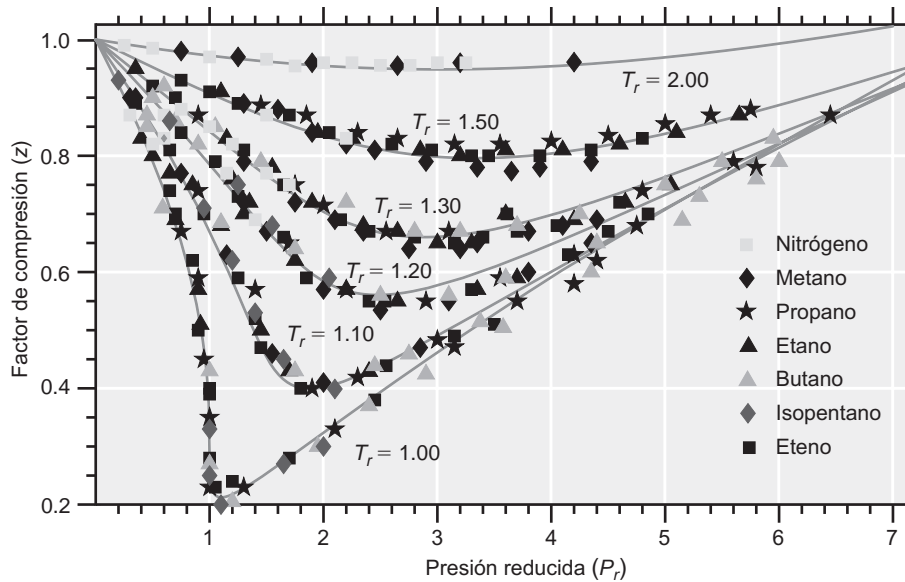
Estas consideraciones sugieren la siguiente hipótesis. Diferentes gases tienen la misma ecuación de estado si cada gas se describe mediante las variables reducidas adimensionales  $T_r = T/T_c$ ,  $P_r = P/P_c$  y  $V_{mr} = V_m/V_{mc}$ , en lugar de por  $T$ ,  $P$  y  $V_m$ . El enunciado precedente se conoce como **ley de los estados correspondientes**. Si dos gases tienen los mismos valores de  $T_r$ ,  $P_r$  y  $V_{mr}$ , están en estados correspondientes. Los valores de  $P$ ,  $V$  y  $T$  pueden ser muy diferentes para dos gases que están en estados correspondientes. Por ejemplo, H<sub>2</sub> a 12.93 bar y 32.98 K en un volumen de  $64.2 \times 10^{-3}$  L y Br<sub>2</sub> a 103 bar y 588 K en un volumen de  $127 \times 10^{-3}$  L están en el mismo estado correspondiente.

En lo que sigue, justificamos la ley de los estados correspondientes y mostramos que muchos gases la obedecen. Los parámetros  $a$  y  $b$  se pueden eliminar de la ecuación de estado de van der Waals expresándola en términos de las variables reducidas  $T_r$ ,  $P_r$  y  $V_{mr}$ . Esto se puede ver escribiendo la ecuación de van der Waals en la forma

$$P_r P_c = \frac{RT_r T_c}{V_{mr} V_{mc} - b} - \frac{a}{V_{mr}^2 V_{mc}^2} \quad (7.8)$$

FIGURA 7.7

Factor de compresión en función de la presión reducida,  $P_r$ , para siete gases diferentes a los seis valores de temperatura reducida indicados. Las curvas sólidas se han dibujado a ojo.



Ahora reemplazamos  $T_c$ ,  $V_{mc}$  y  $P_c$  por las relaciones deducidas en el Problema Ejemplo 7.1:

$$P_c = \frac{a}{27b^2}, V_{mc} = 3b \text{ y } T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (7.9)$$

La Ecuación (7.8) se transforma en

$$\frac{aP_r}{27b^2} = \frac{8aT_r}{27b(3bV_{mr} - b)} - \frac{a}{9b^2V_{mr}^2} \quad \text{o} \quad (7.10)$$

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_{mr} - 1} - \frac{3}{V_{mr}^2}$$

La Ecuación (7.10) relaciona  $T_r$ ,  $P_r$  y  $V_{mr}$  sin hacer referencia a los parámetros  $a$  y  $b$ . Por tanto, tiene el carácter de ecuación universal, como la ecuación de estado del gas ideal. En buena aproximación, un buen número de gases obedecen la ley de los estados correspondientes, como se muestra en la Figura 7.7, siempre que  $T_r > 1$ . Sin embargo, la Ecuación (7.10) no es realmente universal debido a que las cantidades dependientes del material intervienen a través de los valores de  $P_c$ ,  $T_c$  y  $V_c$  en lugar de a través de  $a$  y  $b$ .

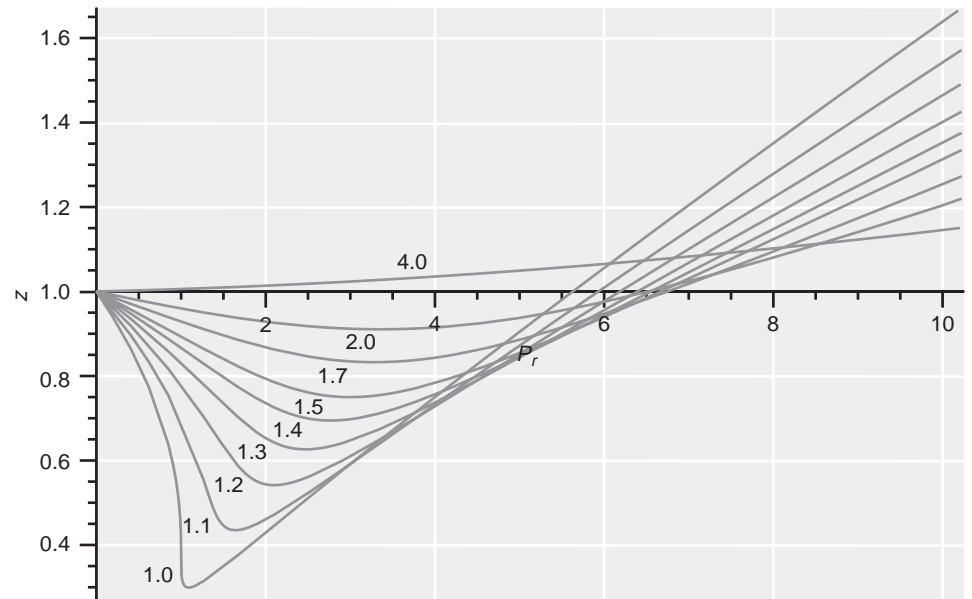
La ley de los estados correspondientes supone, implícitamente, que dos parámetros son suficientes para describir el potencial intermolecular. Esta suposición es mejor para moléculas que son casi esféricas, debido a que para tales moléculas el potencial es independiente de la orientación molecular. No es tan buena para moléculas dipolares, tales como HF, en las que el potencial depende de la orientación.

Los resultados expuestos en la Figura 7.7 demuestran la validez de la ley de los estados correspondientes. ¿Cómo puede generalizarse este resultado y aplicarse a un gas específico? El objetivo es calcular  $z$  para valores específicos de  $P_r$  y  $T_r$ , y usar esos valores para estimar el error al usar la ley del gas ideal. Una forma conveniente de presentar esos resultados es en forma de gráfica. En la Figura 7.8 se muestran los valores calculados de  $z$ , usando la ecuación de estado de van der Waals como una función de  $P_r$  para diferentes valores de  $T_r$ . Para un gas dado y valores específicos de  $P$  y  $T$  se pueden calcular  $P_r$  y  $T_r$ . Entonces se puede obtener un valor de  $z$  de las curvas de la Figura 7.8. ¿Qué tendencias generales se pueden predecir usando las curvas calculadas?

De la Figura 7.8, vemos que para  $P_r < 5.5$ ,  $z < 1$  mientras que  $T_r < 2$ . Esto significa que el gas real ejerce una presión menor que un gas ideal en este intervalo de  $T_r$  y  $P_r$ . Concluí-

FIGURA 7.8

El factor de compresión,  $z$ , en función de  $P_r$  para los valores de  $T_r$  indicados. Las curvas se calcularon usando la ecuación de estado de van der Waals.



mos que para esos valores de  $T_r$  y  $P_r$ , las moléculas están más influenciadas por la parte atractiva del potencial que por la parte repulsiva que proviene del volumen molecular finito. Sin embargo,  $z > 1$  para  $P_r > 7$  en todos los valores de  $T_r$ , así como para todos los valores de  $P_r$  si  $T_r > 4$ . Bajo esas condiciones, el gas real ejerce una presión mayor que un gas ideal. Las moléculas están más influenciadas por la parte repulsiva del potencial que por la parte atractiva.

Usando el factor de compresión, el error de suponer que la presión se puede calcular usando la ley del gas ideal se puede definir mediante

$$\text{Error} = 100 \frac{z-1}{z} \quad (7.11)$$

La Figura 7.8 muestra que la ley del gas ideal tiene un error menor del 30% en el intervalo de  $T_r$  y  $P_r$  en el que domina la parte repulsiva del potencial, si  $P_r < 8$ . Sin embargo, el error puede ser mayor del -300% en el rango de  $T_r$  y  $P_r$  en el que la parte atractiva del potencial domina. El error es mayor cerca de  $T_r = 1$ , debido a que a este valor de la temperatura reducida, coexisten las fases gaseosa y líquida. A la temperatura crítica, o ligeramente por encima, un gas real es mucho más compresible que un gas ideal. Estas curvas se pueden usar para estimar el rango de temperatura en el que el volumen molar de  $\text{H}_2\text{O}(g)$  predicho por la ley del gas ideal es un 10% del resultado predicho por la ecuación de estado de van der Waals en un amplio rango de presiones. A partir de la Figura 7.8, esto es cierto solamente si  $T_r > 2.0$  o si  $T > 1300 \text{ K}$ .

### PROBLEMA EJEMPLO 7.3

Usando la Figura 7.8 y los datos de la Tabla 7.2 (véase el Apéndice B, Tablas de datos), calcule el volumen ocupado por 1.00 kg de  $\text{CH}_4$  gas a  $T = 230 \text{ K}$  y  $P = 68.0 \text{ bar}$ . Calcule  $V - V_{\text{ideal}}$  y el error relativo en  $V$ , si  $V$  se calculara a partir de la ecuación de estado del gas ideal.

#### Solución

A partir de la Tabla 7.2, se pueden calcular  $T_r$  y  $P_r$ :

$$T_r = \frac{230 \text{ K}}{190.56 \text{ K}} = 1.21 \quad \text{y} \quad P_r = \frac{68.0 \text{ bar}}{45.99 \text{ bar}} = 1.48$$

A partir de la Figura 7.8,  $z = 0.63$ .

$$V = \frac{zRT}{P} = \frac{0.70 \times \frac{1000 \text{ g}}{16.04 \text{ g mol}^{-1}} \times 0.08314 \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 230 \text{ K}}{68.0 \text{ bar}} = 11.0 \text{ L}$$

$$V - V_{ideal} = 11.0 \text{ L} - \frac{11.0 \text{ L}}{0.70} = -6.5 \text{ L}$$

$$\frac{V - V_{ideal}}{V} = -\frac{6.5 \text{ L}}{11.0 \text{ L}} = -58\%$$

Debido a que las variables críticas se pueden expresar en términos de los parámetros  $a$  y  $b$  como se muestra en el Problema Ejemplo 7.1, se puede calcular el factor de compresión en el punto crítico. Para la ecuación de estado de van der Waals,

$$z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{1}{R} \times \frac{a}{27b^2} \times 3b \times \frac{27Rb}{8a} = \frac{3}{8} \quad (7.12)$$

La Ecuación (7.12) predice que la compresibilidad crítica es independiente de los parámetros  $a$  y  $b$  y, por tanto, tiene el mismo valor para todos los gases. En la Tabla 7.2 la comparación de esta predicción muestra una coincidencia cualitativa, pero no cuantitativa, con los valores de  $z_c$  determinados experimentalmente. Un análisis similar usando los parámetros críticos obtenidos a partir de la ecuación de Redlich-Kwong también predice que el factor de compresión crítico es independiente de  $a$  y  $b$ . En este caso,  $z_c = 0.333$ . Este valor coincide mejor con los valores listados en la Tabla 7.2 que el calculado usando la ecuación de van der Waals.

## 7.5 Fugacidad y constante de equilibrio para gases reales

Como hemos mostrado en la Sección previa, la presión ejercida por un gas real puede ser mayor o menor que la de un gas ideal. A continuación discutimos cómo afecta este resultado al valor de la constante de equilibrio para una mezcla de gases reactivos. Para un gas ideal puro, el potencial químico en función de la presión tiene la forma (véase Sección 6.3)

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{P}{P^\circ} \quad (7.13)$$

Para construir una expresión análoga para un gas real, escribimos

$$\mu(T, P) = \mu^\circ(T) + RT \ln \frac{f}{f^\circ} \quad (7.14)$$

donde la cantidad  $f$  se denomina **fugacidad** del gas. La fugacidad se puede ver como la presión efectiva que ejerce un gas real. Para densidades correspondientes al rango atractivo del potencial intermolecular,  $G_m^{real} < G_m^{ideal}$  y  $f < P$ . Para densidades correspondientes al rango repulsivo del potencial intermolecular,  $G_m^{real} > G_m^{ideal}$  y  $f > P$ . Esas relaciones se describen en la Figura 7.9.

La fugacidad tiene el comportamiento límite  $f \rightarrow P$  cuando  $P \rightarrow 0$ . El estado estándar de la fugacidad, denotado por  $f^\circ$ , se define como el valor que tendría la fugacidad si el gas se comportara idealmente a 1 bar de presión. Esto es equivalente a decir que  $f^\circ = P^\circ$ . Este estado estándar es un estado estándar hipotético, porque un gas real no exhibe comportamiento ideal a una presión de un bar. Sin embargo, el estado estándar definido de esta manera hace que la Ecuación (7.14) sea idéntica a la Ecuación (7.13) en el límite del gas ideal  $f \rightarrow P$  cuando  $P \rightarrow 0$ .

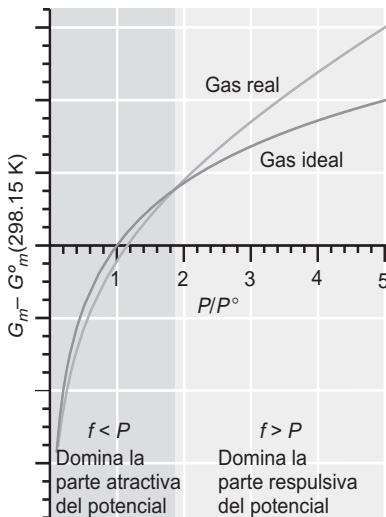


FIGURA 7.9

Para densidades correspondientes al rango atractivo del potencial,  $P < P_{ideal}$ . Por tanto,  $G_m^{real} < G_m^{ideal}$  y  $f < P$ . Las desigualdades se invierten para densidades correspondientes al rango repulsivo del potencial.

La discusión precedente proporciona un método para calcular la fugacidad de un gas dado. ¿Cómo se relacionan la fugacidad y la presión? Para cualquier gas, real o ideal, a  $T$  constante,

$$dG_m = V_m dP \quad (7.15)$$

Por tanto,

$$\begin{aligned} d\mu_{ideal} &= V_m^{ideal} dP \\ d\mu_{real} &= V_m^{real} dP \end{aligned} \quad (7.16)$$

La Ecuación (7.16) muestra que como  $V_m^{ideal} \neq V_m^{real}$ , el potencial químico de un gas real cambia con la presión de forma diferente a como lo hace el potencial químico de un gas ideal. Expresamos la diferencia

$$d\mu_{real} - d\mu_{ideal} = (V_m^{real} - V_m^{ideal})dP \quad (7.17)$$

e integramos la Ecuación (7.17) desde una presión inicial  $P_i$  a una presión final  $P$ :

$$\begin{aligned} \int_{P_i}^P (d\mu_{real} - d\mu_{ideal}) &= [\mu_{real}(P) - \mu_{real}(P_i)] - [\mu_{ideal}(P) - \mu_{ideal}(P_i)] \\ &= \int_{P_i}^P (V_m^{real} - V_m^{ideal}) dP' \end{aligned} \quad (7.18)$$

Las ecuaciones previas nos permiten calcular la diferencia de potencial químico entre un gas real y uno ideal a presión constante  $P$ . Ahora hagamos  $P_i \rightarrow 0$ . En este límite,  $\mu_{real}(P_i) = \mu_{ideal}(P_i)$  debido a que todos los gases reales se aproximan al comportamiento del gas ideal a presión suficientemente baja. La Ecuación (7.18) se convierte en

$$\mu_{real}(P) - \mu_{ideal}(P) = \int_0^P (V_m^{real} - V_m^{ideal}) dP' \quad (7.19)$$


La Ecuación (7.19) proporciona una vía para calcular la fugacidad de un gas real. Usando las Ecuaciones (7.13) y (7.14) en  $\mu_{real}(P)$  y  $\mu_{ideal}(P)$ ,  $P$  y  $f$  se pueden relacionar por

$$\ln f = \ln P + \frac{1}{RT} \int_0^P (V_m^{real} - V_m^{ideal}) dP' \quad (7.20)$$

Como se dispone de los valores tabulados del factor de compresión  $z$  de los gases reales es útil escribir la Ecuación (7.20) en términos de  $z$  sustituyendo  $z = V_m^{real} / V_m^{ideal}$ . El resultado es

$$\ln f = \ln P + \int_0^P \frac{z-1}{P'} dP' \quad \text{o} \quad f = P \exp \left[ \int_0^P \left( \frac{z-1}{P'} \right) dP' \right] \quad \text{o} \quad f = \gamma(P, T)P \quad (7.21)$$

La Ecuación (7.21) proporciona una forma de calcular la fugacidad, si se conoce  $z$  en función de la presión. Se ve que  $f$  y  $P$  están relacionadas mediante el factor de proporcionalidad  $\gamma$ , que se denomina **coeficiente de fugacidad**. Sin embargo,  $\gamma$  no es constante, depende de  $P$  y  $T$ .



**7.4 Fugacidad y coeficiente de fugacidad**

**PROBLEMA EJEMPLO 7.4**

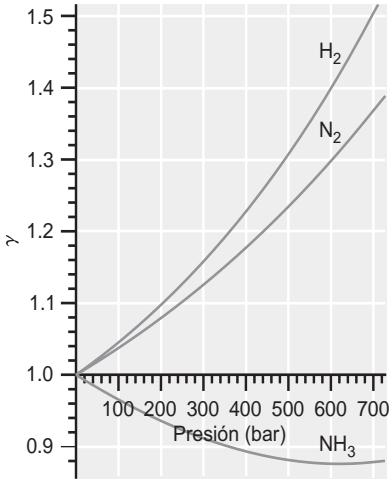
Para  $T > T_B$ , la ecuación de estado  $P(V_m - b) = RT$  es una mejora de la ley del gas ideal, debido a que tiene en cuenta el volumen finito de las moléculas. Deduzca una expresión para el coeficiente de fugacidad para un gas que obedezca esta ecuación de estado.

**Solución**

Como  $z = PV_m/RT = 1 + Pb/RT$ , el coeficiente de fugacidad viene dado por

$$\ln \gamma = \ln \frac{f}{P} = \int_0^P \frac{z-1}{P'} dP' = \int_0^P \frac{b}{RT} dP' = \frac{bP}{RT}$$

Equivalentemente,  $\gamma = e^{bP/RT}$ . Nótese que  $\gamma > 1$  para todo valor de  $P$  y  $T$  porque la ecuación de estado no tiene en cuenta la parte atractiva del potencial intermolecular.



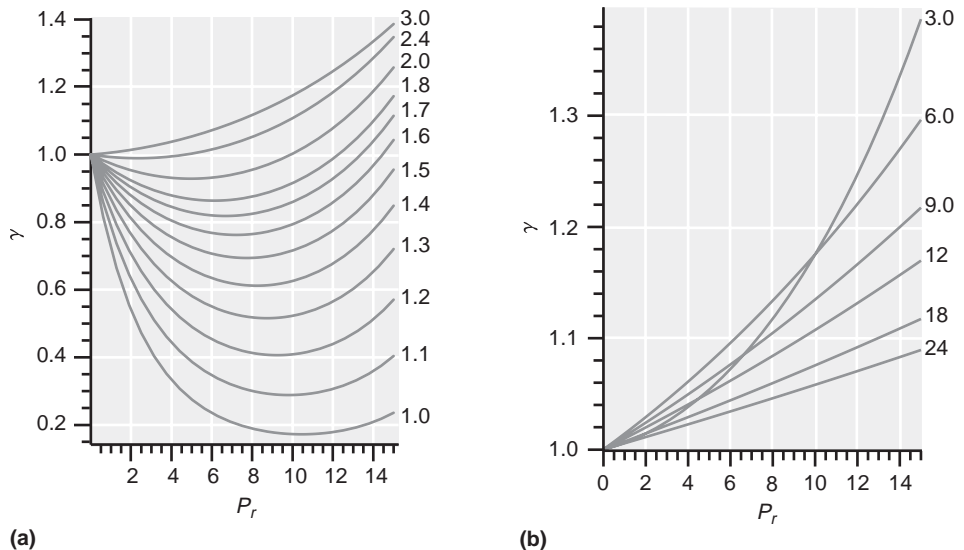
**FIGURA 7.10**  
Coeficientes de fugacidad de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> en función de la presión parcial de los gases para T = 700 K. Los cálculos se han llevado a cabo usando la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman.

En la Figura 7.10 se presentan los valores calculados de  $\gamma(P, T)$  para H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> a T = 700 K. Puede verse que  $\gamma \rightarrow 1$  si  $P \rightarrow 0$ . La razón es que la fugacidad y la presión son iguales en el límite del gas ideal. Se puede formular el siguiente enunciado general acerca de la relación entre  $\gamma$  y  $z$ :  $\gamma(P, T) > 1$  si el integrando de la Ecuación (7.21) satisface la condición  $(z - 1)/P > 0$  para toda presión hasta  $P$ . Similarmente,  $\gamma(P, T) < 1$  si  $(z - 1)/P < 0$  para toda presión hasta  $P$ .

Estas predicciones se puede relacionar con la temperatura de Boyle. Si  $T > T_B$ , entonces  $\gamma(P, T) > 1$  para todas las presiones y la fugacidad es mayor que la presión, y  $\gamma > 1$ . Sin embargo, si  $T < T_B$ , entonces  $\gamma(P, T) < 1$  y la fugacidad es más pequeña que la presión. El último enunciado no es válido para valores muy elevados de  $P_r$ , porque como se muestra en la Figura 7.8,  $z > 1$  para todo valor de  $T$  a tales presiones. ¿Están de acuerdo estas conclusiones con las curvas de la Figura 7.10? Las temperaturas de Boyle para H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y NH<sub>3</sub> son 110, 327 y 995 K, respectivamente. Como a 700 K,  $T > T_B$  para H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, pero  $T < T_B$  para NH<sub>3</sub>, concluimos que  $\gamma > 1$  a todas las presiones para H<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> y  $\gamma < 1$  a presiones muy elevadas de NH<sub>3</sub>. Esas conclusiones son consistentes con los resultados mostrados en la Figura 7.10.

El coeficiente de fugacidad se puede representar en función de  $T_r$  y  $P_r$ . Esto es conveniente porque permite estimar  $\gamma$  para cualquier gas una vez que  $T$  y  $P$  se han expresado como variables reducidas. Las gráficas de  $\gamma$  en función de  $P_r$  y  $T_r$  se muestran en la Figura 7.11. Las curvas se han calculado usando los parámetros de Beattie-Bridgeman para el N<sub>2</sub>, y se sabe que son precisas para el N<sub>2</sub> en todo el rango de temperaturas y presiones reducidas. Su aplicabilidad a otros gases requiere que la ley de los estados correspondientes sea válida. Como muestra la Figura 7.7, esto generalmente es una buena suposición.

**FIGURA 7.11**  
Coeficiente de fugacidad en función de la presión reducida, para los valores indicados de temperatura reducida.



(a)

(b)



¿Cuáles son las consecuencias del hecho de que  $f \neq P$ , exceptuando el límite del gas diluido? Como el potencial químico de un gas en una mezcla de reacción viene dado por la Ecuación (7.14), la constante de equilibrio termodinámico para un gas real,  $K_f$ , debe expresarse en términos de las fugacidades. Por tanto,  $K_f$  para la reacción  $3/2\text{H}_2 + 1/2\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$  viene dada por

$$K_f = \frac{\left(\frac{f_{\text{NH}_3}}{f^\circ}\right)}{\left(\frac{f_{\text{N}_2}}{f^\circ}\right)^{1/2} \left(\frac{f_{\text{H}_2}}{f^\circ}\right)^{3/2}} = \frac{\left(\frac{\gamma_{\text{NH}_3} P_{\text{NH}_3}}{P^\circ}\right)}{\left(\frac{\gamma_{\text{N}_2} P_{\text{N}_2}}{P^\circ}\right)^{1/2} \left(\frac{\gamma_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2}}{P^\circ}\right)^{3/2}} = K_P \frac{\gamma_{\text{NH}_3}}{(\gamma_{\text{N}_2})^{1/2} (\gamma_{\text{H}_2})^{3/2}} \quad (7.22)$$

Ahora calcularemos como ejemplo el error cometido al azar de  $K_P$  en lugar de  $K_f$  para calcular la constante de equilibrio, para la reacción de síntesis del amoníaco a 700 K y una presión total de 400 bares. En la síntesis industrial del amoníaco, las presiones parciales del  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$  y  $\text{NH}_3$  son, típicamente 270, 90 y 40 bares, respectivamente. Los coeficientes de fugacidad calculados usando la ecuación de estado de Beattie-Bridgeman en esas condiciones son  $\gamma_{\text{H}_2} = 1.11$ ,  $\gamma_{\text{N}_2} = 1.04$  y  $\gamma_{\text{NH}_3} = 0.968$ . Por tanto,

$$K_f = K_P \frac{(0.968)}{(1.04)^{1/2} (1.11)^{3/2}} = 0.917 K_P \quad (7.23)$$

Nótese que  $K_f$  es menor que  $K_P$  para las condiciones de interés. La concentración de  $\text{NH}_3$  en el equilibrio es proporcional a la constante de equilibrio, como se muestra en la Sección 6.14.

$$x_{\text{NH}_3} = (x_{\text{N}_2})^{1/2} (x_{\text{H}_2})^{3/2} \left(\frac{P}{P^\circ}\right) K_f \quad (7.24)$$

¿Qué conclusiones se pueden obtener de este cálculo? Si se usara  $K_P$  en lugar de  $K_f$ , la fracción molar de amoníaco calculada tendría un error del 29%, que es un error significativo en el cálculo de la viabilidad económica de una planta de producción. Sin embargo, para presiones próximas a 1 bar, los coeficientes de actividad para la mayoría de gases son muy próximos a la unidad, como puede verse en la Figura 7.11. Por tanto, en las condiciones típicas del laboratorio, la fugacidad de un gas puede hacerse igual a su presión parcial si  $P$ ,  $V$  y  $T$  no están próximas a sus valores críticos.

## Vocabulario

coeficiente de fugacidad	ecuación de estado de Redlich-Kwong	ley de los estados correspondientes
constantes críticas	ecuación de estado de van der Waals	presión de vapor
construcción de Maxwell	ecuación de estado del virial	temperatura crítica
ecuación de estado de Beattie-Bridgeman	factor de compresión	temperatura de Boyle
	fugacidad	

## Cuestiones sobre conceptos

**C7.1** Explique por qué las oscilaciones en la región de coexistencia de dos fases usando las ecuaciones de estado de Redlich-Kwong y de van der Waals (véase Figura 7.4) no corresponden a la realidad.

**C7.2** Explique el significado de la temperatura de Boyle.

**C7.3** El valor de la temperatura de Boyle aumenta con la fuerza de las interacciones atractivas entre las moléculas.

Disponga en orden creciente las temperaturas de Boyle de los gases Ar,  $\text{CH}_4$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$ .

**C7.4** ¿El coeficiente de fugacidad de un gas por encima de la temperatura de Boyle es menor que a bajas presiones?

**C7.5** Usando el concepto de potencial intermolecular, explique por qué se puede esperar que dos gases en estados correspondientes tengan el mismo valor de  $z$ .

**C7.6** Mirando los valores de  $a$  y  $b$  de la ecuación de estado de van der Waals, decida cuándo 1 mol de  $O_2$  o  $H_2O$  tiene la presión más alta, para el mismo valor de  $T$  y  $V$ .

**C7.7** Consideremos la comparación efectuada entre los resultados exactos y los basados en cálculos usando las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong de las Figuras 7.1 y 7.5. Está claro que una de esas ecuaciones de estado es mejor que la otra ¿en qué condiciones?

**C7.8** ¿Por qué el estado estándar de la fugacidad,  $f^\circ$ , es igual al estado estándar de la presión,  $P^\circ$ ?

**C7.9** Para una serie de condiciones dadas, la fugacidad de un gas es mayor que la presión. ¿Qué diríamos de la interacción entre las moléculas del gas?

**C7.10** Un sistema conteniendo argón gas está a la presión  $P_1$  y temperatura  $T_1$ . ¿Cómo estimaría el coeficiente de fugacidad del gas?

## Problemas

**P7.1** Una muestra conteniendo 35.0 g de Ar está encerrada en un contenedor de volumen 0.165 L a 390 K. Calcule  $P$  usando las ecuaciones de estado del gas ideal, van der Waals y Redlich-Kwong. A partir de los resultados, ¿domina en estas condiciones la contribución atractiva o la repulsiva del potencial de interacción?

**P7.2** Calcule la densidad de  $O_2(g)$  a 375 K y 385 bar usando las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals. Use una solución numérica de la ecuación para resolver la ecuación de van der Waals para  $V_m$  o use una aproximación iterativa partiendo de igualar  $V_m$  al resultado del gas ideal. A partir de los resultados ¿domina en estas condiciones la contribución atractiva o la repulsiva del potencial de interacción?

**P7.3** A 500 K y 400 bares, la densidad del  $N_2$  determinada experimentalmente es  $7.90 \text{ mol L}^{-1}$ . Compárela con los valores calculados a partir de las ecuaciones del gas ideal y de Redlich-Kwong. Use una solución numérica de la ecuación de Redlich-Kwong para  $V_m$  o use una aproximación iterativa igualando  $V_m$  al resultado del gas ideal. Discuta los resultados.

**P7.4** Las temperaturas de Boyle observadas para  $H_2$ ,  $N_2$  y  $CH_4$  son 110, 327 y 510 K, respectivamente. Compare esos valores con los calculados para un gas de van der Waals con los parámetros apropiados.

**P7.5** Calcule los parámetros de van der Waals del metano a partir de las constantes críticas.

**P7.6** Calcule los parámetros de Redlich-Kwong del metano a partir de los valores de las constantes críticas.

**P7.7** Use la ley de los estados correspondientes y la Figura 7.8 para estimar el volumen molar del metano a  $T = 285 \text{ K}$  y  $P = 180 \text{ bar}$ .

**P7.8** Calcule los valores de  $P$  y  $T$  para los que  $H_2(g)$  está en un estado correspondiente a  $Xe(g)$  a 450 K y 85.0 bar.

**P7.9** Suponga que la ecuación de estado de un gas se puede escribir en la forma  $P(V_m - b(T)) = RT$ . Deduzca una expresión para  $\beta = 1/V (\partial V / \partial T)_P$  y  $\kappa = -1/V (\partial V / \partial P)_T$  de tal gas en términos de  $b(T)$ ,  $db(T)/dT$ ,  $P$  y  $V_m$ .

**P7.10** Un mol de Ar inicialmente a 298 K sufre una expansión adiabática a la presión de  $P_{\text{externa}} = 0$  a partir de

volumen de 20.0 hasta un volumen de 65.0 L. Calcule la temperatura final usando las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals.

**P7.11** Un mol de Ar sufre una expansión isotérmica reversible desde un volumen inicial de 1.00 L hasta un volumen final de 65.0 L a 298 K. Calcule el trabajo efectuado en este proceso usando las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals. ¿Qué porcentaje de trabajo efectuado por el gas de van der Waals proviene del potencial atractivo?

**P7.12**  $z = (V_m/V_m - b) - a/RTV_m$ , para un gas de van der Waals. Desarrolle el primer término en serie de Taylor en el límite  $V_m \gg b$  para obtener  $z \approx 1 + (b - a/RT)(1/V_m)$ .

**P7.13** Demuestre que  $T\beta = 1 + T(\partial \ln z / \partial T)_P$  y que  $P\kappa = 1 - P(\partial \ln z / \partial P)_T$ .

**P7.14** Un gas de van der Waals tiene un valor de  $z = 1.00084$  a 298 K y 1 bar y la temperatura de Boyle del gas es 125 K. Debido a que la densidad es baja, se puede calcular  $V_m$  a partir de la ley del gas ideal. Use esta información y el resultado del Problema 7.12 para estimar  $a$  y  $b$ .

**P7.15** Las constantes críticas experimentales del  $H_2O$  son  $T_c = 647.14 \text{ K}$ ,  $P_c = 220.64 \text{ bar}$  y  $V_{c,m} = 55.95 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$ . Use los valores de  $P_c$  y  $T_c$  para calcular  $V_c$ . Suponga que  $H_2O$  se comporta como (a) un gas ideal, (b) un gas de van der Waals y (c) un gas de Redlich-Kwong en el punto crítico. Para las partes (b) y (c), use las fórmulas para el factor de compresión crítico. Compare las respuestas con los valores experimentales.

**P7.16** Otra ecuación de estado es la ecuación de Bertholet,  $V_m = (RT/P) + b - (a/RT^2)$ . Deduzca las expresiones para  $\beta = 1/V (\partial V / \partial T)_P$  y  $\kappa = -1/V (\partial V / \partial P)_T$  a partir de la ecuación de Bertholet en términos de  $V$ ,  $T$  y  $P$ .

**P7.17**  $V_m = (RT/P) + b - (a/RT^2)$ , para la ecuación de Bertholet. Encuentre una expresión para la temperatura de Boyle en términos de  $a$ ,  $b$  y  $R$ .

**P7.18** La densidad del  $H_2O$  determinada experimentalmente a 200 bares y 800 K es  $537 \text{ g L}^{-1}$ . Calcule  $z$  y  $V_m$  a partir de esta información. Compare este resultado con la estimación a partir de la Figura 7.8. ¿Cuál es el error relativo al usar la Figura 7.8, en este caso?

**P7.19** El volumen de una molécula esférica se puede estimar como  $V = b/4N_A$  donde  $b$  es el parámetro de van der

Waals y  $N_A$  es el número de Avogadro. Justifique esta relación considerando una molécula esférica de radio  $r$ , con volumen  $V = 4/3 \pi r^3$ . ¿Cuál es el volumen centrado en la molécula que es excluido por el centro de masas de una segunda molécula en términos de  $V$ ? Multiplique este volumen por  $N_A$  y hágalo igual a  $b$ . Prorratee este volumen por igual entre las moléculas para llegar a  $V = b/4N_A$ . Calcule el radio de una molécula de metano a partir del valor del parámetro  $b$  de van der Waals.

**P7.20** ¿A qué temperatura tiene valor máximo la pendiente de la curva  $z$  frente a  $P$  cuando  $P \rightarrow 0$  para un gas de van der Waals? ¿Cuál es el valor de la pendiente máxima?

**P7.21** Demuestre que las ecuaciones de estado de van der Waals y Redlich-Kwong se reducen a la ecuación de estado del gas ideal en el límite de baja densidad.

**P7.22** Demuestre que el segundo coeficiente del virial para un gas de van der Waals viene dada por

$$B(T) = \frac{1}{RT} \left( \frac{\partial z}{\partial \frac{1}{V_m}} \right)_T = b - \frac{a}{RT}$$

**P7.23** Para un gas a una temperatura dada, la compresibilidad se describe por la ecuación empírica

$$z = 1 - 9.00 \times 10^{-3} \frac{P}{P^\circ} + 4.00 \times 10^{-5} \left( \frac{P}{P^\circ} \right)^2$$

donde  $P^\circ = 1$  bar. Calcule el coeficiente de fugacidad para  $P = 100, 200, 300, 400$  y  $500$  bar. ¿Para cuál de estos valores el coeficiente de fugacidad es mayor que uno?

**P7.24** Para valores de  $z$  casi de uno, es una buena aproximación escribir  $z(P) = 1 + (\partial z / \partial P)_T P$ . Si  $z = 1.00054$  a  $0^\circ\text{C}$  y  $1$  bar, y la temperatura de Boyle del gas es  $220$  K, calcular los valores de  $V_m, a$  y  $b$  para el gas de van der Waals.

**P7.25** Calcule el volumen crítico para el etano, usando los datos de  $T_c$  y  $P_c$  de la Tabla 7.2 (véase el Apéndice B, Tablas de datos) suponiendo (a) la ecuación de estado del gas ideal y (b) la ecuación de estado de van der Waals. Use una aproximación iterativa para obtener  $V_c$  a partir de la ecuación de van der Waals, partiendo del resultado del gas ideal. ¿En qué grado coinciden los valores calculados con los valores tabulados de  $V_c$ ?

## Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

**W7.1** En este problema, el estudiante tiene la posibilidad de usar la ecuación de estado de van der Waals. Usando el cursor para una sustancia dada se generan una serie de isotermas variando la temperatura y el volumen inicial. Los botones permiten elegir entre más de 20 gases.

- El estudiante genera una serie de curvas  $P$ - $V$  en por encima de temperatura crítica para un gas particular, y explica la tendencia de la ratio  $P_{vdW}/P_{ideal}$  en función de  $V$  para una  $T$  dada, y en función de  $T$  para un  $V$  dado.
- El factor de compresión  $z$  se calcula para dos gases al mismo valor de  $T_r$  y se efectúa una representación gráfica frente a  $P$  y  $P_r$ . Se comprueba el grado de validez de la ley de estados correspondientes.

**W7.2** Se efectúa una comparación cuantitativa entre las ecuaciones de estado del gas ideal y de van der Waals para uno de entre más de 20 gases diferentes. Se varía la temperatura usando un cursor y se calculan  $P_{ideal}, P_{vdW}$  el error relativo  $P_{vdW}/P_{vdW} - P_{ideal}$ , y la densidad del gas relativa al punto crítico. Al estudiante se le pregunta por

la determinación del rango de presiones y temperaturas en las que la ley del gas ideal da resultados razonablemente precisos.

**W7.3** Se calculan el factor de compresión y el volumen molar para un gas ideal y un gas de van der Waals en función de la presión y la temperatura. Esas variables se varían usando el cursor. Los botones permiten elegir entre más de 20 gases. Se calcula el error relativo  $V_{vdW}/V_{vdW} - V_{ideal}$  y la densidad del gas relativa al punto crítico. Al estudiante se le pregunta por la determinación del rango de presiones y temperaturas en las que la ley del gas ideal da resultados razonablemente precisos para el volumen molar.

**W7.4** La fugacidad y el coeficiente de fugacidad se determinan en función de la presión y temperatura para un gas modelo. Estas variables se pueden variar usando el cursor. Al estudiante se le pregunta por la determinación de la temperatura de Boyle y también el rango de presión en el que la fugacidad es mayor o menor que la presión del gas ideal para la temperatura seleccionada.



# Diagramas de fases y estabilidad relativa de los sólidos, líquidos y gases

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 8.1 ¿Qué determina la estabilidad relativa de las fases sólida, líquida y gaseosa?
- 8.2 El diagrama de fases presión-temperatura
- 8.3 Diagramas de fases presión-volumen y presión-volumen-temperatura
- 8.4 Base teórica del diagrama de fases  $P$ - $T$ .
- 8.5 Uso de la ecuación de Clapeyron para calcular la presión de vapor en función de  $T$
- 8.6 La presión de vapor de una sustancia pura depende de la presión aplicada
- 8.7 Tensión superficial
- 8.8 Química en fluidos supercríticos
- 8.9 Cristales líquidos y pantallas LCD

Nuestra experiencia nos dice que la forma sólida de la materia está favorecida a baja temperatura, y que la mayoría de sustancias puede existir en fase líquida y gaseosa a alta temperatura. En este Capítulo se desarrollan criterios que nos permiten determinar cuál de esas fases está favorecida a una temperatura y presión dadas. Se discuten las condiciones bajo las cuales pueden coexistir en equilibrio dos o tres fases de una sustancia pura, así como las propiedades inusuales de los fluidos supercríticos. Los diagramas de fases  $P$ - $T$ ,  $P$ - $V$  y  $P$ - $V$ - $T$  resumen toda esta información en una forma tal que es muy útil para los químicos. ■

## 8.1 ¿Qué determina la estabilidad relativa de las fases sólida, líquida y gaseosa?

Las sustancias se encuentran en fases sólida, líquida y gaseosa. **Fase** se refiere a la forma de la materia que es uniforme con respecto a la composición química y el estado de agregación de ambas escalas de longitud, macroscópica y microscópica. Por ejemplo, el agua líquida en un vaso es un sistema de fase única, pero una mezcla de hielo y agua líquida consta de dos fases distintas, cada una de las cuales es uniforme en las escalas de longitud macroscópica y microscópica. Pese a que una sustancia puede existir en varias fases sólidas diferentes, solamente puede existir en un único estado gaseoso. La mayor parte de las sustancias tiene un único estado líquido, pero hay excepciones tales como el helio, que puede ser un líquido normal o superfluido. En esta Sección, se discuten las condiciones bajo las cuales una sustancia pura forma espontáneamente un sólido, líquido o gas.

La experiencia demuestra que conforme  $T$  disminuye de 300 a 250 K a presión atmosférica, el agua líquida se convierte a la fase sólida. Similarmente, conforme se calienta el agua líquida hasta 400 K a presión atmosférica, se vaporiza a fase gas. La experiencia también muestra que si un bloque sólido de dióxido de carbono se sitúa en un contenedor abierto a 1 bar, se sublima con el tiempo, sin pasar a través de la fase líquida. Debido a esta propiedad, se conoce al  $\text{CO}_2$  sólido como hielo seco. Estas observaciones se pueden generalizar a que la fase sólida es el estado más estable de una sustancia a temperaturas suficientemente bajas, y que la fase gas es el estado más estable de una sustancia a temperaturas suficientemente altas. El estado líquido es estable a temperaturas intermedias si existe a la presión de interés. ¿Qué determina que las fases sólida, líquida o gas sean las más estables a una temperatura y presión dadas?

Como se discutió en el Capítulo 6, el criterio de estabilidad a presión y temperatura constantes es que se minimice la energía de Gibbs,  $G(T, P, n)$ . Como para una sustancia pura,

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} = \left( \frac{\partial [nG_m]}{\partial n} \right)_{T,P} = G_m$$

donde  $n$  designa el número de moles de sustancia del sistema, entonces  $d\mu = dG_m$  y podemos expresar el diferencial  $d\mu$  como

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP \quad (8.1)$$

que es idéntico en contenido a la Ecuación (6.19). A partir de esta Ecuación, se puede determinar cómo varía  $\mu$  con los cambios de  $P$  y  $T$ :

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_P = -S_m \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = V_m \quad (8.2)$$

Como  $S_m$  y  $V_m$  son siempre positivas,  $\mu$  decrece conforme aumenta la temperatura y aumenta conforme lo hace la presión. La Sección 5.4 demuestra que  $S$  varía suavemente con  $T$  (como  $\ln T$ ). Por tanto, en un intervalo limitado de  $T$ , una representación de  $\mu$  frente a  $T$  a  $P$  constante, es una línea recta de pendiente negativa.

Es también sabido de la experiencia que se absorbe calor conforme un sólido funde para formar un líquido, y conforme un líquido se vaporiza para formar un gas. Ambos procesos son endotérmicos. Esta observación muestra que  $\Delta S = \Delta H/T$  es positivo en ambos cambios de fase reversibles a temperatura constante. Como la capacidad calorífica siempre es positiva para un sólido, líquido o gas, la entropía de las tres fases sigue el orden:

$$S_m^{\text{gas}} > S_m^{\text{líquido}} > S_m^{\text{sólido}} \quad (8.3)$$

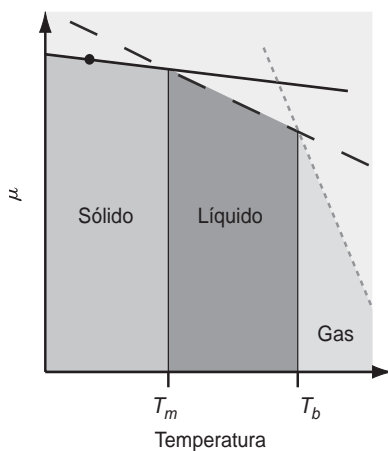


FIGURA 8.1

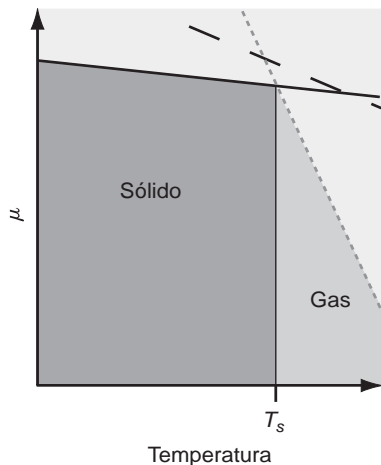
El potencial químico de una sustancia en los estados sólido (línea continua), líquido (línea de trazos) y gaseoso (línea punteada) se representan en función de la temperatura para un valor dado de la presión. La sustancia funde a la temperatura  $T_m$ , correspondiendo a la intersección de las líneas sólida y líquida. Hierve a la temperatura  $T_b$ , correspondiendo a la intersección de las líneas líquida y gas. Los rangos de temperatura en los que las diferentes fases son más estables se indican con las áreas sombreadas.

En la Figura 8.1 se representa la relación funcional entre  $\mu$  y  $T$  para las fases sólida, líquida y gas para un valor dado de  $P$ . La entropía de una fase es el valor de la pendiente de la línea  $\mu$  frente a  $T$ , y las entropías relativas de las tres fases vienen dadas por la Ecuación (8.3). El estado más estable del sistema a cualquier temperatura dada es el de la fase que tiene el menor  $\mu$ .

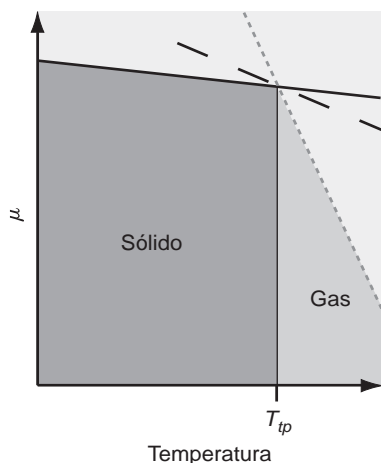
Supongamos que el estado inicial del sistema está descrito mediante el punto de la Figura 8.1. Puede verse que el estado más estable es la fase sólida, porque  $\mu$  de las fases líquida y gas es mucho mayor que para el sólido. Conforme aumenta la temperatura, el potencial químico disminuye ya que  $\mu$  recorre la línea continua. Sin embargo, como la pendiente de las líneas de las fases líquida y gas es mayor que para la fase sólida, cada una de esas líneas  $\mu$  frente a  $T$  interseca a la línea de la fase sólida en algún valor de  $T$ . En la Figura 8.1, la línea líquida interseca la línea sólida en  $T_m$ , que se denomina temperatura de fusión. A esta temperatura, las fases sólida y líquida coexisten y están en equilibrio termodinámico. Sin embargo, si la temperatura aumenta en una cantidad infinitesimal  $dT$ , el sólido fundirá completamente debido a que la fase líquida tienen un potencial químico menor a  $T_m + dT$ . Similarmente, las fases líquida y gas están en equilibrio termodinámico a  $T_b$ . Para  $T > T_b$ , el sistema está enteramente en la fase gas. Nótese que la progresión de sólido  $\rightarrow$  líquido  $\rightarrow$  gas conforme aumenta  $T$  a este valor de  $P$  se puede explicar sin otra información que  $(\partial\mu/\partial T)_P = -S_m$  y que  $S_m^{\text{gas}} > S_m^{\text{líquido}} > S_m^{\text{sólido}}$ .

Si la temperatura cambia demasiado rápidamente, no puede alcanzarse el estado de equilibrio del sistema. Por ejemplo, es posible formar un líquido sobrecalentado, en el que la fase líquida es metaestable por encima de  $T_b$ . Los líquidos sobrecalentados son peligrosos, porque sufren un gran aumento de volumen si el sistema se convierte súbitamente a la fase vapor estable. A menudo se usan en los laboratorios químicos raspaduras de ebullición que impiden la formación de líquidos sobrecalentados. Similarmente, es posible formar un líquido sobreenfriado, en cuyo caso el líquido es metaestable por debajo de  $T_m$ . Los vidrios se hacen enfriando un líquido viscoso lo suficientemente rápido como para evitar la cristalización. Estos materiales desordenados carecen de la periodicidad de los cristales, pero se comportan mecánicamente como los sólidos. Se puede usar una siembra de cristales para impedir el sobreenfriamiento si la viscosidad del líquido no es demasiado elevada y la velocidad de enfriamiento es suficientemente baja. Los cristales líquidos, que se pueden ver como un estado de la materia intermedio entre sólido y líquido, serán discutidos en la Sección 8.8.

En la Figura 8.1, consideramos los cambios con  $T$  a  $P$  constante. ¿Cómo se ve afectada la estabilidad relativa de las tres fases afectadas si cambia  $P$  a  $T$  constante? De la Ecuación (8.2),  $(\partial\mu/\partial P)_T = V_m$  y  $V_m^{\text{gas}} \gg V_m^{\text{líquido}} > V_m^{\text{sólido}}$ . Para la mayor parte de sustancias,  $V_m^{\text{líquido}} > V_m^{\text{sólido}}$ . Por



(a)



(b)

FIGURA 8.3

Se representa el potencial químico de una sustancia en estado sólido (línea continua), líquido (línea de trazo) y gaseoso (línea punteada), en función de la temperatura para un valor fijo de la presión. (a) La presión se sitúa por debajo de la presión del punto triple y el sólido sublima. (b) La presión corresponde a la presión del punto triple. A  $T_{tp}$ , las tres fases coexisten en equilibrio. Las áreas sombreadas corresponden al rango de temperaturas en el que las fases son más estables. La fase líquida no es estable en la (a), y sólo es estable a la temperatura de  $T_{tp}$ , en la parte (b).

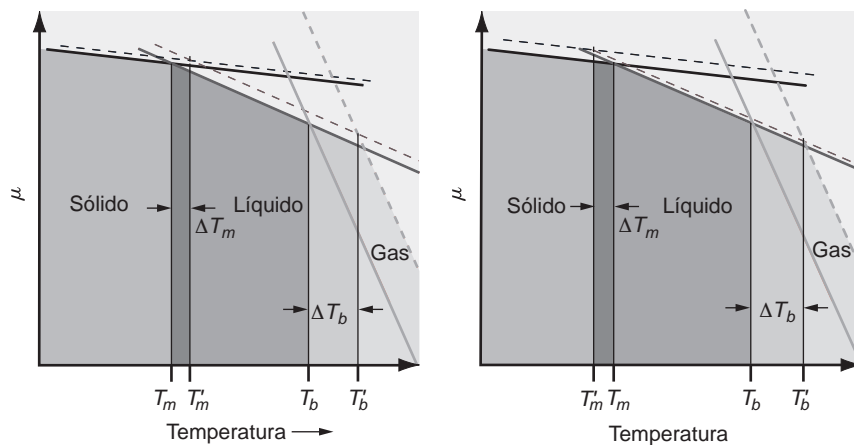


FIGURA 8.2

Las líneas continuas muestran  $\mu$  en función de la temperatura para las tres fases a  $P = P_1$ . Las líneas de trazos muestran la misma información para  $P = P_2$ , donde  $P_2 > P_1$ . Las temperaturas no prima se refieren a  $P = P_1$  y las temperaturas prima a  $P = P_2$ . El diagrama de la izquierda se aplica si  $V_m^{\text{líquido}} > V_m^{\text{sólido}}$ . El diagrama de la derecha se aplica si  $V_m^{\text{líquido}} < V_m^{\text{sólido}}$ . Los desplazamientos en las líneas continuas están muy exagerados. Las áreas sombreadas corresponden al rango de temperatura en el que las fases son más estables. El área sombreada entre  $T_m$  y  $T'_m$  corresponde a sólido o líquido, dependiendo de  $P$ . El área sombreada entre  $T_b$  y  $T'_b$  corresponde a líquido o gas, dependiendo de  $P$ .

tanto, la línea  $\mu$  frente a  $T$  para el gas cambia mucho más rápidamente (en un factor  $\sim 1000$ ) con  $P$  que las líneas líquida y sólida. En la Figura 8.2 se ilustra este comportamiento, pudiendo ver que el punto en el que las líneas sólida y líquida intersecan se desplaza conforme la presión se incrementa. Como  $V_m^{\text{gas}} \gg V_m^{\text{líquido}} > 0$ , un aumento de la presión siempre da lugar a una **elevación del punto de ebullición**. Un incremento de la presión da lugar a una **elevación del punto de congelación** si  $V_m^{\text{líquido}} > V_m^{\text{sólido}}$  y a una **disminución del punto de congelación** si  $V_m^{\text{líquido}} < V_m^{\text{sólido}}$ , como en el caso del agua. Pocas sustancias obedecen la relación  $V_m^{\text{líquido}} < V_m^{\text{sólido}}$  y las consecuencias de este inusual comportamiento para el agua se discuten en la Sección 8.2.

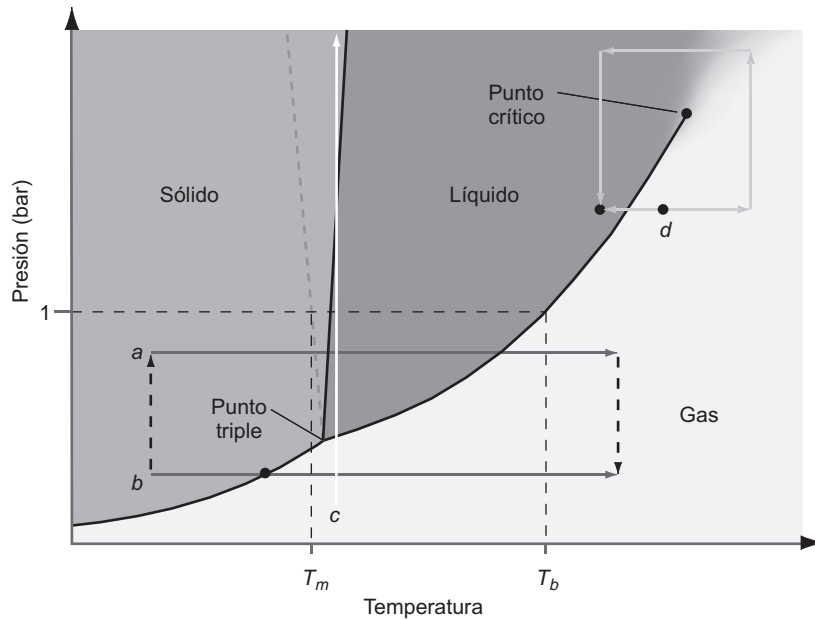
La línea  $\mu$  frente a  $T$  para un gas cambia mucho más rápidamente con  $P$  que las líneas del líquido y el sólido. En consecuencia, los cambios de  $P$  pueden modificar la secuencia de fases al aumentar  $T$  respecto al orden “normal” sólido  $\rightarrow$  líquido  $\rightarrow$  gas mostrado en la Figura 8.1. Por ejemplo, la sublimación del hielo seco a 298 K y 1 bar se puede explicar usando la Figura 8.3a. Para el  $\text{CO}_2$  a la presión normal, la línea  $\mu$  frente a  $T$  para el líquido interseca la correspondiente línea para el sólido a una temperatura más elevada que la línea gaseosa. Por tanto la transición sólido  $\rightarrow$  líquido es desfavorable energéticamente con respecto a la transición sólido  $\rightarrow$  gas a esta presión. Bajo estas condiciones, el sólido sublima y la temperatura de transición  $T_s$  se denomina **temperatura de sublimación**. Hay también una presión a la cual las líneas  $\mu$  frente a  $T$  de las tres fases se cortan en el mismo punto. Los valores  $P$ ,  $V_m$  y  $T$  para este punto especifican el **punto triple**, así llamado porque en este punto las tres fases coexisten en equilibrio. Éste es el caso que se muestra en la Figura 8.3b. Las temperaturas del punto triple para un conjunto de sustancias se relacionan en la Tabla 8.1 (véase Apéndice B, Tablas de Datos).

## 8.2 El diagrama de fases presión-temperatura

Como se mostró en la Sección previa, a un valor dado de presión y temperatura, un sistema que contiene una sustancia pura puede constar de una sola fase, dos fases en equilibrio o tres fases en equilibrio. La utilidad de un **diagrama de fases** es disponer esta información gráficamente. Pese a que cualesquiera dos variables macroscópicas del sistema  $P$ ,  $V$  y  $T$  se pueden usar para construir un diagrama de fases, es particularmente útil el diagrama  $P$ - $T$ . En esta Sección, se discuten las características del diagrama de fases  $P$ - $T$  que son comunes

FIGURA 8.4

Un diagrama de fases  $P$ - $T$  representa las regiones de fase única, las curvas de coexistencia de dos fases en equilibrio y un punto triple. En el texto se describen los procesos correspondientes a los caminos  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $d$ . Se muestran dos curvas de coexistencia sólido-líquido. Para la mayor parte de las sustancias, se observa la línea continua que tiene pendiente positiva. Para el agua, la línea punteada corresponde a la pendiente negativa observada.



para las sustancias puras. Los diagramas de fases se determinan, en general, experimentalmente, pues en un material específico son las fuerzas entre los átomos las que determinan qué fases son estables a una presión y temperatura dadas. Los cálculos a gran escala han llegado a ser suficientemente precisos como para que la mayor parte de los rasgos del diagrama de fases se puedan obtener usando modelos teóricos microscópicos. Sin embargo, como se muestra en la Sección 8.3, la Termodinámica puede decir mucho del diagrama de fases sin considerar las propiedades microscópicas del sistema.

En el **diagrama de fases  $P$ - $T$**  que se muestra en la Figura 8.4, una sustancia pura presenta regiones de estabilidad en función de la presión y la temperatura. La mayor parte de los puntos  $P,T$  corresponden a una fase única sólida, líquida o gas. En el punto triple, las tres fases coexisten. El punto triple del agua está situado a 273.16 K y 611 Pa. Todos los puntos  $P,T$  para los que coexisten las dos mismas fases en equilibrio caen sobre una curva. Tal curva se denomina **curva de coexistencia**. En la Figura 8.4 se muestran tres curvas de coexistencia separadas, correspondientes a la coexistencia sólido-gas, sólido-líquido y gas-sólido. Como se muestra en la Sección 8.4, las pendientes de las curvas sólido-gas y líquido-gas son siempre positivas. La pendiente de la curva sólido-líquido puede ser positiva o negativa.

El punto de ebullición de una sustancia se define como la temperatura a la que la presión de vapor de una sustancia iguala a la presión externa. La **temperatura de ebullición estándar** es la temperatura a la que la presión de vapor de una sustancia es 1 bar. La **temperatura de ebullición normal** es la temperatura a la que la presión de vapor de una sustancia es 1 atm. En la Tabla 8.1 se dan valores de las temperaturas de ebullición y congelación normal para una serie de sustancias. Como 1 bar es ligeramente menor que 1 atm, la temperatura de ebullición estándar es ligeramente menor que la temperatura de ebullición normal. En las curvas de equilibrio entre dos fases en las que una de las fases que coexisten es el gas,  $P$  se refiere a la **presión de vapor** de la sustancia. En todas las regiones  $P$  indica la presión hidrostática que sería ejercida sobre la sustancia pura si estuviera confinada en un conjunto de pistón y cilindro.

La curva de coexistencia sólido-líquido establece el punto de fusión en función de la presión. La magnitud de la pendiente de esta curva es grande, como se probó en la Sección 8.4. Por tanto,  $T_m$  depende suavemente de la presión. La pendiente de la curva es positiva, y la temperatura de fusión aumenta con la presión como siempre que el sólido sea más denso que el líquido. Éste es el caso en la mayor parte de las sustancias. La pendiente es negativa y la temperatura de fusión decrece con la presión si el sólido es menos denso que el líquido. El agua es una de las pocas sustancias que exhibe este comportamiento. Imagine la magia de las plantas acuáticas y animales en las zonas climáticas en las que la temperatura cae rutina-



TABLA 8.3

Temperaturas de fusión y ebullición y entalpías de transición a 1 atm de presión

Sustancia	Nombre	pf (K)	$\Delta H_{\text{fusión}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) a $T_m$	pe (K)	$H_{\text{vaporización}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) a $T_b$
Ar	Argón	83.8	1.12	87.3	6.43
Cl <sub>2</sub>	Cloro	171.6	6.41	239.18	20.41
Fe	Hierro	1811	13.81	3023	349.5
H <sub>2</sub>	Hidrógeno	13.81	0.12	20.4	0.90
H <sub>2</sub> O	Agua	273.15	6.010	373.15	40.65
He	Helio	0.95	0.021	4.22	0.083
I <sub>2</sub>	Iodo	386.8	14.73	457.5	41.57
N <sub>2</sub>	Nitrógeno	63.5	0.71	77.5	5.57
Na	Sodio	370.87	2.60	1156	98.0
NO	Óxido nítrico	109.5	2.3	121.41	13.83
O <sub>2</sub>	Oxígeno	54.36	0.44	90.7	6.82
SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre	197.6		263.1	24.94
Si	Silicio	1687	50.21	2628	359
W	Wolframio	3695	52.31	5933	422.6
Xe	Xenón	161.4	1.81	165.11	12.62
CCl <sub>4</sub>	Tetracloruro de carbono	250	3.28	349.8	29.82
CH <sub>4</sub>	Metano	90.68	0.94	111.65	8.19
CH <sub>3</sub> OH	Metanol	175.47	3.18	337.7	35.21
CO	Monóxido de carbono	68	0.83	81.6	6.04
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Eteno			169.38	13.53
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	Etano	90.3	2.86	184.5	14.69
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Etanol	159.0	5.02	351.44	38.56
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano	85.46	3.53	231.08	19.04
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	Piridina			388.38	35.09
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benceno	278.68	9.95	353.24	30.72
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Fenol	314.0	11.3	455.02	45.69
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Tolueno	178.16	6.85	383.78	33.18
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naftaleno	353.3	17.87	491.14	43.18

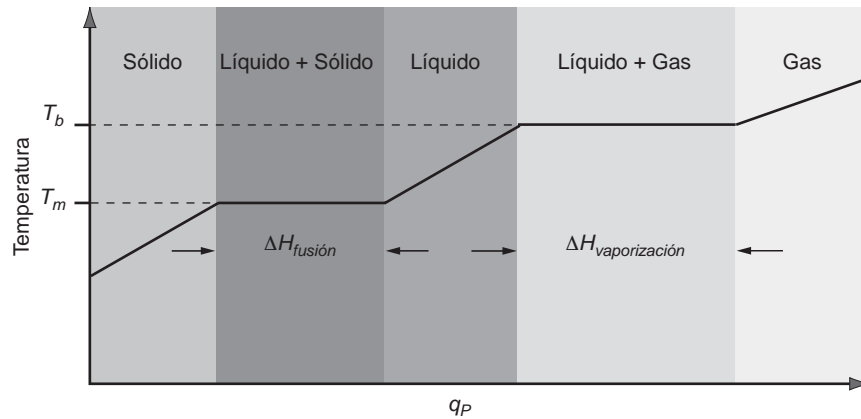
Fuentes: Datos de Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002; Lide, D. R., Ed., *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*. CRC Press, Boca Ratón, FL, 1994; y Blachnik, R., Ed., *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4th ed. Springer, Berlín, 1998.

riamente por debajo de 0°C en el invierno si el agua se comportara “normalmente”. Los lagos comenzarían a congelarse en la interfase agua-aire y el hielo formado caería al fondo del lago. Esto daría lugar a la formación de más hielo hasta que el lago entero fuera totalmente hielo. En zonas climáticas frías, ocurriría que el hielo del fondo de los lagos permanecería en verano. La vida acuática para que nos resulta familiar no sobreviviría en un escenario tal.

La pendiente de la curva de coexistencia líquido–gas es mucho más pequeña que la de la curva de coexistencia sólido–líquido, como se probó en la Sección 8.4. Por tanto, el punto de ebullición depende más fuertemente de la presión que el punto de congelación. El punto de ebullición aumenta con la presión. Esta propiedad se utiliza en la cocina a presión. En una olla a presión el incremento de 1 bar de presión aumenta la temperatura de ebullición del agua en aproximadamente 20°C. La velocidad del proceso químico implicado en el cocinado aumenta

FIGURA 8.5

Curva temperatura frente a calor para el proceso correspondiente al camino *a* de la Figura 8.4. La temperatura aumenta linealmente con  $q_p$  en las regiones de una sola fase y permanece constante a lo largo de las curvas de dos fases, conforme cambia la cantidad relativa de las dos fases en equilibrio (no está a escala).



exponencialmente con  $T$ . Por tanto, una olla a presión operando a  $P = 2$  bar puede cocinar en un 20–40% del tiempo requerido para ello a la presión atmosférica. Por contra, un montañero encontraría que en el Himalaya la temperatura de ebullición del agua se reduce en aproximadamente  $10^\circ\text{C}$ . Cocinar en estas condiciones requiere significativamente más tiempo.

Mientras que la coexistencia de las curvas sólido–gas y líquido–sólido se extienden indefinidamente, la línea líquido–gas finaliza en el **punto crítico**, caracterizada por  $T = T_c$  y  $P = P_c$ . Para  $T > T_c$  y  $P > P_c$ , las fases líquida y gas tienen la misma densidad, de forma que no tiene sentido referirse a diferentes fases. Las sustancias para las que  $T > T_c$  y  $P > P_c$  se denominan **fluidos supercríticos**. Como se discute en la Sección 8.8, los fluidos supercríticos tienen propiedades inusuales que les hacen útiles en tecnología química.

Cada uno de los caminos marcados como *a*, *b*, *c* y *d* en la Figura 8.4 corresponden a procesos que demuestran la utilidad del diagrama de fases  $P$ – $T$ . En lo que sigue, cada proceso se considera individualmente. El proceso *a* sigue un camino a presión constante (isobárico). Un ejemplo de este camino es el proceso de calentar hielo. El sistema está inicialmente en la región de una sola fase sólida. Supongamos que se añade calor al sistema a velocidad constante usando un flujo de corriente a través de un calentador resistivo. Como la presión es constante,  $q_p = \Delta H$ . Además, según discutimos en la Sección 2.4,  $\Delta H \approx C_p \Delta T$  en una región de una fase única. Combinando esas ecuaciones,  $\Delta T = q_p / C_p^{\text{sólido}}$ . A lo largo del camino *a*, la temperatura aumenta linealmente con  $q_p$  en una región de fase única sólida, como se muestra en la Figura 8.5. A la temperatura de fusión  $T_m$ , el calor continúa siendo absorbido por el sistema conforme el sólido se transforma en líquido. Este sistema ahora consta de dos fases distintas, sólida y líquida. Conforme continúa fluyendo calor al sistema, la temperatura no aumenta hasta que el sistema consta enteramente de líquido. El calor tomado por mol del sistema a temperatura constante  $T_m$  es  $\Delta H_{\text{fusión}}$ .

La temperatura, de nuevo, crece linealmente con  $q_p$  y  $\Delta T = q_p / C_p^{\text{líquido}}$  hasta que se alcanza el punto de ebullición. A esta temperatura el sistema consta de dos fases, líquida y gas. La temperatura permanece constante hasta que todo el líquido se convierte en gas. El calor tomado por mol de sistema a la temperatura constante  $T_b$  es  $\Delta H_{\text{vaporización}}$ . Finalmente, el sistema entra en la región de fase única gas. A lo largo del camino *b*, la presión es menor que la presión del punto triple. Por tanto, la fase líquida no es estable y el sólido se convierte directamente en la forma gaseosa. Como muestra la Figura 8.4, hay solamente un intervalo de dos fases a lo largo de este camino. En la Figura 8.6 se muestra un diagrama que indica la relación entre temperatura y flujo de calor.

Nótese que los estados inicial y final del proceso *b* se pueden alcanzar en una ruta alternativa descrita por las flechas verticales de trazos de la Figura 8.4. La presión del sistema en el proceso *b* se puede aumentar hasta el valor del estado inicial del proceso *a* a temperatura constante. El proceso siguiente describe el proceso *a*, después de que la presión vuelve a la presión final del proceso *b*. Invocando la ley de Hess, el cambio de entalpía para este camino y para el camino *b* son iguales. Ahora imaginemos que la presión constante de los

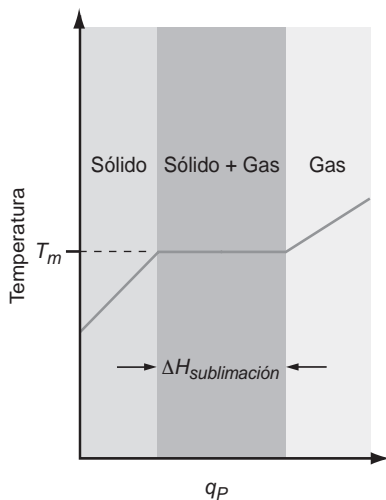


FIGURA 8.6

Curva temperatura frente a calor para el proceso correspondiente al camino *b* de la Figura 8.4. La temperatura aumenta linealmente con  $q_p$  en las regiones de una sola fase y permanece constante a lo largo de las curvas de dos fases conforme cambia la cantidad relativa de las dos fases en equilibrio (no está a escala).

procesos  $a$  y  $b$  difiere sólo en una cantidad infinitesimal, pese a que para  $a$  es más elevada que la presión del punto triple, y que para  $b$  es menor que la presión del punto triple. Podemos expresar esta situación matemáticamente haciendo la presión del proceso igual a  $P_{tp} + dP$ , y para el proceso  $b$  igual a  $P_{tp} - dP$ . Examinamos el límite  $dP \rightarrow 0$ . En este límite,  $\Delta H \rightarrow 0$  para los dos pasos del proceso indicados mediante flechas de trazos debido a que  $dP \rightarrow 0$ . Por tanto,  $\Delta H$  para la transformación sólido  $\rightarrow$  líquido  $\rightarrow$  gas en el proceso  $a$  y para la transformación sólido  $\rightarrow$  gas en el proceso  $b$  deben ser idénticas. Concluimos que

$$\Delta H = \Delta H_{\text{sublimación}} = \Delta H_{\text{fusión}} + \Delta H_{\text{vaporización}} \quad (8.4)$$

El camino  $c$  corresponde a un proceso isotérmico en el que la presión se incrementa. El estado inicial del sistema está en la región de fase única. Conforme el gas se comprime, se licúa ya que cruza la curva de coexistencia sólido-líquido. Si la presión aumenta posteriormente, la muestra se congela ya que cruza la curva de coexistencia líquido-sólido. La cristalización es exotérmica, y el calor fluye al medio circundante conforme el líquido se solidifica. Si se invierte el proceso, el calor debe fluir hacia el sistema para mantener la  $T$  constante conforme el sólido funde.

Si  $T$  está por debajo de la temperatura del punto triple, el líquido existe en el equilibrio sólo si la pendiente de la curva de coexistencia líquido-sólido es negativa, como es el caso del agua. El agua líquida por debajo de la temperatura del punto triple puede congelarse a  $T$  constante si la presión baja lo suficiente para cruzar la curva de coexistencia líquido-sólido. Como ejemplo de este proceso una varilla fina a la que se le sujeta algo pesado en cada extremo se tiende sobre un bloque de hielo. Con el tiempo, se observa que la varilla se une al bloque de hielo pudiendo pasar a través del bloque. No hay evidencia visible del paso de la varilla en fomar de una zanja estrecha. ¿Qué ocurre en este proceso? Como la varilla es fina, la fuerza sobre la varilla origina una elevada presión en el área del bloque de hielo en contacto con la parte de abajo de la varilla. Esta elevada presión causa una fusión local del hielo por debajo de la varilla. La fusión permite que la varilla desplace el agua líquida, que fluye para ocupar el volumen inmediatamente por encima de la varilla. Como en esta región el agua no experimenta una presión elevada, se congela de nuevo y oculta el paso de la varilla.

En la Figura 8.4 se ilustra la consecuencia de que la curva de coexistencia gas-líquido tenga un punto crítico. El proceso  $d$ , indicado por la flecha de doble sentido, es un calentamiento o enfriamiento a presión constante de forma que cruza la curva de coexistencia gas-líquido. En un proceso reversible, se observa una interfase claramente visible a lo largo de la curva de coexistencia de dos fases gas-líquido. Sin embargo, puede llevarse a cabo el mismo proceso global en las cuatro etapas indicadas por las flechas simples. En este caso, no se observa la coexistencia de dos fases, porque no se cruza la curva de coexistencia gas-líquido. La transición global es la misma a lo largo de ambos caminos, es decir, el gas se transforma en líquido. Sin embargo, en este proceso no se observan interfases.

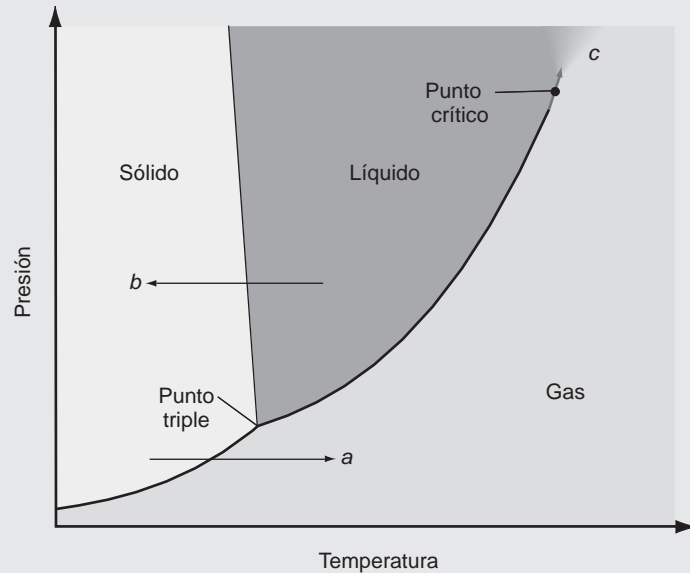
#### PROBLEMA EJEMPLO 8.1

Dibuje un diagrama de fases genérico  $P$ - $T$  como el que se muestra en la Figura 8.4. Dibuje los caminos que corresponden a los procesos que se describen a continuación:

- Tendemos la colada para secarla a temperatura por debajo del punto triple. Inicialmente, el agua de la ropa húmeda se ha congelado. Sin embargo, después de unas horas al sol, la ropa está caliente, seca y suave.
- Una pequeña cantidad de etanol está contenida en una botella termo. Se inserta un tubo test en el cuello del termo a través de un tapón de caucho. Unos pocos minutos después de llenar el tubo test con nitrógeno líquido, el etanol no es visible en el fondo de la botella.
- Un conjunto transparente de cilindro y pistón contiene sólo un líquido puro en equilibrio con su presión de vapor. Es claramente visible una interfase entre las dos fases. Cuando aumenta la temperatura en una pequeña cantidad, la interfase desaparece.

**Solución**

Se muestra aquí el diagrama de fases con los caminos:



Los caminos *a* y *b* no son únicos. El camino *a* debe ocurrir a una presión menor que el punto triple y el proceso *b* debe ocurrir a una presión mayor que la del punto triple. El camino *c* está ligado a la línea de coexistencia líquido-gas hasta el punto crítico, pero puede desviarse una vez que  $T > T_c$  y  $P > P_c$ .

En la Figura 8.7 se muestra un diagrama de fases  $P$ - $T$  del agua para valores elevados de  $P$ . El agua tiene varias fases sólidas que son estables en diferentes rangos de presiones debido a que tienen diferentes densidades. Se han identificado 11 formas cristalinas de hielo a la presión de  $10^{12}$  atm. Para una colección comprensiva de material sobre el diagrama de fases del agua, véase <http://www.lsbu.ac.uk/water/phase.html>. Nótese en la Figura 8.7 que el hielo VI no funde hasta que la temperatura ha subido a  $\sim 100^\circ\text{C}$  para  $P = 2000$  MPa.

**FIGURA 8.7**

Diagrama de fases  $P$ - $T$  de  $\text{H}_2\text{O}$  a presiones hasta  $3.5 \times 10^{10}$  bar. (Impreso con permiso de D. R. Lide, Ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., Figura 3, página 12-202, CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.)

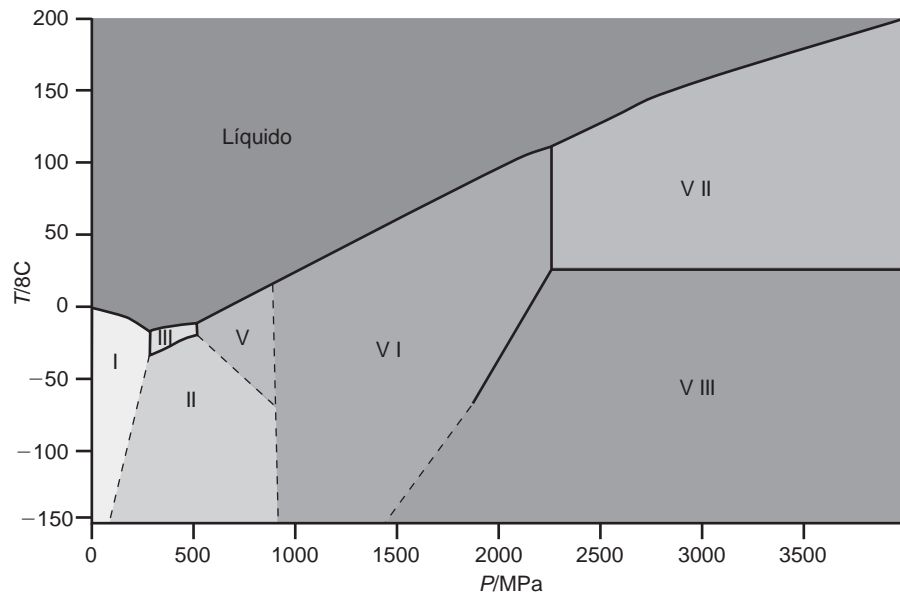
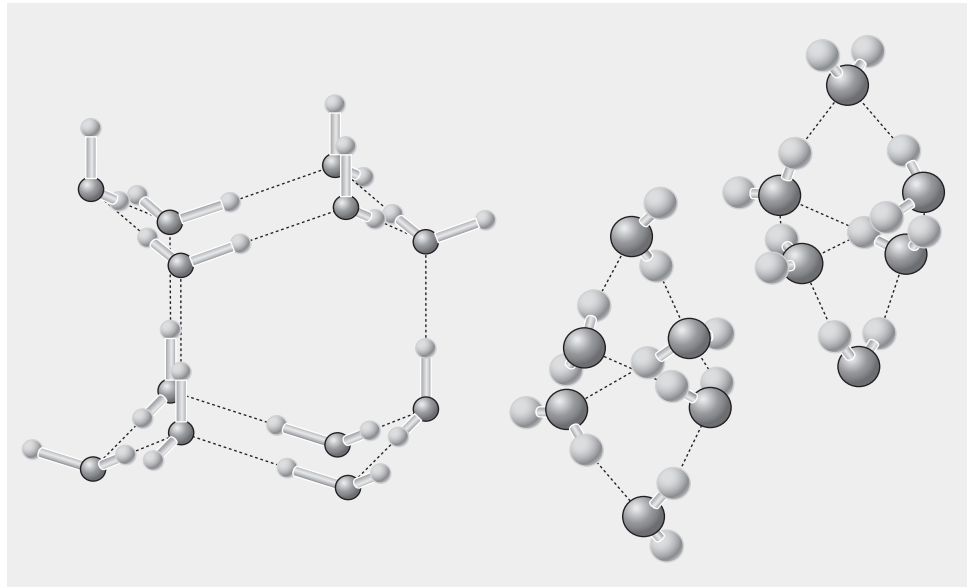


FIGURA 8.8

Se muestran dos diferentes estructuras cristalinas. Hielo hexagonal (izquierda) es la forma estable del hielo bajo condiciones atmosféricas. Hielo VI (derecha) sólo es estable a presiones elevadas, como se muestra en el diagrama de fases de la Figura 8.7. La línea de trazos indica los enlaces de hidrógeno.

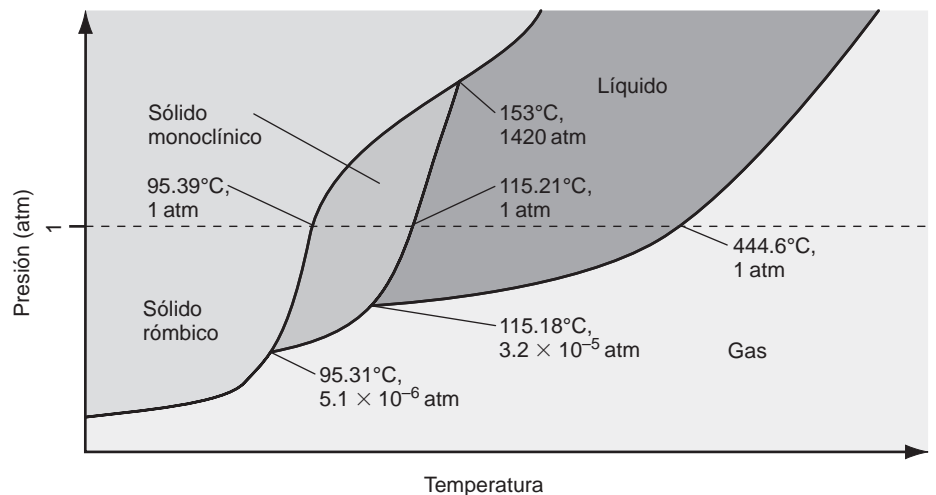


El hielo hexagonal (hielo I) es la forma normal del hielo y la nieve. La estructura que se muestra en la Figura 8.8 puede considerarse formada por una serie de hojas paralelas, conectadas entre sí a través de enlaces de hidrógeno. El hielo hexagonal tiene una estructura casi abierta con una densidad de  $0.931 \text{ g cm}^{-3}$  cerca del punto triple. La Figura 8.8 también muestra la estructura cristalina del hielo VI. En esta estructura todas las moléculas de agua están unidas mediante enlaces de hidrógeno a otras cuatro moléculas. El hielo VI está mucho más empaquetado que el hielo hexagonal, y tiene una densidad de  $1.31 \text{ g cm}^{-3}$  a  $1.6 \text{ GPa}$ , mientras que la densidad del agua líquida a la misma presión es  $1.18 \text{ g cm}^{-3}$ . Nótese que el hielo VI no flota sobre el agua líquida.

Como se muestra en la Figura 8.7, los diagramas de fases pueden ser muy complejos para las sustancias simples porque pueden existir varias fases sólidas cuando se varían  $P$  y  $T$ . Un ejemplo más es el azufre, que puede también existir en varias fases sólidas diferentes. Una porción del diagrama de fases del azufre se muestra en la Figura 8.9, y las fases sólidas se describen mediante la simetría de sus celdas unidad. Nótese que varios puntos corresponden al equilibrio entre tres fases. Por contra, el diagrama de fases de  $\text{CO}_2$  mostrado en la Figura 8.10 es más simple. Es similar en estructura al del agua, pero la curva de coexistencia sólido-líquido tiene una pendiente positiva. Varios de los problemas y cuestiones del final del Capítulo se refieren a los diagramas de fases de las Figuras 8.7, 8.9 y 8.10.

FIGURA 8.9

El diagrama de fases  $P$ - $T$  para el azufre (no está a escala).



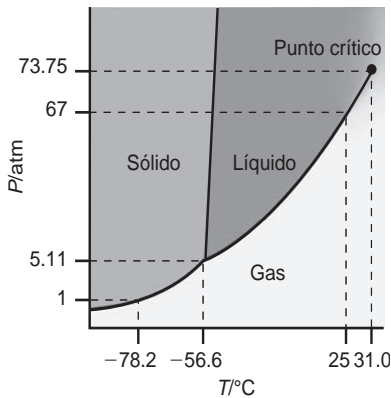


FIGURA 8.10  
Diagrama de fases  $P$ - $T$  para el  $\text{CO}_2$   
(no está a escala).

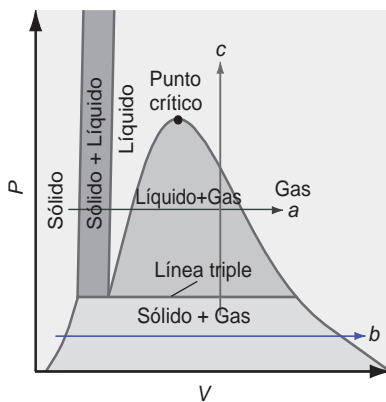


FIGURA 8.11  
Diagrama de fases  $P$ - $V$  mostrando las  
regiones de coexistencia de una y dos  
fases, un punto crítico y una línea  
triple. Las áreas de coexistencia de  
dos fases están punteadas.

### 8.3 Diagramas de fases presión–volumen y presión–volumen–temperatura

En la Sección previa, se han descrito las regiones de estabilidad y equilibrio de las fases sólida, líquida y gas usando diagramas de fases  $P$ - $T$ . Cualquier diagrama de fases que incluya sólo dos de las tres variables de estado es limitado, porque no contiene información sobre la tercera variable. En primer lugar complementaremos la información contenida en el diagrama de fases  $P$ - $T$  con un diagrama  $P$ - $V$ , y entonces combinaremos esas dos representaciones en un diagrama de fases  $P$ - $V$ - $T$ . La Figura 8.11 muestra un **diagrama de fases  $P$ - $V$**  para una sustancia para la que  $V_m^{\text{líquido}} > V_m^{\text{sólido}}$ .

Se aprecian diferencias significativas en la forma en la que se representa la coexistencia de dos y tres fases en estos diagramas de dos fases. Las curvas de coexistencia de los diagramas de fases  $P$ - $T$  se convierten en regiones de dos fases en los diagramas de fases  $P$ - $V$ , debido a que el volumen de un sistema en el que coexisten dos fases varía con las cantidades relativas de material de cada fase. Para presiones muy por debajo del punto crítico, el rango de  $V$  en el que coexisten gas y líquido es grande, comparado con el rango de  $V$  en el que coexiste sólido y líquido, debido a que  $V_m^{\text{sólido}} < V_m^{\text{líquido}} \ll V_m^{\text{gas}}$ . Por tanto, la región de coexistencia gas–líquido es más amplia que la región de coexistencia sólido–líquido. Nótese que el punto triple del diagrama de fases  $P$ - $T$  se transforma en una línea triple en el diagrama  $P$ - $V$ . Pese a que  $P$  y  $T$  tienen valores únicos en el punto triple,  $V$  puede encontrarse entre un valor máximo para el que el sistema consta casi enteramente de gas con trazas de fases líquida y sólida, y un valor mínimo para el que el sistema consta casi enteramente de sólido con trazas de fases líquida y gas.

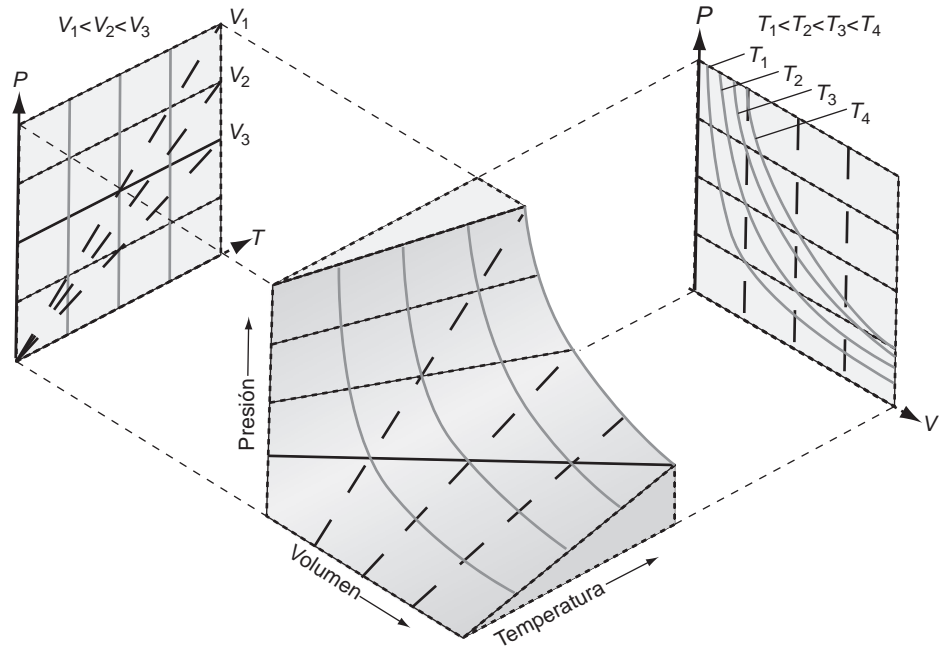
En la Figura 8.11 se ilustra la utilidad del diagrama  $P$ - $V$  trazando varios procesos. En el proceso  $a$ , un sólido se convierte en gas aumentando la temperatura en un proceso isobárico para el que  $P$  es mayor que la presión del punto triple. Este mismo proceso se describió en la Figura 8.4. En el diagrama de fases  $P$ - $V$ , parece claro que este proceso implica cambios grandes en el volumen en la región de coexistencia de las dos fases en la que la temperatura permanece constante, algo que no era obvio en la Figura 8.4. El proceso  $b$  muestra una transición isobárica de sólido a gas, para  $P$  por debajo de la presión del punto triple, para la que el sistema tiene sólo una región de coexistencia de dos fases. El proceso  $c$  muestra una transición a volumen constante de un sistema que consta de un sólido y vapor en equilibrio a un fluido supercrítico. ¿Cómo cambia la temperatura a lo largo de este camino?

El Proceso  $b$  de la Figura 8.11 se conoce como **secado por congelación**. El alimento que va a ser secado por congelación se sitúa en un vaso a  $-10^\circ\text{C}$  y se permite que el sistema se equilibre a esta temperatura. La presión parcial del  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  en equilibrio con los cristales de hielo del alimento en esas condiciones es 260 Pa. Ahora se conecta una bomba de vacío y se bombea fuera la fase gas. La temperatura alcanza el valor del estado estacionario determinado por la conducción de calor en la muestra y la pérdida de calor a través de la sublimación. El sólido tiene una presión de vapor de equilibrio determinada por la temperatura del estado estacionario. Conforme la bomba saca agua de la fase gas el hielo sublima espontáneamente en orden a mantener la presión parcial del agua en fase gas en su valor de equilibrio. Si la capacidad de la bomba de vacío es suficiente para mantener la presión parcial del agua por debajo de su valor de equilibrio a  $-10^\circ\text{C}$ , todo el hielo de la muestra de alimento sublimará. Después de que se completa la sublimación, el alimento se ha secado por congelación.

Toda la información sobre los valores de  $P$ ,  $V$  y  $T$  correspondientes a las regiones de una sola fase, las regiones de dos fases y el punto triple de los diagramas de fases  $P$ - $T$  y  $P$ - $V$  se representa mejor en un **diagrama de fases  $P$ - $V$ - $T$**  tridimensional. En la Figura 8.12 se muestra uno de estos diagramas para un gas ideal, que no existe en la forma de fases condensadas. Es fácil obtener los diagramas de fases  $P$ - $T$  a partir de los diagramas de fases  $P$ - $V$ - $T$ . El diagrama de fases  $P$ - $T$  es una proyección de la superficie tridimensional sobre el plano

**FIGURA 8.12**

Diagrama  $P-V-T$  para un gas ideal. Los caminos a presión, volumen y temperatura constantes se muestran en las curvas en líneas punteadas, de trazos y continuas, respectivamente.

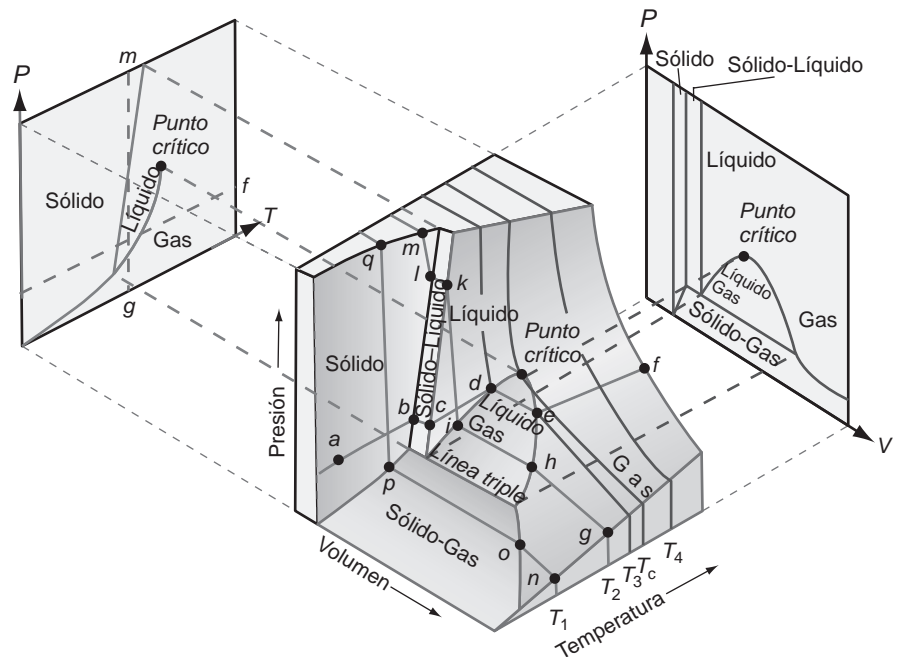


$P-T$ , y el diagrama de fases  $P-V$  es una proyección de la superficie tridimensional sobre el plano  $P-V$ .

La Figura 8.13 muestra un diagrama  $P-V-T$  para una sustancia que se expande tras fundir. La utilidad del diagrama de fases  $P-V-T$  se puede ilustrar revisando la conversión isobárica de un sólido a un gas a temperatura por encima del punto triple, como el proceso  $a$  de la Figura 8.4. Este proceso se muestra en la Figura 8.13 como el camino  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$ . Podemos ver ahora el incremento de temperatura a lo largo de los segmentos  $a \rightarrow b$ ,  $c \rightarrow d$  y  $e \rightarrow f$ , todos ligados con regiones de una sola fase, mientras que permanece constante a lo largo de los segmentos  $b \rightarrow c$  y  $d \rightarrow e$ , que están ligados a las regiones de dos fases. Similarmente, el proceso  $c$  de la Figura 8.4 se muestra como el camino  $g \rightarrow h \rightarrow i \rightarrow k \rightarrow l \rightarrow m$  en la Figura 8.13.

**FIGURA 8.13**

Diagrama de fases  $P-V-T$  para una sustancia que se contrae cuando se congela. Los procesos indicados se discuten en el texto.



## 8.4 Base teórica del diagrama de fases $P$ - $T$

Esta Sección proporciona una base teórica para las curvas de coexistencia que separan las diferentes regiones de fase única en los diagramas de fases  $P$ - $T$ . A lo largo de las curvas de coexistencia, hay dos fases en equilibrio. A partir de la Sección 5.6, sabemos que si dos fases,  $\alpha$  y  $\beta$ , están en equilibrio a la presión  $P$  y temperatura  $T$ , sus potenciales químicos deben ser iguales:

$$\mu_{\alpha}(P, T) = \mu_{\beta}(P, T) \quad (8.5)$$

Si las variables macroscópicas cambian en una pequeña cantidad,  $P, T \rightarrow P + dP, T + dT$  tales que la presión y temperatura todavía estén ligadas a la curva de coexistencia, entonces

$$\mu_{\alpha}(P, T) + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}(P, T) + d\mu_{\beta} \quad (8.6)$$

Para que las dos fases permanezcan en equilibrio,

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \quad (8.7)$$

Debido a que  $d\mu$  se puede expresar en términos de  $dT$  y  $dP$ ,

$$d\mu_{\alpha} = -S_{m\alpha}dT + V_{m\alpha}dP \quad \text{y} \quad d\mu_{\beta} = -S_{m\beta}dT + V_{m\beta}dP \quad (8.8)$$

Las expresiones para  $d\mu$  se pueden igualar, dando

$$\begin{aligned} -S_{m\alpha}dT + V_{m\alpha}dP &= -S_{m\beta}dT + V_{m\beta}dP \quad \text{o} \\ (S_{m\beta} - S_{m\alpha})dT &= (V_{m\beta} - V_{m\alpha})dP \end{aligned} \quad (8.9)$$

Supongamos que como  $P, T \rightarrow P + dP, T + dT$ , una cierta cantidad incremental de la fase  $\alpha$  se transforma en la fase  $\beta$ . En este caso,  $\Delta S_m = S_{m\beta} - S_{m\alpha}$  y  $\Delta V_m = V_{m\beta} - V_{m\alpha}$ . Reagrupando la Ecuación (8.9) obtenemos la **ecuación de Clapeyron**:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (8.10)$$

La importancia de la ecuación de Clapeyron es que permite calcular la pendiente de las curvas de coexistencia en el diagrama de fases  $P$ - $T$  si son conocidas  $\Delta S_m$  y  $\Delta V_m$  para la transición. Se puede usar la ecuación de Clapeyron para estimar la pendiente de la curva de coexistencia sólido-líquido. A la temperatura de fusión,

$$\Delta G_m^{\text{fusión}} = \Delta H_m^{\text{fusión}} - T\Delta S_m^{\text{fusión}} = 0 \quad (8.11)$$

Por tanto, los valores de  $\Delta S_m$  para la transición de fusión se pueden calcular a partir de la entalpía y la temperatura de fusión. En la Tabla 8.2 se muestran valores de las temperaturas de fusión y vaporización normales, así como  $\Delta H_m$  para la fusión y la vaporización, para varios elementos y compuestos. Pese a que hay una variación significativa de esos valores, para nuestros propósitos, es suficiente usar el valor medio de  $\Delta S_m^{\text{fusión}} = 22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  calculado a partir de los datos de la Tabla 8.2 en orden a estimar la pendiente de la curva de coexistencia sólido-líquido.

Para la transición de fusión,  $\Delta V$  es pequeño debido a que las densidades de los estados sólido y líquido son muy similares. El promedio  $\Delta V_m^{\text{fusión}}$  para Ag, AgCl, Ca, CaCl<sub>2</sub>, K, KCl, Na, NaCl y H<sub>2</sub>O es  $+4 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ . De estas sustancias, sólo el H<sub>2</sub>O tiene un valor negativo para  $\Delta V_m^{\text{fusión}}$ . A continuación usamos los valores medio de  $\Delta S_m^{\text{fusión}}$  y  $\Delta V_m^{\text{fusión}}$  para estimar la pendiente de la curva de coexistencia sólido-líquido:

$$\begin{aligned} \left( \frac{dP}{dT} \right)_{\text{fusión}} &= \frac{\Delta S_m^{\text{fusión}}}{\Delta V_m^{\text{fusión}}} \approx \frac{22 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{\pm 4 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \\ &= \pm 5.5 \times 10^6 \text{ Pa K}^{-1} = \pm 55 \text{ bar K}^{-1} \end{aligned} \quad (8.12)$$



Invirtiéndolo este resultado,  $(dT/dP)_{fusión} \approx \pm 0.02 \text{ K bar}^{-1}$ . Se requiere un aumento de  $P$  en  $\sim 50$  bar para cambiar la temperatura de fusión en un grado. Este resultado explica la elevada pendiente de la curva de coexistencia sólido-líquido de la Figura 8.4.

El mismo análisis se aplica a la curva de coexistencia líquido-gas. Como  $\Delta H_m^{vaporización}$  y  $\Delta V_m^{vaporización} = V_m^{gas} - V_m^{líquido}$  son siempre positivos  $(dP/dT)_{vaporización}$  es siempre positivo. El promedio de  $\Delta S_m^{vaporización}$  para las sustancias mostradas en la Tabla 8.2 es  $95 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Este valor está de acuerdo con la **regla de Trouton**, que establece que  $\Delta S_m^{vaporización} \approx 90 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para líquidos. La regla falla para líquidos en los que se dan interacciones fuertes entre las moléculas como aquellas con los grupos  $-\text{OH}$  o  $-\text{NH}_2$ , capaces de formar enlaces de hidrógeno.

El volumen molar de un gas ideal es, aproximadamente,  $20 \text{ L mol}^{-1}$  en el rango de temperatura en el que muchos líquidos hierven. Como  $V_m^{gas} \gg V_m^{líquido}$ ,  $\Delta V_m^{vaporización} \approx 20 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$  La pendiente de la línea de coexistencia líquido-gas viene dada por

$$\begin{aligned} \left( \frac{dP}{dT} \right)_{vaporización} &= \frac{\Delta S_m^{vaporización}}{\Delta V_m^{vaporización}} \approx \frac{95 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{2 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} \approx 5 \times 10^3 \text{ Pa K}^{-1} \\ &= 5 \times 10^{-2} \text{ bar K}^{-1} \end{aligned} \quad (8.13)$$

Esta pendiente es un factor  $10^3$  más pequeña que la pendiente de la curva de coexistencia líquido-sólido. Invirtiéndolo este resultado,  $(dT/dP)_{vaporización} \approx 20 \text{ K bar}^{-1}$ . Este resultado muestra que con un modesto incremento de la presión aumenta de forma significativa el punto de ebullición de un líquido. Por esta razón, una olla a presión no precisa soportar altas presiones. Nótese que la pendiente de la curva de coexistencia líquido-gas de la Figura 8.4 es mucho menor que la de la curva de coexistencia sólido-líquido. La pendiente de ambas curvas aumenta con  $T$  debido a que  $\Delta S$  aumenta con  $T$ .

La curva de coexistencia sólido-gas se puede analizar, también, usando la ecuación de Clapeyron. Como la entropía es una función de estado, el cambio de entropía para el proceso sólido  $(P, T) \rightarrow$  gas  $(P, T)$  y sólido  $(P, T) \rightarrow$  líquido  $(P, T) \rightarrow$  gas  $(P, T)$  debe ser el mismo. Por tanto,  $\Delta S_m^{sublimación} = \Delta S_m^{fusión} + \Delta S_m^{vaporización} > \Delta S_m^{vaporización}$ . Como el volumen molar del gas es mucho más grande que el del sólido o líquido,  $\Delta V_m^{sublimación} \approx \Delta V_m^{vaporización}$ . Concluimos que  $(dP/dT)_{sublimación} > (dP/dT)_{vaporización}$ . Por tanto, la pendiente de la curva de coexistencia sólido-gas será mayor que la de la curva de coexistencia líquido-gas. Como esta comparación se aplica a un valor común de la temperatura, es mejor hacerlo para temperaturas justamente por encima y por debajo de la temperatura del punto triple. En la Figura 8.4 se exagera la diferencia de la pendiente de estas dos curvas de coexistencia.

## 8.5 Uso de la ecuación de Clapeyron para calcular la presión de vapor en función de $T$

A partir de la observación de un recipiente de agua conforme se calienta en un hornillo, parece claro que la presión de vapor de un líquido crece rápidamente con el incremento de temperatura. La misma conclusión vale para un sólido por debajo del punto triple. Para calcular la presión de vapor a diferentes temperaturas, se debe integrar la ecuación de Clapeyron. Consideremos la curva de coexistencia sólido-líquido:

$$\int_{P_i}^{P_f} dP = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta S_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} dT = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta H_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \frac{dT}{T} \approx \frac{\Delta H_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} \quad (8.14)$$

donde la integración es a lo largo de la curva de coexistencia sólido-líquido. En el último paso, se ha supuesto que  $\Delta H_m^{fusión}$  y  $\Delta V_m^{fusión}$  son independientes de  $T$  en todo el rango de temperaturas de interés. Suponiendo que  $(T_f - T_i)/T_i$  es pequeño, la ecuación se puede simplificar para dar

$$P_f - P_i = \frac{\Delta H_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \ln \frac{T_f}{T_i} = \frac{\Delta H_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \ln \frac{T_i + \Delta T}{T_i} \approx \frac{\Delta H_m^{fusión}}{\Delta V_m^{fusión}} \frac{\Delta T}{T_i} \quad (8.15)$$

Donde hemos usado el resultado  $\ln(1+x) = x$  para  $x \ll 1$ , obtenido desarrollando  $\ln(1+x)$  en serie de Taylor en torno a  $x=0$ . Vemos que  $\Delta P$  varía linealmente con  $\Delta T$  en este límite. El valor de la pendiente  $dP/dT$  se discutió en la Sección previa.

Para la curva de coexistencia líquido-gas, tenemos un resultado diferente, porque  $\Delta V \approx V^{gas}$ . Suponiendo que es válida la ley del gas ideal, entonces

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m^{vaporización}}{\Delta V_m^{vaporización}} \approx \frac{\Delta H_m^{vaporización}}{TV^{gas}} = \frac{P\Delta H_m^{vaporización}}{RT^2} \quad (8.16)$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_m^{vaporización}}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Suponiendo que  $\Delta H_m^{vaporización}$  permanece constante en el rango de temperaturas de interés,

$$\int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_m^{vaporización}}{R} \times \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T^2} \quad (8.17)$$

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = -\frac{\Delta H_m^{vaporización}}{R} \times \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$

Para la curva de coexistencia sólido-gas se sigue el mismo procedimiento. El resultado es el mismo que el de la Ecuación (8.17) con  $\Delta H_m^{sublimación}$  sustituido por  $\Delta H_m^{vaporización}$ . La Ecuación (8.17) proporciona una vía para determinar la entalpía de vaporización de un líquido midiendo su presión de vapor en función de la temperatura, como muestra el Problema Ejemplo 8.2. En esta discusión, se ha supuesto que  $\Delta H_m^{vaporización}$  es independiente de la temperatura. Se pueden obtener valores más precisos de la presión de vapor en función de la temperatura ajustando datos experimentales, lo que da lugar a una expresión empírica para la presión de vapor en función de la temperatura. En las Tablas 8.3 y 8.4 (véase Apéndice B, Tabla de datos) se dan estas funciones para líquidos y sólidos seleccionados.

#### PROBLEMA EJEMPLO 8.2

La temperatura de ebullición normal del benceno es 353.24 K, y la presión de vapor del benceno líquido es  $1.00 \times 10^4$  Pa a 20.0°C. La entalpía de fusión es 9.95 kJ mol<sup>-1</sup> y la presión de vapor del benceno sólido es 88.0 Pa a -44.3°C. Calcule:

- $\Delta H_m^{vaporización}$
- $\Delta S_m^{vaporización}$
- Temperatura y presión del punto triple

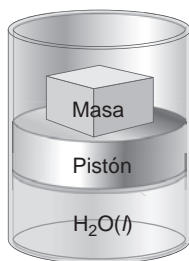
#### Solución

- Calculamos  $\Delta H_m^{vaporización}$  usando la ecuación de Clapeyron ya que conocemos la presión de vapor a dos temperaturas diferentes:

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = -\frac{\Delta H_m^{vaporización}}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$

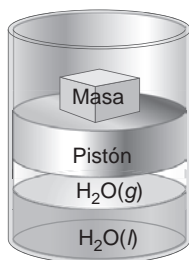
$$\Delta H_m^{vaporización} = -\frac{R \ln \frac{P_f}{P_i}}{\left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)} = -\frac{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times \ln \frac{101,325 \text{ Pa}}{1.00 \times 10^4 \text{ Pa}}}{\left( \frac{1}{353.24 \text{ K}} - \frac{1}{273.15 + 20.0 \text{ K}} \right)}$$

$$= 33.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$



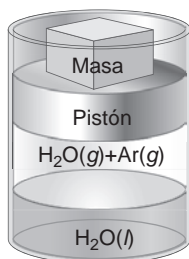
$P_{\text{externa}} = 1.00 \text{ bar}$

(a)



$P_{\text{externa}} = 0.0316 \text{ bar}$

(b)



$P_{\text{externa}} = 1.00 \text{ bar}$

(c)

FIGURA 8.14

Se muestra un conjunto de pistón y cilindro a 298 K conteniendo agua pura (a) a presión mayor que la presión de vapor, (b) a presión igual a la presión de vapor y (c) para una mezcla de argón y agua a 1 bar.

$$b. \quad \Delta S_m^{\text{vaporización}} = \frac{\Delta H_m^{\text{vaporización}}}{T_b} = \frac{33.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{353.24 \text{ K}} = 93.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

c. En el punto triple, las presiones del sólido y líquido son iguales:

$$\ln \frac{P_{tp}^{\text{líquido}}}{P \gg} = \ln \frac{P_i^{\text{líquido}}}{P \gg} - \frac{\Delta H_m^{\text{vaporización}}}{R} \left( \frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T_i^{\text{líquido}}} \right)$$

$$\ln \frac{P_{tp}^{\text{sólido}}}{P \gg} = \ln \frac{P_i^{\text{sólido}}}{P \gg} - \frac{\Delta H_m^{\text{sublimación}}}{R} \left( \frac{1}{T_{tp}} - \frac{1}{T_i^{\text{sólido}}} \right)$$

$$\ln \frac{P_i^{\text{líquido}}}{P \gg} - \ln \frac{P_i^{\text{sólido}}}{P \gg} - \frac{\Delta H_m^{\text{sublimación}}}{RT_i^{\text{sólido}}} + \frac{\Delta H_m^{\text{vaporización}}}{RT_i^{\text{líquido}}} = \frac{(\Delta H_m^{\text{vaporización}} - \Delta H_m^{\text{sublimación}})}{RT_{tp}}$$

$$T_{tp} = \frac{(\Delta H_m^{\text{vaporización}} - \Delta H_m^{\text{sublimación}})}{R \left( \ln \frac{P_i^{\text{líquido}}}{P \gg} - \ln \frac{P_i^{\text{sólido}}}{P \gg} - \frac{\Delta H_m^{\text{sublimación}}}{RT_i^{\text{sólido}}} + \frac{\Delta H_m^{\text{vaporización}}}{RT_i^{\text{líquido}}} \right)}$$

$$= \frac{9.95 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times \left( \ln \frac{10,000 \text{ Pa}}{1 \text{ Pa}} - \ln \frac{88.0 \text{ Pa}}{1 \text{ Pa}} - \frac{(33.2 \times 10^3 + 9.95 \times 10^3) \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 228.9 \text{ K}} + \frac{33.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 293.15 \text{ K}} \right)}$$

$$= 277 \text{ K}$$

Calculamos la presión del punto triple usando la ecuación de Clapeyron:

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = - \frac{\Delta H_m^{\text{vaporización}}}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$

$$\ln \frac{P_{tp}}{101325} = - \frac{33.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \times \left( \frac{1}{277 \text{ K}} - \frac{1}{353.24 \text{ K}} \right)$$

$$\ln \frac{P_{tp}}{P^\circ} = 8.41465$$

$$P_{tp} = 4.51 \times 10^3 \text{ Pa}$$

## 8.6 La presión de vapor de una sustancia pura depende de la presión aplicada

Consideremos un conjunto pistón–cilindro conteniendo agua a 25°C, como se muestra en la Figura 8.14. La presión de vapor de equilibrio del agua a esta temperatura es  $P^* = 3.16 \times 10^3 \text{ Pa}$  o 0.0316 bar. Por tanto, si el pistón sin peso se carga con una masa suficiente para generar una presión de 1 bar, el sistema estará en una región líquida de una sola fase, según la Figura 8.4. Este estado del sistema se muestra en la Figura 8.14a. El tamaño de la masa se reduce de forma que la presión sea exactamente igual a la presión de vapor del agua. El sistema está ligado ahora a la región de dos fases líquido–gas descrita por la curva de coexistencia líquido–gas. Se puede empujar el pistón hacia fuera o hacia dentro mientras se mantenga constante la presión. Esta acción da lugar a un volumen mayor o menor en la fase gas, pero la presión permanecerá constante en  $3.16 \times 10^3 \text{ Pa}$  en tanto en cuanto la temperatura del sistema permanezca constante. Este estado del sistema se muestra en la Figura 8.14b.

Manteniendo la temperatura constante, se introduce suficiente argón en el cilindro, de modo que la suma de las presiones parciales de argón y  $\text{H}_2\text{O}$  sea 1 bar. Este estado del sistema se muestra en la Figura 8.14c. ¿Cuál es la presión de vapor del agua en este caso y difiere de la del sistema que se muestra en la Figura 8.14b? La presión de vapor  $P$  se usa para

denotar la presión parcial del agua en la fase gas y  $\mathbf{P}$  denota la suma de las presiones parciales del argón y del agua.

Para calcular la presión parcial del agua en la mezcla argón-agua, son válidas las siguientes condiciones de equilibrio:

$$\mu_{\text{líquido}}(T, \mathbf{P}) = \mu_{\text{gas}}(T, P) \quad (8.18)$$

Diferenciando esta expresión con respecto a  $\mathbf{P}$ , obtenemos

$$\left( \frac{\partial \mu_{\text{líquido}}(T, \mathbf{P})}{\partial \mathbf{P}} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_{\text{gas}}(T, P)}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial \mathbf{P}} \right)_T \quad (8.19)$$

Como  $d\mu = -S_m dT + V_m dP$ ,  $(d\mu/dP)_T = V_m$ , y la ecuación previa se transforma en

$$V_m^{\text{líquido}} = V_m^{\text{gas}} \left( \frac{\partial P}{\partial \mathbf{P}} \right)_T \quad \text{o} \quad \left( \frac{\partial P}{\partial \mathbf{P}} \right)_T = \frac{V_m^{\text{líquido}}}{V_m^{\text{gas}}} \quad (8.20)$$

Esta ecuación muestra que la presión de vapor  $P$  aumenta si la presión total  $\mathbf{P}$  aumenta. Sin embargo, la velocidad de crecimiento es pequeña, debido a que la ratio  $V_m^{\text{líquido}}/V_m^{\text{gas}} \ll 1$ . Es razonable reemplazar  $V_m^{\text{gas}}$  por el valor del gas ideal  $RT/P$  en la Ecuación (8.20). Esto da lugar a la Ecuación

$$\frac{RT}{P} dP = V_m^{\text{líquido}} d\mathbf{P} \quad \text{o} \quad RT \int_{P_0}^P \frac{dP'}{P'} = V_m^{\text{líquido}} \int_{P_0}^{\mathbf{P}} d\mathbf{P}' \quad (8.21)$$

Integrando la Ecuación (8.21) tenemos

$$RT \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = V_m^{\text{líquido}} (\mathbf{P} - P_0) \quad (8.22)$$

Para el caso específico en consideración,  $P_0 = 0.0316$  bar,  $\mathbf{P} = 1$  bar y  $V_m^{\text{líquido}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ :

$$\ln \left( \frac{P}{P_0} \right) = \frac{V_m^{\text{líquido}} (\mathbf{P} - P_0)}{RT} = \frac{1.8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \times (1 - 0.0316) \times 10^5 \text{ Pa}}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 7.04 \times 10^{-4}$$

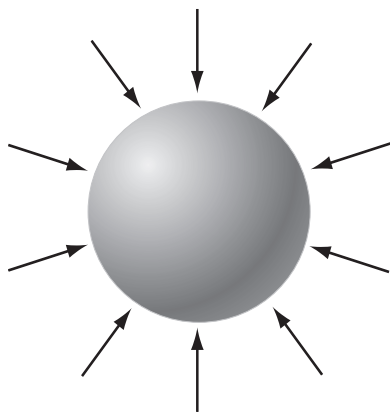
$$P = 1.0007 P_0 \approx 0.0316 \text{ bar}$$

Para una presión externa de 1 bar, el efecto es despreciable. Sin embargo, para  $\mathbf{P} = 100$  bar,  $P = 0.0339$  bar, aumentando el crecimiento de la presión de vapor en un 7%.

## 8.7 Tensión superficial

En la discusión sobre la fase líquida, hemos despreciado el efecto de la superficie límite en las propiedades del líquido. En ausencia de un campo gravitatorio, una gota de líquido se supondrá esférica porque en esta geometría hay un número medio máximo de moléculas rodeando a una molécula vecina. Como la interacción entre moléculas de líquido es atractiva, la minimización de la ratio superficie-volumen minimiza la energía. ¿Cuánta energía de la gota depende de su área superficial? Partiendo de la forma esférica del equilibrio, supongamos que la gota se distorsiona aumentando su superficie, mientras mantiene el volumen constante. El trabajo asociado a la creación del área superficial a  $V$  y  $T$  constantes, es

$$dA = \gamma d\sigma \quad (8.23)$$



**FIGURA 8.15**  
Las fuerzas que actúan sobre una gota esférica derivan de la tensión superficial.

donde  $A$  es la energía de Helmholtz,  $\gamma$  es la tensión superficial y  $\sigma$  es el elemento unidad de área. La **tensión superficial** tiene unidades de energía/área o  $\text{J m}^{-2}$ , que es equivalente a  $\text{N m}^{-1}$  (newtons por metro). Debido a que  $dA < 0$  para un proceso espontáneo a  $V$  y  $T$  constantes, la Ecuación (8.23) predice que un líquido, o una burbuja, o una película de líquido suspendido de una varilla tenderá a minimizar su área superficial.

Consideremos la gota esférica descrita en la Figura 8.15. Debe haber una fuerza actuando sobre la gota en la dirección radial hacia dentro para que el líquido adopte la forma esférica. Se puede generar una expresión para la fuerza como sigue. Si se incrementa el radio de la gota de  $r$  a  $r + dr$ , el área se incrementa en

$$d\sigma = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 4\pi(r^2 + 2rdr + (dr)^2) - 4\pi r^2 \approx 8\pi r dr \quad (8.24)$$

A partir de la Ecuación (8.23), el trabajo efectuado en la expansión de la gota es  $8\pi\gamma r dr$ . La fuerza, que es normal a la superficie de la gota, es el trabajo dividido por la distancia, o

$$F = 8\pi\gamma r \quad (8.25)$$

El efecto neto de esta fuerza es generar una presión diferencial perpendicular a la superficie de la gota. En el equilibrio, hay un balance entre las fuerzas que actúan hacia el interior y hacia el exterior. La fuerza que actúa hacia el interior es la suma de la fuerza ejercida por la presión externa y la fuerza que deriva de la tensión superficial, mientras que la fuerza que actúa hacia el exterior, deriva únicamente de la presión en el líquido:

$$4\pi r^2 P_{\text{exter}} + 8\pi\gamma r = 4\pi r^2 P_{\text{inter}} \quad \text{o} \quad (8.26)$$

$$P_{\text{inter}} = P_{\text{exter}} + \frac{2\gamma}{r}$$

Nótese que  $P_{\text{interna}} - P_{\text{externa}} \rightarrow 0$  conforme  $r \rightarrow \infty$ . Por tanto, la presión diferencial existe solamente en una superficie curvada. A partir de la geometría de la Figura 8.15, es aparente que la presión más elevada está siempre en la parte cóncava de la interfase. En la Tabla 8.2 se relacionan los valores de la tensión superficial para varios líquidos.

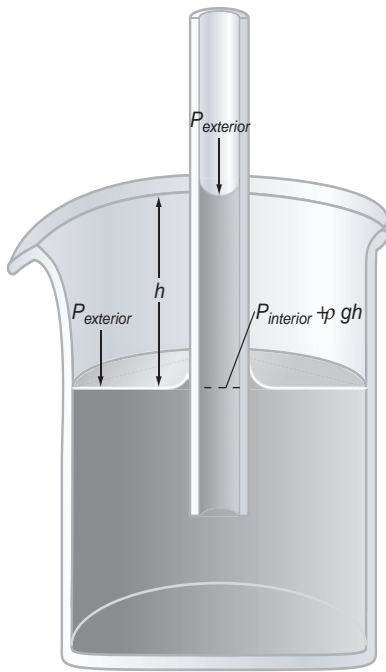
Un efecto de esta presión diferencial es que la presión de vapor de la gota depende de su radio. Si evaluamos la Ecuación (8.26) y usamos la Ecuación (8.22) para calcular la presión de vapor, obtenemos que la presión de vapor de una gota de agua de  $10^{-7}$  m aumenta en un 1%, para una gota de  $10^{-8}$  m lo hace en un 11% y para una gota de  $10^{-9}$  m se incrementa en un 270%. [Para diámetros tan pequeños, la aplicación de la Ecuación (8.26) es cuestionable porque el tamaño de una molécula de agua individual es comparable al diámetro de la gota. Por tanto, es preciso una teoría microscópica para describir las fuerzas en la gota.] Este efecto juega un papel en la formación de las gotas de líquido en un gas condensado tal como la niebla. Las pequeñas gotas se evaporan mucho más rápidamente que las grandes y el vapor se condensa en las gotas grandes, permitiendo que crezcan a expensas de las gotas pequeñas.

**TABLA 8.5**

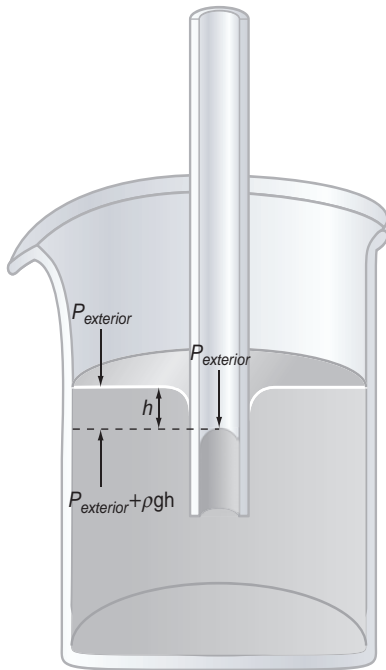
### Tensión superficial de líquidos seleccionados a 298 K

Fórmula	Nombre	$\gamma$ ( $\text{mN m}^{-1}$ )	Fórmula	Nombre	( $\text{mN m}^{-1}$ )
$\text{Br}_2$	Bromuro	40.95	$\text{CS}_2$	Disulf. de carbono	31.58
$\text{H}_2\text{O}$	Agua	71.99	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol	21.97
Hg	Mercurio	485.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$	Piridina	36.56
$\text{CCl}_4$	Tetracloruro de carbono	26.43	$\text{C}_6\text{H}_6$	Benceno	28.22
$\text{CH}_3\text{OH}$	Metanol	22.07	$\text{C}_8\text{H}_{18}$	Octano	21.14

Fuente: Datos de Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.



(a)



(b)

FIGURA 8.16

(a) Si el líquido moja la pared interior del capilar, se observa un ascenso en el capilar. La combinación Pyrex–agua exhibe este comportamiento. (b) Si el líquido no moja el capilar, se observa un descenso capilar. La combinación Pyrex–mercurio exhibe este comportamiento.

El **ascenso** y el **descenso capilar** son otras consecuencias de la presión diferencial en una superficie curvada. Supongamos que un capilar de radio  $r$  se sumerge parcialmente en un líquido. Cuando el líquido se pone en contacto con la superficie sólida, hay una tendencia natural a minimizar la energía del sistema. Si la tensión superficial del líquido es menor que la del sólido, el líquido mojará la superficie, como se muestra en la Figura 8.16a. Sin embargo, si la tensión superficial del líquido es más elevada que la del sólido, el líquido evitará la superficie, como se muestra en la Figura 8.16b. En cualquier caso, hay un diferencial de presión en el capilar a lo largo de la interfase gas–líquido, debido a que la superficie es curvada. Si suponemos que la interfase líquido–gas es tangente al interior de la pared del capilar en la interfase sólido–líquido, el radio de la curvatura de la interfase es igual al radio del capilar.

La diferencia de presión transversal a la interfase curvada,  $2\gamma/r$ , se balancea con el peso de la columna en el campo gravitatorio,  $\rho gh$ . Por tanto, el capilar asciende o desciende en una cantidad dada por

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr} \quad (8.27)$$

En la discusión precedente, se supone que o bien (1) el líquido moja completamente la superficie interior del capilar, en cuyo caso el líquido envuelve las paredes del capilar, pero no llena el centro del mismo, o bien (2) el líquido no moja, en cuyo caso el líquido no envuelve las paredes del capilar, sino que llena el interior. En un modelo más realista, la interacción es intermedia entre estos dos extremos. En este caso, la superficie del líquido se caracteriza mediante un **ángulo de contacto**  $\theta$ , como se muestra en la Figura 8.17.

Completamente **mojado** corresponde a  $\theta = 0^\circ$  y completamente **no mojado** corresponde a  $\theta = 180^\circ$ . Para casos intermedios,

$$P_{inter} = P_{exter} + \frac{2\gamma}{r \cos \nu} \quad \text{y} \quad h = \frac{2\gamma}{\rho gr \cos \nu} \quad (8.28)$$

La medida del ángulo de contacto es uno de los principales métodos experimentales para medir la diferencia de la tensión superficial en interfases sólido–líquido.

**PROBLEMA EJEMPLO 8.3**

El zancudo de agua de seis patas se sostiene sobre la superficie de un estanque con cuatro de sus patas. Cada una de las patas origina que se forme una depresión en la superficie del estanque. Suponga que cada depresión se puede aproximar mediante un hemisferio de radio  $1.2 \times 10^{-4}$  m y que  $\theta$  es  $0^\circ$  (como se ve en la Figura 8.17). Calcule la fuerza que ejerce cada una de las patas sobre el estanque.

**Solución**

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r \cos \theta} = \frac{2 \times 71.99 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}}{1.2 \times 10^{-4} \text{ m} \times 1} = 1.20 \times 10^3 \text{ Pa}$$

$$F = PA = P \times \pi r^2 = 1.20 \times 10^3 \text{ Pa} \times \pi (1.2 \times 10^{-4} \text{ m})^2 = 5.4 \times 10^{-5} \text{ N}$$

**PROBLEMA EJEMPLO 8.4**

El agua es transportada hacia arriba en los árboles a través de los canales del tronco llamados xilema. Pese a que el diámetro de los canales del xilema varía de una especie a otra, un valor típico es  $2.0 \times 10^{-5}$  m. ¿Es suficiente la capilaridad para transportar el agua a la copa de una secuoya que tenga 100 m de altura? Suponga el mojado completo de los canales del xilema.

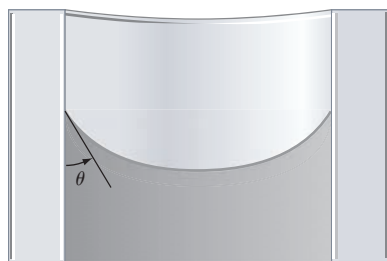


FIGURA 8.17

Para los casos intermedios entre mojado y no mojado, el ángulo de contacto,  $\theta$ , está en el intervalo  $0^\circ < \theta < 180^\circ$ .

**Solución**

A partir de la Ecuación (8.28),

$$h = \frac{2\gamma}{\rho g r \cos\theta} = \frac{2 \times 71.99 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}}{997 \text{ kg m}^{-3} \times 9.81 \text{ m s}^{-2} \times 2.0 \times 10^{-5} \text{ m} \times 1} = 0.74 \text{ m}$$

No, el ascenso capilar no es suficiente para dar cuenta del suministro de agua a la copa de una secoya.

Como muestra el Problema Ejemplo 8.4, el ascenso capilar es insuficiente para rendir cuenta del transporte de agua a las hojas, incluso en las plantas pequeñas. La propiedad del agua que permite el suministro a la copa de una secoya es su elevada **fuerza de tensión**. Imaginémonos tirando de un pistón para crear una presión negativa en un cilindro que contiene solamente agua líquida. ¿Cuánto podemos tirar del agua sin “romper” la columna de agua? La respuesta a esta cuestión depende de cuántas burbujas se nucleen en el líquido. Este fenómeno se denomina cavitación. Si tiene lugar la cavitación, las burbujas aumentan rápidamente conforme el pistón se va desplazando hacia afuera, y la presión de la burbuja viene dada por la Ecuación (8.28), donde  $P_{\text{externa}}$  es la presión de vapor del agua. La altura de la columna de agua en este caso está limitada a aproximadamente 9.7 m. Sin embargo, la nucleación de las burbujas es un fenómeno cinético iniciado en ciertos sitios de la pared que rodea al agua, y en las condiciones que presentan los tubos del xilema está suprimida. En ausencia de la nucleación de burbujas, los cálculos teóricos predicen que la resistencia a la tensión del agua es suficiente para generar una presión negativa que supera 1000 atm. La presión es negativa debido a que el agua está bajo tensión más que en compresión. Estas estimaciones se han verificado en experimentos sobre el agua que rellena pequeñas roturas de rocas naturales. Sin embargo, la nucleación de burbujas ocurre a presiones mucho más bajas en capilares similares en diámetro a los tubos de xilema. Aún en esos capilares se han observado presiones negativas de más de 50 atm.

¿Cómo explica la elevada fuerza de tensión del agua el transporte de agua a la copa de una secoya? Si cortamos un árbol cerca de la base la savia rezuma en lugar de salir a chorro, mostrando que la presión en los tubos de xilema es  $\sim 1$  atm en la base del árbol. Imaginemos a la secoya en su infancia como arbolito. El ascenso capilar es suficiente para llenar los tubos de xilema hasta la copa de la planta. Conforme el árbol crece, el agua puede tirar hacia arriba debido a su elevada fuerza de tensión. Al aumentar la altura de los árboles, la presión en la copa llega a ser crecientemente negativa. En tanto la cavitación no tiene lugar, la columna de agua permanece intacta. Conforme el agua se evapora en las hojas, se suministra desde las raíces a través del gradiente de presión en los tubos del xilema que proviene del peso de la columna. Si el árbol (y cada tubo de xilema) crece hasta una altura de  $\sim 100$  m y  $P = 1$  atm en la base, la presión en la copa debe ser  $\sim -9$  atm, a partir de  $\Delta P = \rho g h$ . De nuevo encontramos una presión negativa a causa de que el agua está bajo tensión. Si el agua no tuviera una fuerza de tensión suficientemente alta, se formarían burbujas en los tubos del xilema. Esto provocaría la interrupción del flujo de savia y los árboles altos no existirían.

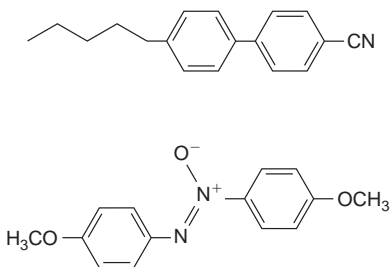
## 8.8 Química en fluidos supercríticos

Las reacciones químicas tienen lugar en fase gas o en disolución (reacciones homogéneas) o en la superficie de sólidos (reacciones heterogéneas). Los disolventes con propiedades adecuadas pueden influir tanto en el rendimiento como en la selectividad de las reacciones en disolución. Se ha visto que el uso de fluidos supercríticos como disolventes, incrementa el número de parámetros que los químicos disponen para conseguir que un sistema en reacción cumpla los requisitos impuestos. ¿Por qué los fluidos supercríticos son útiles como disolventes en las reacciones químicas?

Los fluidos supercríticos (SCF; *Supercritical Fluids*) cerca del punto crítico con  $T_r \sim 1.0$ – $1.1$  y  $P_r \sim 1$ – $2$  tienen una densidad que es una fracción apreciable de la densidad

de la fase líquida. Son únicos al exhibir propiedades ventajosas de los líquidos y de los gases. Como su densidad es baja, la solubilidad de las sustancias sólidas es muy alta, y la difusión de los solutos en el fluido es más alta que en los líquidos normales. Esto es así porque la densidad de los SCF es menor que la de los líquidos normales. Por razones parecidas, la viscosidad de los SCF es más baja que la de los líquidos normales. Como resultado, la transferencia de masa es más rápida y la velocidad de la reacción global puede aumentar. A causa de que los SCF son más parecidos a un gas que a un líquido, la solubilidad de los gases puede ser mucho más elevada en los SCF. Esta propiedad es de particular utilidad al exaltar la reactividad cuando uno de los reactantes es un gas, tal como ocurren las oxidaciones o las hidrogenaciones. Por ejemplo, el hidrógeno, generalmente tiene baja solubilidad en disolventes orgánicos, pero es muy soluble en SCF.

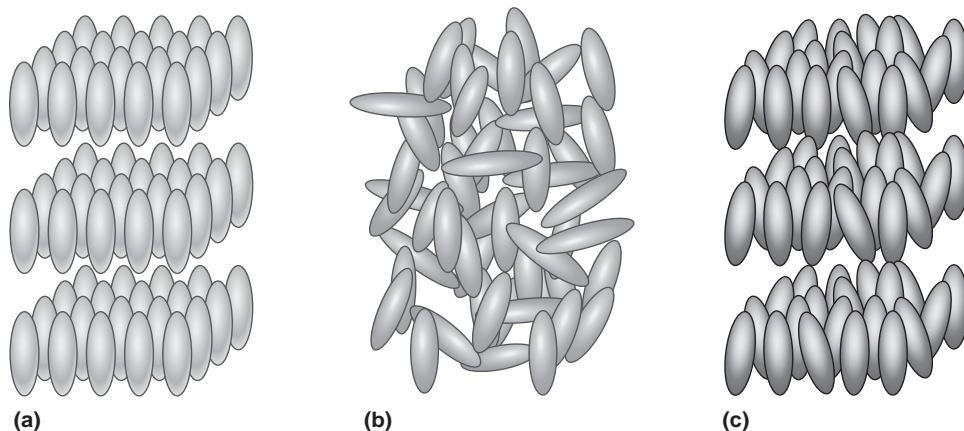
El dióxido de carbono y el agua exhiben las propiedades inusuales de los SCF. Como los valores de las constantes críticas del  $\text{CO}_2$  ( $P_c = 73.74$  bar y  $T_c = 304$  K) son fácilmente alcanzables, es posible usar químicamente  $\text{CO}_2$  inerte supercrítico para reemplazar los disolventes orgánicos tóxicos en la industria de la limpieza en seco. Pese a que el  $\text{CO}_2$  supercrítico es un buen disolvente para moléculas no polares, debe mezclarse con otras sustancias para alcanzar la solubilidad mínima requerida para las sustancias polares. Esto se puede hacer sin aumentar mucho la toxicidad del proceso. Las constantes críticas del  $\text{H}_2\text{O}$  son considerablemente elevadas ( $P_c = 220.64$  bares y  $T_c = 647$  K), de forma que los requerimientos sobre el recipiente que va a contener el fluido son mayores que en el caso del  $\text{CO}_2$ . Sin embargo, conforme se forma el  $\text{H}_2\text{O}$  supercrítica, se rompen muchos enlaces de hidrógeno presentes en el líquido normal. Como resultado, la constante dieléctrica puede variarse entre el valor normal del líquido de 80 a 5. En la parte inferior de este intervalo, el agua supercrítica actúa como un disolvente no polar y es efectiva para disolver materiales orgánicos. El agua supercrítica tiene un considerable potencial para su uso a elevadas temperaturas en las que los disolventes orgánicos se descomponen. Por ejemplo, se puede usar para destruir sustancias tóxicas mediante oxidación en la descontaminación del agua de pozo. Un reto para uso del agua supercrítica es que es altamente corrosiva, requiriendo materiales adecuados para construir elementos utilizables.



**FIGURA 8.18**  
Los cristales líquidos generalmente se obtienen a partir de moléculas orgánicas polares con forma tipo varilla.

## 8.9 Cristales líquidos y pantallas LCD

Los cristales líquidos son una excepción al enunciado general (el He superfluido es otro) de que hay tres estados de equilibrio de la materia: sólido, líquido y gas. Nótese que los **vidrios**, que son líquidos de tan alta viscosidad que no pueden alcanzar el equilibrio en una escala de tiempo humana, son un estado de no equilibrio de la materia comúnmente visible. Un ejemplo es  $\text{SiO}_2$  en forma de vidrio de ventana. Las propiedades de los **cristales líquidos** son intermedias entre los líquidos y sólidos. Las moléculas que forman los cristales líquidos tienen formas típicas de varillas de unos 2.5 nm de longitud. En la Figura 8.18 se muestran varias de estas moléculas.



**FIGURA 8.19**  
Fases sólida (a) líquida (b) y cristal líquido (c).



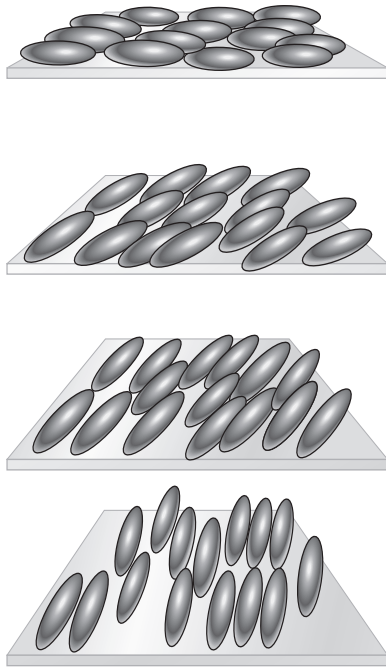


FIGURA 8.20

En la fase nemática girada, la dirección de la orientación preferencial de las moléculas tipo varilla aumenta de una forma bien definida de un plano al siguiente.

¿Cómo difieren los cristales líquidos de los otros estados de la materia? En la Figura 8.19 se muestra esquemáticamente la ordenación de tales moléculas en las fases sólida, líquida y a los cristales líquidos. Mientras que la fase sólida está perfectamente ordenada y la fase líquida no tiene orden residual, los cristales líquidos retienen algún orden. La estructura de los cristales líquidos muestra que los ejes de todas las moléculas se desvían muy poco. Una fase con este tipo de ordenación oriental se denomina **fase nemática**.

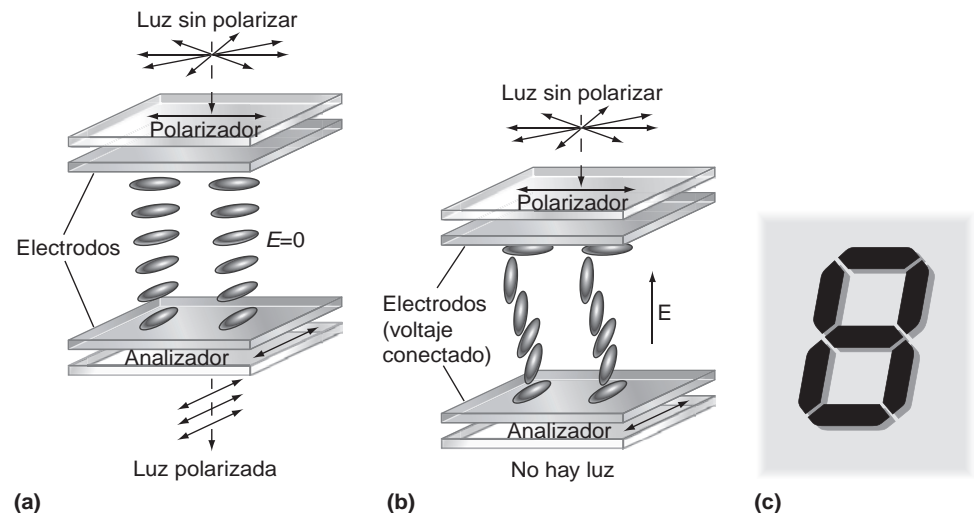
En la Figura 8.20 se muestra una **fase nemática girada** de particular importancia, porque los cristales líquidos con esta estructura son la base de la industria multibillonaria de pantallas de cristal líquido (LCD) y son también la base de las cintas sensoras que cambian de color con la temperatura. Las fases nemáticas giradas constan de planos paralelos en los que el ángulo de la orientación preferencial crece de una forma bien definida conforme se suceden las capas. Si la luz incide en tal cristal, resulta parcialmente reflejada y parcialmente transmitida a partir de un número de capas. La reflexión es máxima si el ángulo incidente y el espaciado entre capas son tales que se da una interferencia constructiva en la luz reflejada por capas sucesivas. Como esto solamente ocurre en un intervalo estrecho de longitudes de onda, la película aparece coloreada con un color determinado por la longitud de onda. Conforme la temperatura aumenta o disminuye, el espaciado de las capas y, por tanto, el color de la luz reflejada cambia. Por esta razón, el color de la película de cristal líquido cambia con la temperatura.

La Figura 8.21 ilustra la forma en la que funciona una **pantalla LCD**. Un cristal líquido nemático girado se dispone en forma de sándwich entre dos electrodos conductores transparentes. El espesor de la película es tal que la dirección de la orientación rota un total de  $90^\circ$  a través de la película. La luz ambiente incide sobre un filtro polarizante superior que permite que pase solamente una dirección de polarización. Las moléculas tipo varilla actúan como un guíaondas y giran el plano de polarización conforme la luz pasa a través de la película de cristal líquido. Por tanto, la luz pasa a través del polarizador inferior, que está rotado  $90^\circ$  con respecto al primero.

Si se aplica un campo eléctrico a los electrodos, la rotación de la dirección de orientación de plano a plano ya no se da, porque las moléculas polares se alinean según el campo eléctrico. Por tanto, el plano de polarización de la luz transmitida por el polarizador superior no rota cuando pasa a través de la película. Como resultado, la luz no es capaz de pasar a través del segundo polarizador. Ahora imaginemos que el electrodo inferior es un espejo. En ausencia de campo eléctrico (Figura 8.21a), la pantalla aparecerá brillante, debido a que el plano de polarización de la luz reflejada en el espejo es de nuevo rotado  $90^\circ$  cuando vuelve a pasar a través de la película. Consecuentemente, atraviesa el polarizador superior. Por contra, si se conecta el campo (Figura 8.21b) no se refleja luz y la pantalla aparece oscura. Ahora imaginemos que cada uno de los electrodos tiene la forma mostrada en la Figura 8.21c, y quedará claro por qué se observan números oscuros sobre fondo claro en un reloj con pantalla de cristal líquido.

FIGURA 8.21

Una LCD consta de una película nemática girada encerrada entre electrodos conductores transparentes y paralelos. Se montan polarizadores sobre los electrodos cuya dirección está rotada  $90$  grados uno con respecto al otro. (a) La luz que pasa a través del primer polarizador se transmite por un segundo polarizador debido a que el plano de polarización de la luz resulta rotado por el cristal. (b) La ordenación de la orientación de la fase nemática girada se destruye por la aplicación de un campo eléctrico. No pasa la luz. (c) Disposición de los electrodos en una pantalla LCD alfanumérica.



## Vocabulario

ángulo de contacto	elevación del punto de congelación	punto triple
ascenso capilar	elevación del punto de ebullición	presión de vapor
curva de coexistencia	fase	regla de Trouton
cristales líquidos	fase nemática	secado por congelación
descenso capilar	fase nemática girada	temperatura de ebullición estándar
diagrama de fases	fuerza de tensión	temperatura de ebullición normal
diagrama de fases $P$ - $V$	fluidos supercríticos	temperatura de sublimación
diagrama de fases $P$ - $T$	mojado	tensión superficial
diagrama de fases $P$ - $V$ - $T$	no mojado	vidrio
disminución del punto de congelación	pantalla LCD	
ecuación de Clapeyron	punto crítico	

## Cuestiones sobre conceptos

**C8.1** A una temperatura dada un líquido puede coexistir con su vapor a un valor de la presión. Sin embargo, se puede sentir la presencia de  $\text{H}_2\text{O}(g)$  por encima de la superficie de un lago por la humedad, y es así aunque la presión barométrica aumente o disminuya a temperatura constante. ¿Cómo es esto posible?

**C8.2** ¿Por qué es razonable mostrar como segmentos rectos  $\mu$  frente a  $T$  para las tres fases como se hace en la Figura 8.1? Las curvas más realistas podrían tener alguna curvatura. ¿La representación de  $\mu$  frente a  $T$  tiene curvatura hacia arriba o hacia abajo?

**C8.3** Mostrar los caminos  $n \rightarrow o \rightarrow p \rightarrow q$  y  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$  del diagrama de fases  $P$ - $V$ - $T$  de la Figura 8.13 en el diagrama de fases  $P$ - $T$  de la Figura 8.4.

**C8.4** La Figura 8.5 no está dibujada a escala. ¿Cuáles serían las longitudes relativas en el eje  $q_p$  de los segmentos líquido + sólido, líquido, y líquido + gas para el agua si el dibujo estuviera a escala y el sistema constara de  $\text{H}_2\text{O}$ ?

**C8.5** ¿Por qué  $\Delta H_{\text{sublimación}} = \Delta H_{\text{fusión}} + \Delta H_{\text{vaporización}}$ ?

**C8.6** Un punto triple se refiere a un punto en un diagrama de fases  $P$ - $T$  para el que las tres fases están en equilibrio. ¿Todos los puntos triples corresponden al equilibrio gas-líquido-sólido?

**C8.7** ¿Por qué están muy próximas la temperatura del punto triple y el punto de congelación normal para la mayoría de las sustancias?

**C8.8** Conforme aumenta la presión a  $-45^\circ\text{C}$ , el hielo I se convierte en hielo II. ¿Cuál de estas fases tiene densidad más baja?

**C8.9** ¿Cuál es el origen físico de la diferencia de presión al cruzar una interfase de la curva líquido-gas?

**C8.10** ¿Por qué el punto triple de un diagrama  $P$ - $T$  se convierte en una línea triple en un diagrama  $P$ - $V$ ?

**C8.11** Dé una explicación a nivel molecular de por qué la tensión superficial del  $\text{Hg}(l)$  no es cero.

## Problemas

**P8.1** En este problema, calcularemos la diferencia en el potencial químico del hielo y el agua superenfriada, y del vapor y el agua supercalentada todos a 1 atm de presión mostrados esquemáticamente en la Figura 8.1. Para este problema,

$$S_{\text{H}_2\text{O},s}^\circ = 48.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, S_{\text{H}_2\text{O},l}^\circ = 70.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}, \text{ y}$$

$$S_{\text{H}_2\text{O},g}^\circ = 188.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}.$$

- ¿En cuánto excede el potencial químico del agua al del hielo a  $25.00^\circ\text{C}$ ?
- ¿En cuánto excede el potencial químico del agua al del vapor a  $105.00^\circ\text{C}$ ?

**P8.2** El diagrama de fases de  $\text{NH}_3$  se puede caracterizar por la siguiente información. Las temperaturas de fusión y ebullición normales son 195.2 y 239.82 K, respectivamente y la presión y temperatura del punto triple son 6077 Pa y 195.41 K. Los parámetros del punto crítico son  $112.8 \times 10^5$  Pa y 405.5 K. Haga un esbozo del diagrama de fases  $P$ - $T$  (no necesariamente a escala) para el  $\text{NH}_3$ . Sitúe un punto en el diagrama de fases para las siguientes condiciones. Establezca cuántas y qué fases están presentes.

- 195.41 K, 1050 Pa
- 195.41 K, 6077 Pa
- 237.51 K, 101325 Pa
- 420 K,  $130 \times 10^5$  Pa
- 190 K, 6077 Pa

**P8.3** ¿En qué intervalo se sitúan los valores de  $P$  y  $T$  si se conoce la siguiente información sobre el  $\text{CO}_2$ ? Use la Figura 8.10 para responder la cuestión.

- Conforme la temperatura aumenta, el sólido primeramente se convierte en líquido y posteriormente pasa al estado gaseoso.
- Conforme aumenta la presión sobre un cilindro conteniendo  $\text{CO}_2$  puro desde 65 a 80 atm, no se observa interfase entre las fases líquida y gas.
- Las fases sólida, líquida y gas coexisten en el equilibrio.
- Un aumento de presión desde 10 hasta 50 atm convierte el líquido en sólido.
- Un aumento de temperatura desde  $-80^\circ$  a  $20^\circ\text{C}$  convierte un sólido en gas sin fase líquida intermedia.

**P8.4** ¿En qué intervalo se sitúan los valores de  $P$  y/o  $T$  si se conoce la siguiente información sobre el azufre? Use la Figura 8.9 para responder a este problema.

- Sólo se observa la fase sólida monoclinica para  $P = 1$  atm.
- Cuando la presión del vapor aumenta, se forma la fase líquida.
- Las fases sólida, líquida y gas coexisten en equilibrio.
- Conforme la temperatura aumenta, la fase sólida rómbica se convierte en líquido directamente.
- Conforme la temperatura aumenta a 1 atm, la fase sólida monoclinica se convierte en líquido directamente.

**P8.5** La presión de vapor del  $\text{SO}_2$  líquido es 2232 Pa a 201 K y  $\Delta H_{\text{vaporización}} = 24.94 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcule los puntos de ebullición normal y estándar. ¿Están en acuerdo los resultados para el punto de ebullición normal con los de la Tabla 8.1? Si no, sugiera una posible causa.

**P8.6** Para el agua,  $\Delta H_{\text{vaporización}}$  es  $40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$  y el punto de ebullición normal es  $373.15 \text{ K}$ . Calcule el punto de ebullición para el agua en la cumbre de una montaña de 5500 m de altura, donde la presión barométrica normal es 380 Torr.

**P8.7** Use los valores para  $\Delta G_f$  (etanol, l) y  $\Delta G_f$  (etanol, g) del Apéndice B para calcule la presión de vapor del etanol a 298.15 K.

**P8.8** Use las presiones de vapor de  $\text{ClF}_3$  dadas en la siguiente tabla, para calcular la entalpía de vaporización usando un método gráfico o un programa de ajuste de mínimos cuadrados.

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P$ (Torr)	$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P$ (Torr)
-246.97	29.06	-233.14	74.31
-41.51	42.81	-30.75	86.43
-35.59	63.59	-27.17	107.66

**P8.9** Use las siguientes presiones de vapor del 1-buteno para calcular la entalpía de vaporización usando un método gráfico o un programa de ajuste por mínimos cuadrados.

$T$ (K)	$P$ (atm)
273.15	1.268
275.21	1.367
277.60	1.490
280.11	1.628
283.15	1.810

**P8.10** Use las presiones de vapor del  $\text{Cl}_2$  dadas en la siguiente tabla para calcular la entalpía de vaporización usando un método gráfico o un programa de ajuste por mínimos cuadrados.

$T$ (K)	$P$ (atm)	$T$ (K)	$P$ (atm)
227.6	0.585	283.15	4.934
238.7	0.982	294.3	6.807
249.8	1.566	305.4	9.173
260.9	2.388	316.5	12.105
272.0	3.483	327.6	15.676

**P8.11** Use las presiones de vapor del  $n$ -butano dadas en la siguiente tabla para calcular la entalpía de vaporización usando un método gráfico o un programa de ajuste por mínimos cuadrados.

$T$ (K)	$P$ (Torr)	$T$ (K)	$P$ (Torr)
187.45	5.00	220.35	60.00
195.35	10.00	228.95	100.00
204.25	20.00	241.95	200.0
214.05	40.00	256.85	400.0

**P8.12** Use las presiones de vapor del hielo dadas en la siguiente tabla para calcular la entalpía de vaporización usando un método gráfico o un programa de ajuste por mínimos cuadrados.

$T$ ( $^\circ\text{C}$ )	$P$ (Torr)
-28.00	0.3510
-29.00	0.3169
-30.00	0.2859
-31.00	0.2575
-32.00	0.2318

**P8.13** El tetracloruro de carbono funde a 250 K. La presión de vapor del líquido es 10,539 Pa a 290 K y 74,518 Pa a 340 K. La presión de vapor del sólido es 270 Pa a 232 K y 1092 Pa a 250 K.

- Calcule  $\Delta H_{\text{vaporización}}$  y  $\Delta H_{\text{sublimación}}$ .
- Calcule  $\Delta H_{\text{fusión}}$ .
- Calcule el punto de ebullición normal y  $\Delta S_{\text{vaporización}}$  en el punto de ebullición.
- Calcule la presión y temperatura del punto triple.

**P8.14** Se ha sugerido que la fusión superficial del hielo facilita el que la velocidad de un patinador alcance un pico de rendimiento. Lleve a cabo los siguientes cálculos para comprobar esta hipótesis. A 1 atm de presión, el hielo funde a

273.15 K,  $\Delta H_{\text{fusión}} = 6010 \text{ J mol}^{-1}$ , la densidad del hielo es  $920 \text{ kg m}^{-3}$  y la densidad del agua líquida es  $997 \text{ kg m}^{-3}$ .

- ¿Qué presión se requiere para bajar la temperatura de fusión  $5.0^\circ\text{C}$ ?
- Supongamos que la anchura del patín en contacto con el hielo se ha reducido afilándolo a  $25 \times 10^{-3} \text{ cm}$ , y que la dimensión del área de contacto es  $15 \text{ cm}$ . Si un patinador de masa  $85 \text{ kg}$  se balancea sobre un patín, ¿qué presión ejerce en la interfase del patín y el hielo?
- ¿Cuál es el punto de fusión del hielo bajo esta presión?
- Si la temperatura del hielo es  $-5.0^\circ\text{C}$ , ¿es de esperar que ocurra la fusión del hielo en la interfase hielo-patín?

**P8.15** El yodo sólido,  $\text{I}_2(\text{s})$ , a  $25^\circ\text{C}$  tiene una entalpía de sublimación de  $56.30 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La  $C_{P,m}$  de las fases vapor y sólida a esa temperatura son  $36.9$  y  $54.4 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. La presión de sublimación a  $25^\circ\text{C}$  es  $0.30844 \text{ Torr}$ . Calcule la presión de sublimación del sólido en el punto de fusión ( $113.6^\circ\text{C}$ ) suponiendo:

- que la entalpía de sublimación y las capacidades caloríficas no cambian con la temperatura.
- que la entalpía de sublimación a la temperatura  $T$  se puede calcular a partir de la ecuación

$$\Delta H_{\text{sublimación}}^\circ(T) = \Delta H_{\text{sublimación}}^\circ(T_0) + \Delta C_p(T - T_0)$$

**P8.16** El disulfuro de carbono,  $\text{CS}_2(\text{l})$ , a  $25^\circ\text{C}$  tiene una presión de vapor de  $0.4741 \text{ bar}$  y una entalpía de vaporización de  $27.66 \text{ kJ mol}^{-1}$ . La  $C_{P,m}$  del vapor y las fases líquidas a esa temperatura son  $45.4$  y  $75.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. Calcule la presión de vapor del  $\text{CS}_2(\text{l})$  a  $100.0^\circ\text{C}$  suponiendo

- que la entalpía de sublimación es constante.
- que la entalpía de sublimación a la temperatura  $T$  se puede calcular a partir de la ecuación

$$\Delta H_{\text{sublimación}}^\circ(T) = \Delta H_{\text{sublimación}}^\circ(T_0) + \Delta C_p(T - T_0)$$

**P8.17** Considere la transición entre dos formas sólidas del estaño sólido,  $\text{Sn}(\text{s, gris}) \gg \text{Sn}(\text{s, blanco})$ . Las dos fases están en equilibrio a  $1 \text{ bar}$  y  $18^\circ\text{C}$ . Las densidades para el estaño gris y blanco son, respectivamente,  $5750$  y  $7280 \text{ kg m}^{-3}$ , y  $\Delta S_{\text{transición}} = 8.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Calcule la temperatura a la que las dos fases están en equilibrio a  $200 \text{ bar}$ .

**P8.18** Tenemos una muestra de tejido que nos gustaría preservar secándolo por congelación. Para asegurar la integridad de la muestra, la temperatura no debe exceder los  $-10.5^\circ\text{C}$ . La presión de vapor del hielo a  $273.16 \text{ K}$  es  $611 \text{ Pa}$ ;  $\Delta H_{\text{fusión}}^\circ = 6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta H_{\text{vaporización}}^\circ = 40.65 \text{ kJ mol}^{-1}$ . ¿Cuál es la máxima presión a la que se puede llevar a cabo el secado por congelación?

**P8.19** La presión de vapor del metanol ( $l$ ) viene dada por

$$\ln\left(\frac{P}{\text{Pa}}\right) = 23.593 - \frac{3.6791 \times 10^3}{T} - 31.317$$

- Calcule la temperatura de ebullición estándar.
- Calcule  $\Delta H_{\text{vaporización}}$  a  $298 \text{ K}$  y a la temperatura de ebullición estándar.

**P8.20** La presión de vapor de un líquido se puede escribir en la forma empírica conocida como ecuación de Antoine donde  $A(1)$ ,  $A(2)$  y  $A(3)$  son constantes determinadas a partir de medidas:

$$\ln\frac{P(T)}{\text{Pa}} = A(1) - \frac{A(2)}{\frac{T}{\text{K}} + A(3)}$$

Partiendo de esta ecuación, deduzca una ecuación que de  $\Delta H_{\text{vaporización}}$  en función de la temperatura.

**P8.21** La presión de vapor de un sólido desconocido viene dada, aproximadamente, por  $\ln(P/\text{Torr}) = 22.413 - 2035(\text{K}/T)$  y la presión de vapor de la fase líquida de la misma sustancia, aproximadamente viene dada, por  $\ln(P/\text{Torr}) = 18.352 - 1736(\text{K}/T)$ .

- Calcule  $\Delta H_{\text{vaporización}}$  y  $\Delta H_{\text{sublimación}}$ .
- Calcule  $\Delta H_{\text{fusión}}$ .
- Calcule la temperatura y la presión del punto triple.

**P8.22** Las densidades de un sólido y líquido de peso molecular  $122.5$  a su temperatura de fusión normal de  $427.15 \text{ K}$  son  $1075$  y  $1012 \text{ kg m}^{-3}$ , respectivamente. Si la presión aumenta a  $120 \text{ bares}$ , la temperatura de fusión se incrementa a  $429.35 \text{ K}$ . Calcule  $\Delta H_{\text{fusión}}^\circ$  y  $\Delta S_{\text{fusión}}^\circ$  para esta sustancia.

**P8.23** En la Ecuación (8.13),  $(dP/dT)_{\text{vaporización}}$  se calculó suponiendo que  $V_m^{\text{gas}} \gg V_m^{\text{líquido}}$ . En este problema, comprobemos la validez de esta aproximación. Para el agua en su punto de ebullición normal  $373.13 \text{ K}$ ,  $\Delta H_{\text{vaporización}} = 40.65 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{líquido}} = 958.66 \text{ kg m}^{-3}$  y  $\rho_{\text{gas}} = 0.58958 \text{ kg m}^{-3}$ . Compare los valores calculados para  $(dP/dT)_{\text{vaporización}}$  con y sin la aproximación de la Ecuación (8.13). ¿Cuál es el error relativo al hacer esta aproximación?

**P8.24** La variación de la presión de vapor de las formas líquida y sólida de una sustancia pura, cerca del punto triple vienen dadas por  $\ln(P_{\text{sólido}}/\text{Pa}) = -8750(\text{K}/T) + 31.143$  y  $\ln(P_{\text{líquido}}/\text{Pa}) = -4053(\text{K}/T) + 21.10$ . Calcule la temperatura y presión del punto triple.

**P8.25** Calcule la presión de vapor del  $\text{CS}_2$  a 298 K si se añade He a la fase gaseosa a una presión parcial de 200 bar. La presión de vapor del  $\text{CS}_2$  viene dada por la ecuación empírica

$$\ln \frac{P(T)}{\text{Pa}} = 20.801 - \frac{2.6524 \times 10^3}{T} - 33.402$$

La densidad del  $\text{CS}_2$  a esta temperatura es  $1255.5 \text{ kg m}^{-3}$ . ¿En qué factor cambia la presión de vapor?

**P8.26** Use las presiones de vapor del  $\text{PbS}$  dadas en la siguiente tabla para estimar la temperatura y presión del punto triple y también las entalpías de fusión, vaporización y sublimación.

Fase	$T$ (°C)	$P$ (Torr)
Sólida	1048	40.0
Sólida	1108	100
Líquida	1221	400
Líquida	1281	760

**P8.27** Use las presiones de vapor para el  $\text{C}_2\text{N}_2$  dadas en la siguiente tabla para estimar la temperatura y presión del punto triple y también las entalpías de fusión, vaporización y sublimación.

Fase	$T$ (°C)	$P$ (Torr)
Sólida	-62.7	40.0
Sólida	-51.8	100
Líquida	-33.0	400
Líquida	-21.0	760

**P8.28** Una aproximación razonable a la presión de vapor del kriptón viene dada por  $\log_{10}(P/\text{Torr}) = b - 0.05223(a/T)$ . Para el kriptón sólido,  $a = 10065$  y  $b = 7.1770$ . Para kriptón líquido,  $a = 9377.0$  y  $b = 6.92387$ . Use estas fórmulas para

estimar la temperatura y presión del punto triple y también las entalpías de vaporización, fusión y sublimación del kriptón.

**P8.29** El punto de fusión normal de  $\text{H}_2\text{O}$  es 273.15 K, y  $\Delta H_{\text{fusión}} = 6010 \text{ J mol}^{-1}$ . Calcule la disminución del punto de congelación normal a 100 y 500 bares suponiendo que la densidad de las fases líquida y sólida permanecen constantes en  $997$  y  $917 \text{ kg m}^{-3}$ , respectivamente.

**P8.30** Los autoclaves que se usan para esterilizar las herramientas quirúrgicas requieren una temperatura de  $120^\circ\text{C}$  para matar las bacterias. Si se usa agua para este propósito, ¿a qué presión debe operar el autoclave? El punto de ebullición normal del agua es  $373.15 \text{ K}$ , y en el punto de ebullición normal,  $\Delta H_{\text{vaporización}}^\circ = 40.656 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ .

**P8.31** La presión de vapor del  $\text{H}_2\text{O}(l)$  es  $23.766 \text{ Torr}$  a  $298.15 \text{ K}$ . Use este valor para calcular  $\Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, g) - \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, l)$ . Compare el resultado con el de la Tabla 4.1.

**P8.32** Calcule la diferencia de presión normal en la interfase líquido-aire para una gota de agua de radio  $150 \text{ nm}$ .

**P8.33** Calcule el factor de aumento de la presión de vapor de una gota de metanol de radio  $1.00 \times 10^{-4} \text{ m}$  a  $45.0^\circ\text{C}$  en equilibrio con su vapor con respecto a una gota muy grande. Use los valores de la densidad tabulados y la tensión superficial a  $298 \text{ K}$  incluidos en el Apéndice B. (*Pista:* es necesario calcular la presión de vapor del metanol a esta temperatura.)

**P8.34** Calcule la presión de vapor de las gotas de agua de radio  $1.25 \times 10^{-8} \text{ m}$  a  $360 \text{ K}$  en equilibrio con vapor de agua. Use el valor tabulado de la densidad y de la tensión superficial a  $298 \text{ K}$  incluidos en el Apéndice. (*Pista:* es necesario calcular la presión de vapor del agua a esta temperatura.)

**P8.35** En la Sección 8.7, se establece que la altura máxima de una columna de agua en la que no ocurre cavitación, es  $\sim 9.7 \text{ m}$ . Demuestre que éste es el caso a  $298 \text{ K}$ .



# Disoluciones ideales y reales

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 9.1 Definición de disolución ideal
- 9.2 El potencial químico de un componente en las fases gas y disolución
- 9.3 Aplicación del modelo de disolución ideal a las disoluciones binarias
- 9.4 Diagrama temperatura-composición y destilación fraccionada
- 9.5 La ecuación de Gibbs–Duhem
- 9.6 Propiedades coligativas
- 9.7 Disminución del punto de congelación y elevación del punto de ebullición
- 9.8 La presión osmótica
- 9.9 Desviaciones de la ley de Raoult exhibidas por las disoluciones reales
- 9.10 Disoluciones diluídas ideales
- 9.11 Definición de las actividades con respecto a los estados estándar
- 9.12 Ley de Henry y solubilidad de gases en disolventes
- 9.13 Equilibrio químico en disoluciones

En una disolución ideal de A y B, las interacciones A–B son idénticas a las interacciones A–A y B–B. En este caso, el equilibrio entre la concentración de la disolución y la presión parcial de la fase gas está descrito por la ley de Raoult para cada componente. En una disolución ideal, el vapor sobre la disolución está enriquecido en el componente más volátil, permitiendo una separación de sus componentes mediante la destilación fraccionada. Los solutos no volátiles dan lugar a un decrecimiento de la presión de vapor en contacto con una disolución. Tales disoluciones exhiben una disminución del punto de congelación y una elevación del punto de ebullición. En una disolución ideal estas propiedades dependen solamente de la concentración y no de la densidad de los solutos no volátiles. Las disoluciones reales se describen mediante una modificación del modelo de disolución diluida ideal. En una disolución diluida ideal, el disolvente obedece la ley de Raoult, y el soluto obedece la ley de Henry. Este modelo es de aplicabilidad limitada. Para cuantificar las desviaciones del modelo de disolución diluida ideal, introducimos el concepto de *actividad*. La actividad de un componente de la disolución está definida con respecto al estado estándar. El conocimiento de las actividades de los diferentes componentes de una mezcla reactiva es esencial en el modelado del equilibrio químico. La constante de equilibrio termodinámico para las disoluciones reales se calcula expresando el cociente de reacción,  $Q$ , en términos de las actividades en lugar de las concentraciones. ■

## 9.1 Definición de disolución ideal

En un gas ideal, los átomos o moléculas no interactúan entre sí. Claramente, no se trata de un buen modelo para un líquido, porque sin interacciones atractivas, un gas no condensa. La interacción atractiva en los líquidos varía enormemente, como muestra la gran variación de los puntos de ebullición de los elementos, por ejemplo, el punto de ebullición normal del helio es 4.2 K, mientras que es de 5400 K para el hafnio.

Al desarrollar un modelo para las disoluciones, se debe tener en cuenta la fase vapor que está en equilibrio con la disolución. Consideremos el benceno líquido puro en un recipiente situado en una habitación cerrada. Como el líquido está en equilibrio con su fase vapor por encima de él, hay una presión parcial no nula del benceno del aire que rodea el recipiente. Esta presión se denomina presión de vapor del benceno a la temperatura del líquido. ¿Qué ocurre cuando se añade tolueno al recipiente? La presión parcial del benceno

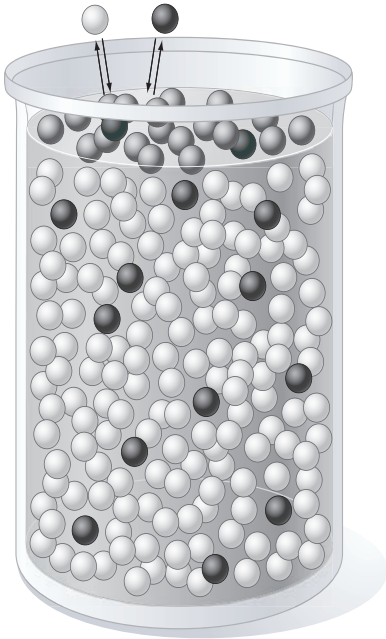
se reduce, y la fase vapor ahora contiene tanto tolueno como benceno. Para esta mezcla particular, la presión parcial de cada componente ( $i$ ) por encima del líquido, viene dada por

$$P_i = x_i P_i^* \quad i = 1, 2 \quad (9.1)$$

donde  $x_i$  es la fracción molar de ese componente en el líquido. Esta ecuación establece que la presión parcial de cada uno de los dos componentes es directamente proporcional a la presión de vapor de la correspondiente sustancia pura,  $P_i^*$ , y que la constante de proporcionalidad es  $x_i$ . La Ecuación (9.1) se conoce como **ley de Raoult** y establece la definición de **disolución ideal**. La ley de Raoult vale para todas las sustancias en una disolución ideal en el intervalo  $0 \leq x_i \leq 1$ . En disoluciones binarias, denominamos al componente que tiene mayor valor de  $x_i$ , **disolvente** y al componente que tiene menor valor de  $x_i$ , **soluto**.

Pocas disoluciones satisfacen la ley de Raoult. Sin embargo, es útil estudiar la termodinámica de las disoluciones ideales e introducir después las desviaciones del comportamiento ideal. ¿Por qué las disoluciones binarias constituidas por moléculas A y B no obedecen la ley de Raoult en todo el rango de concentraciones? La Ecuación (9.1) sólo se cumple cuando las interacciones A–A, B–B y A–B tienen la misma fortaleza. Una mezcla de benceno y tolueno satisface este criterio, debido a que las dos moléculas son muy similares en tamaño, forma y propiedades químicas. Sin embargo, no la satisface cualquier molécula arbitraria. La ley de Raoult es un ejemplo de una **ley limitante**, el disolvente en una disolución real obedece la ley de Raoult conforme la disolución se hace muy diluida.

La ley de Raoult se deduce en el Problema Ejemplo 9.1 y se puede racionalizar usando el modelo descrito en la Figura 9.1. En la disolución, las moléculas de soluto están distribuidas en el disolvente. La disolución está en equilibrio con la fase gas y la composición de la fase gas está determinada por el balance dinámico entre la evaporación desde la disolución y la condensación desde la fase gas, como se indica con una molécula de disolvente y otra de soluto en la Figura 9.1.



**FIGURA 9.1**  
Modelo esquemático de una disolución. Las esferas blancas y negras representan al disolvente y al soluto, respectivamente.

#### PROBLEMA EJEMPLO 9.1

Suponga que las velocidades de evaporación,  $R_{evap}$ , y condensación,  $R_{cond}$ , del disolvente desde la superficie de un disolvente líquido puro vienen dados por las expresiones

$$R_{evap} = A k_{evap}$$

$$R_{cond} = A k_{cond} P_{disolv}^*$$

donde  $A$  es el área de la superficie del líquido y  $k_{evap}$  y  $k_{cond}$  son las constantes de velocidad para la evaporación y condensación, respectivamente. Deduzca una relación entre la presión de vapor del disolvente en la superficie de una disolución y del disolvente puro.

#### Solución

Para un disolvente puro, la presión de vapor de equilibrio se encuentra haciendo iguales las velocidades de evaporación y condensación:

$$R_{evap} = R_{cond}$$

$$A k_{evap} = A k_{cond} P_{disolv}^*$$

$$P_{disolv}^* = \frac{k_{evap}}{k_{cond}}$$

A continuación, consideremos la disolución ideal. En este caso, la velocidad de evaporación se reduce en el factor  $x_{disolv}$

$$R_{evap} = A k_{evap} x_{disolv}$$

$$R_{cond} = A k_{cond} P_{disolv}^*$$



y en el equilibrio

$$R_{evap} = R_{cond}$$

$$Ak_{evap} x_{disolv} = Ak_{cond} P_{disolv}$$

$$P_{disolv} = \frac{k_{evap}}{k_{cond}} x_{disolv} = P_{disolv}^* x_{disolv}$$

La relación deducida es la ley de Raoult.

## 9.2 El potencial químico de un componente en las fases gas y disolución

Si las fases líquida y gas están en equilibrio, la siguiente ecuación es válida para cada componente de la disolución, donde  $\mu_i$  es el potencial químico de la especie  $i$ :

$$\mu_i^{disolución} = \mu_i^{vapor} \quad (9.2)$$

Recordemos de la Sección 6.3 que el potencial químico de una sustancia en fase gas está relacionado con su presión parcial,  $P_i$ , por

$$\mu_i^{vapor} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad (9.3)$$

donde  $\mu_i^\circ$  es el potencial químico del componente puro  $i$  en la fase gas a la presión del estado estándar  $P^\circ = 1$  bar. Como en el equilibrio  $\mu_i^{disolución} = \mu_i^{vapor}$ , la Ecuación (9.3) se puede escribir en la forma

$$\mu_i^{disolución} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} \quad (9.4)$$

Para un líquido puro  $i$  en equilibrio con su vapor,  $\mu_i^*$  (líquido) =  $\mu_i^*$  (vapor) =  $\mu_i^*$ . Por tanto, el potencial químico de un líquido puro viene dado por

$$\mu_i^* = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} \quad (9.5)$$

Sustrayendo la Ecuación (9.5) de la Ecuación (9.4) obtenemos

$$\mu_i^{disolución} = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} \quad (9.6)$$

Para una disolución ideal,  $P_i = x_i P_i^*$ . Combinando las Ecuaciones (9.6) y (9.1), se obtiene la ecuación central que describe las disoluciones ideales:

$$\mu_i^{disolución} = \mu_i^* + RT \ln x_i \quad (9.7)$$

Esta ecuación relaciona el potencial químico de un componente de una disolución ideal con el potencial químico de la forma líquida pura del componente  $i$  y la fracción molar de ese componente en la disolución. Esta ecuación es útil para describir la termodinámica de las disoluciones en las que todos los componentes son volátiles y miscibles en todas proporciones.

Teniendo en mente que  $\mu_i = G_{i,m}$ , la forma de la Ecuación (9.7) es idéntica a la energía de Gibbs deducida para una mezcla de gases en la Sección 6.5. Por tanto, se pueden deducir relaciones para la termodinámica de mezclas que forman las disoluciones ideales que

son idénticas a las desarrolladas en la Sección 6.6. La repetimos aquí como Ecuación (9.8). Nótese en particular que  $\Delta H_{mezcla}$  y  $\Delta V_{mezcla}$  son cero para una disolución ideal:

$$\begin{aligned}\Delta G_{mezcla} &= nRT \sum_i x_i \ln x_i \\ \Delta S_{mezcla} &= -\left(\frac{\partial \Delta G_{mezcla}}{\partial T}\right)_P = -nR \sum_i x_i \ln x_i \\ \Delta V_{mezcla} &= \left(\frac{\partial \Delta G_{mezcla}}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2} = 0 \quad \text{y} \\ \Delta H_{mezcla} &= \Delta G_{mezcla} + T\Delta S_{mezcla} = nRT \sum_i x_i \ln x_i - T\left(nR \sum_i x_i \ln x_i\right) = 0\end{aligned}\tag{9.8}$$

### PROBLEMA EJEMPLO 9.2

Se forma una disolución ideal a partir de 5.00 moles de benceno y 3.25 moles de tolueno. Calcule  $\Delta G_{mezcla}$  y  $\Delta S_{mezcla}$  a 298 K y 1 bar de presión. ¿La mezcla es un proceso espontáneo?

#### Solución

Las fracciones molares de los componentes de la disolución son  $x_{benceno} = 0.606$  y  $x_{tolueno} = 0.394$ .

$$\begin{aligned}\Delta G_{mezcla} &= nRT \sum_i x_i \ln x_i \\ &= 8.25 \text{ moles} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times (0.606 \ln 0.606 + 0.394 \ln 0.394) \\ &= -13.7 \times 10^3 \text{ J} \\ \Delta S_{mezcla} &= -nR \sum_i x_i \ln x_i \\ &= -8.25 \text{ moles} \times 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times (0.606 \ln 0.606 + 0.394 \ln 0.394) \\ &= 46.0 \text{ J K}^{-1}\end{aligned}$$

La mezcla es espontánea porque  $\Delta G_{mezcla} < 0$ . Si dos líquidos son miscibles, es siempre cierto que  $\Delta G_{mezcla} < 0$ .

## 9.3 Aplicación del modelo de disolución ideal a las disoluciones binarias

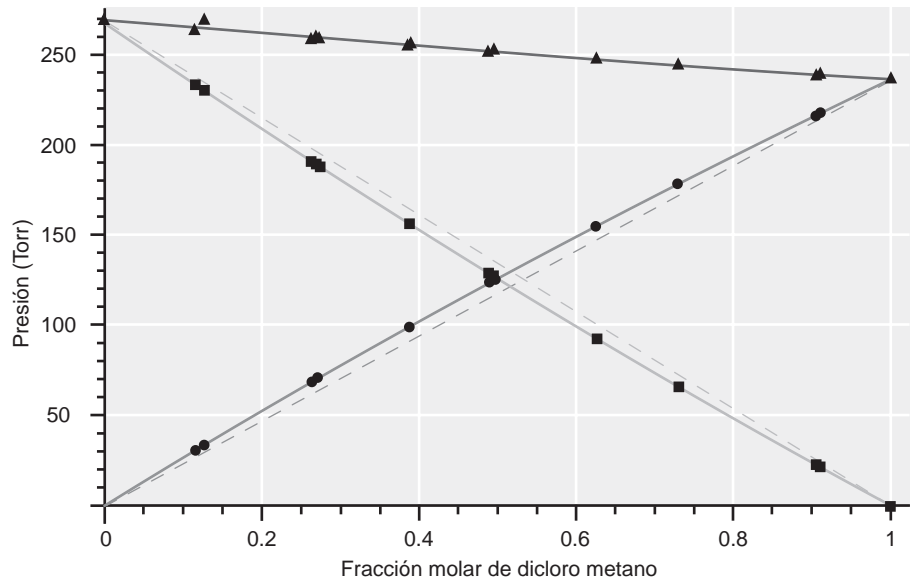
Pese a que el modelo de disolución ideal se puede aplicar a cualquier número de componentes, el objetivo de este Capítulo es simplificar las matemáticas que se usan en las disoluciones binarias, que son las que solamente tienen dos componentes. Debido a que la ley de Raoult es válida para ambos componentes de la mezcla,  $P_1 = x_1 P_1^*$  y  $P_2 = x_2 P_2^* = (1 - x_1) P_2^*$ . La presión total en la fase gas varía linealmente con la fracción molar de cada uno de sus componentes en el líquido:

$$P_{total} = P_1 + P_2 = x_1 P_1^* + (1 - x_1) P_2^* = P_2^* + (P_1^* - P_2^*) x_1\tag{9.9}$$

En la Figura 9.2 se muestran las presiones parciales individuales, así como  $P_{total}$  para una disolución benceno–dicloro metano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Se ven pequeñas desviaciones de la ley de Raoult. Tales desviaciones son habituales, porque pocas disoluciones obedecen exactamente la ley de Raoult. Las disoluciones no ideales, que exhiben generalmente grandes desviaciones, se discuten en la Sección 9.9.

FIGURA 9.2

Presión de vapor del benceno (línea de cuadros), dicloro metano (línea de puntos) y la presión de vapor total (línea de triángulos) en la superficie de la disolución en función de  $x_{\text{dicloro metano}}$ . Los símbolos son datos de los puntos tomados de [J. v. Zawidski, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 35 (1900) 129]. Las líneas continuas son ajustes polinómicos de los datos. Las líneas de trazos se calculan usando la ley de Raoult.



La unidad de concentración que se usa en la Ecuación (9.9) es la fracción molar de cada componente en la fase líquida. La fracción molar de cada componente en la fase gas se puede también calcular. Usando los símbolos  $y_1$  e  $y_2$  para denotar las fracciones molares de la fase gas y la definición de presión parcial, podemos escribir

$$y_1 = \frac{P_1}{P_{\text{total}}} = \frac{x_1 P_1^*}{P_2^* + (P_1^* - P_2^*)x_1} \quad (9.10)$$

Para obtener la presión de la fase vapor en función sólo de  $y_1$ , primeramente resolvemos la Ecuación (9.10) para  $x_1$ :

$$x_1 = \frac{y_1 P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*)y_1} \quad (9.11)$$

y obtenemos  $P_{\text{total}}$  a partir de  $P_{\text{total}} = P_2^* + (P_1^* - P_2^*)x_1$

$$P_{\text{total}} = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* + (P_2^* - P_1^*)y_1} \quad (9.12)$$

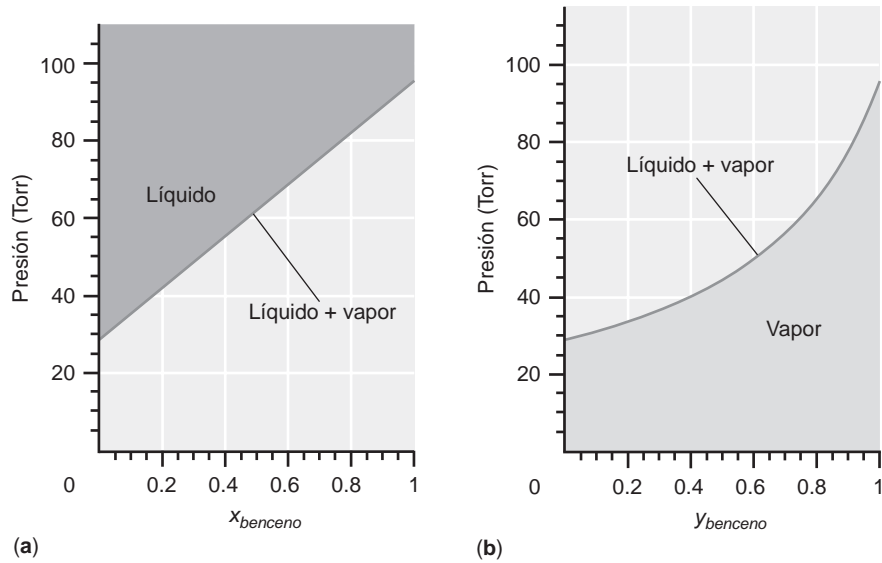
La Ecuación (9.12) se puede reagrupar para dar una ecuación para  $y_1$  en términos de las presiones de vapor de los componentes puros y de la presión total:

$$y_1 = \frac{P_1^* P_{\text{total}} - P_1^* P_2^*}{P_{\text{total}} (P_1^* - P_2^*)} \quad (9.13)$$

La variación de la presión total con  $x_1$  e  $y_1$  no es la misma, como se ve en la Figura 9.3. En la Figura 9.3a, el sistema consta de una sola fase líquida para presiones por encima de la curva y de una mezcla líquido-vapor de dos fases para los puntos  $P-x_1$  ligados a la curva. Solamente los puntos situados por encima de la curva son significativos, porque los puntos situados por debajo de la curva no corresponden a estados de equilibrio en los que esté presente el líquido. Si el sistema estuviera situado en un estado inestable, se evaporaría líquido para subir la presión hasta el valor de la curva de coexistencia líquido-vapor. Si no hay suficiente líquido para subir la presión hasta la curva, todos los líquidos se evaporan y  $x_1$  no es una variable significativa. En la Figura 9.3b, el sistema consta de una fase vapor única para presiones por debajo de la curva y una mezcla líquido-vapor de dos fases para los puntos  $P-y_1$  situados en la curva. Por la razón discutida anteriormente, los puntos situados por encima de la curva no corresponden a estados de equilibrio. El vapor en exceso condensará a la forma líquida.

FIGURA 9.3

Presión total por en la superficie de una disolución ideal de benceno–tolueno para diferentes valores de (a) la fracción molar de benceno en la disolución y (b) la fracción molar de benceno en el vapor. Los puntos sobre las curvas corresponden a la coexistencia vapor–líquido. Solamente las curvas y las áreas sombreadas tienen significado físico, como se explica en el texto.



Nótese que la presión se representa en función de diferentes variables en las dos partes de la Figura 9.3. Para comparar la composición de las fases gas y líquida a una presión total dada, ambas se representan en función de la llamada **composición media** del benceno,  $Z_{benceno}$ , en el sistema total de la Figura 9.4. La composición media  $Z$  se define mediante

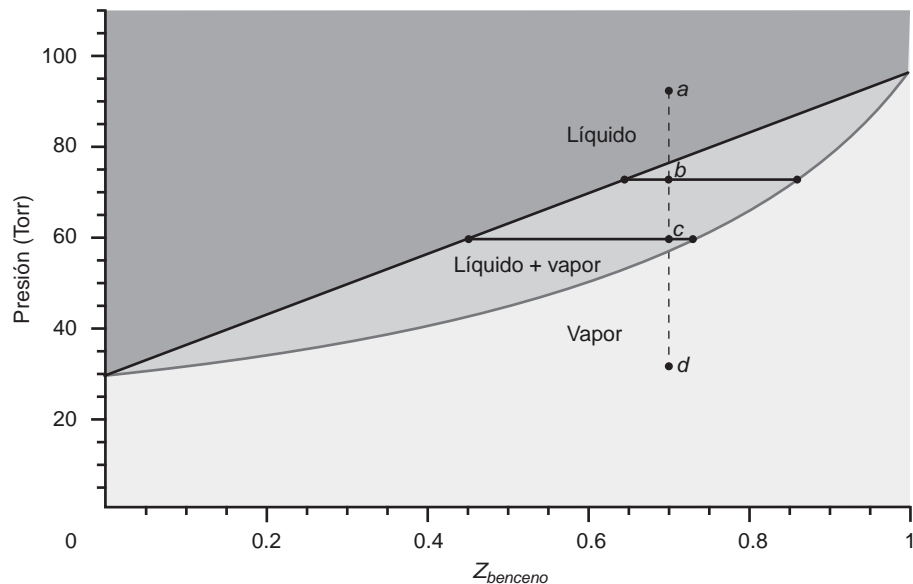
$$Z_{benceno} = \frac{n_{benceno}^{líquido} + n_{benceno}^{vapor}}{n_{tolueno}^{líquido} + n_{tolueno}^{vapor} + n_{benceno}^{líquido} + n_{benceno}^{vapor}} = \frac{n_{benceno}}{n_{total}}$$

En la región marcada “Líquido” en la Figura 9.4, el sistema consta enteramente de una fase líquida, y  $Z_{benceno} = x_{benceno}$ . En la región marcada “Vapor,” el sistema consta enteramente de una fase gaseosa y  $Z_{benceno} = y_{benceno}$ . El área que separa las regiones de fase única líquida y vapor corresponde a la región de coexistencia de dos fases líquido–vapor.

Para demostrar la utilidad del **diagrama (P–Z) de composición media – presión**, consideremos un proceso a temperatura constante en el que la presión del sistema decrece desde el valor correspondiente al punto *a* de la Figura 9.4. Como  $P > P_{total}$ , el sistema está inicialmente en la fase líquida. Conforme la presión decrece a composición constante, el sistema permanece enteramente en la fase líquida hasta que la línea de composición constante

FIGURA 9.4

Diagrama de fases P–Z para una disolución ideal de benceno–tolueno. La curva superior muestra la presión de vapor en función de  $x_{benceno}$ . La curva inferior muestra la presión de vapor en función de  $y_{benceno}$ . Por encima de las dos curvas, el sistema está totalmente en fase líquida, y por debajo de las dos curvas, el sistema está totalmente en la fase vapor. El área intermedia entre las dos curvas muestra la región de coexistencia líquido–vapor. Las líneas horizontales que conectan las curvas se llaman líneas de reparto.



interseca la curva  $P$  frente a  $x_{\text{benceno}}$ . En este punto, el sistema entra en la región de coexistencia de dos fases. Cuando se alcanza el punto  $b$ , ¿cuáles son los valores de  $x_{\text{benceno}}$  e  $y_{\text{benceno}}$ , las fracciones molares de las fases vapor y líquida? Esos valores se pueden determinar construyendo una línea de reparto en la región de coexistencia de las dos fases.

Una **línea de reparto** (véase la Figura 9.4) es una línea horizontal a la presión de interés, que conecta las curvas  $P$  frente a  $x_{\text{benceno}}$  y  $P$  frente a  $y_{\text{benceno}}$ . Nótese que para todos los valores de la presión,  $y_{\text{benceno}}$  es mayor que  $x_{\text{benceno}}$ , mostrando que la fase vapor está siempre enriquecida en el componente de presión de vapor más alta en comparación con la fase líquida.

#### PROBLEMA EJEMPLO 9.3

Se prepara una disolución ideal a partir de 5.00 moles de benceno y 3.25 moles de tolueno. A 298 K, la presión de vapor de las sustancias puras son  $P_{\text{benceno}}^* = 96.4$  Torr y  $P_{\text{tolueno}}^* = 28.9$  Torr.

- La presión sobre esta disolución se reduce desde 760 Torr. ¿A qué presión aparece la primera fase vapor?
- ¿Cuál es la composición del vapor en estas condiciones?

#### Solución

- Las fracciones molares de los componentes de la disolución son  $x_{\text{benceno}} = 0.606$  y  $x_{\text{tolueno}} = 0.394$ . La presión de vapor sobre esta disolución es

$$P_{\text{total}} = x_{\text{benceno}} P_{\text{benceno}}^* + x_{\text{tolueno}} P_{\text{tolueno}}^* = 0.606 \times 96.4 \text{ Torr} + 0.394 \times 28.9 \text{ Torr} = 69.8 \text{ Torr}$$

No se formará vapor hasta que la presión se haya reducido a este valor.

- La composición del vapor a la presión total de 69.8 Torr viene dada por

$$y_{\text{benceno}} = \frac{P_{\text{benceno}}^* P_{\text{total}} - P_{\text{benceno}}^* P_{\text{tolueno}}^*}{P_{\text{total}} (P_{\text{benceno}}^* - P_{\text{tolueno}}^*)} = \frac{96.4 \text{ Torr} \times 69.8 \text{ Torr} - 96.4 \text{ Torr} \times 28.9 \text{ Torr}}{69.8 \text{ Torr} \times (96.4 \text{ Torr} - 28.9 \text{ Torr})} = 0.837$$

$$y_{\text{tolueno}} = 1 - y_{\text{benceno}} = 0.163$$

Nótese que el vapor está enriquecido en relación al líquido, en el componente más volátil, que tiene la temperatura de ebullición más baja.

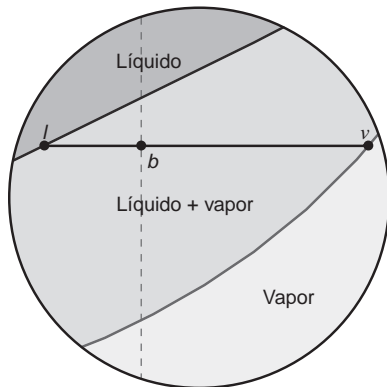


FIGURA 9.5

Se muestra una región alargada de la región de coexistencia de las dos fases de la Figura 9.4. La línea vertical a través del punto  $b$  indica una transición a composición constante. Se usa la regla de la palanca (véase texto) para determinar qué fracción del sistema está en las fases líquida y vapor.

Para calcular la cantidad de material relativa en cada una de las dos fases de la región de coexistencia, vamos a deducir la regla de la palanca para una disolución binaria de los componentes A y B. La Figura 9.5 muestra una porción aumentada de la Figura 9.4 centrada en la línea de reparto que pasa a través del punto  $b$ . Deducimos la regla de la palanca usando el siguiente argumento geométrico. Las longitudes de los segmentos  $lb$  y  $bv$  vienen dados por

$$lb = Z_B - x_B = \frac{n_B^{\text{tot}}}{n^{\text{tot}}} - \frac{n_B^{\text{liq}}}{n_{\text{liq}}^{\text{tot}}} \quad (9.14)$$

$$bv = y_B - Z_B = \frac{n_B^{\text{vapor}}}{n_{\text{vapor}}^{\text{tot}}} - \frac{n_B^{\text{tot}}}{n^{\text{tot}}} \quad (9.15)$$

Los subíndices y superíndices de  $n$  indican el número de moles del componente B en las fases vapor y líquida y el número total de moles de B en el sistema. Si la Ecuación (9.14) se multiplica por  $n_{\text{liq}}^{\text{tot}}$ , la Ecuación (9.15) por  $n_{\text{vapor}}^{\text{tot}}$  y se restan las dos ecuaciones, encontramos que

$$lb n_{\text{liq}}^{\text{tot}} - bv n_{\text{vapor}}^{\text{tot}} = \frac{n_B^{\text{tot}}}{n^{\text{tot}}} (n_{\text{liq}}^{\text{tot}} + n_{\text{vapor}}^{\text{tot}}) - (n_B^{\text{liq}} + n_B^{\text{vapor}}) = n_B^{\text{tot}} - n_B^{\text{tot}} = 0 \quad (9.16)$$

Se concluye que 
$$\frac{n_{\text{liq}}^{\text{tot}}}{n_{\text{vap}}^{\text{tot}}} = \frac{bv}{lb}$$

Es conveniente reescribir este resultado

$$n_{liq}^{tot}(Z_B - x_B) = n_{vapor}^{tot}(y_B - Z_B) \quad (9.17)$$

La Ecuación (9.17) se denomina **regla de la palanca**, en analogía con un par de fuerzas actuando sobre una palanca de longitud  $lb + bv$  con el fulcro (punto de apoyo) posicionado en el punto  $b$ . Para el caso específico mostrado en la Figura 9.5,  $n_{liq}^{tot}/n_{vapor}^{tot} = 2.34$ . Por tanto, el 70% del número total de moles del sistema está en la fase líquida y el 30% está en la fase vapor.

#### PROBLEMA EJEMPLO 9.4

Para la disolución de benceno–tolueno del Problema Ejemplo 9.3, calcule

- la presión total.
- la composición del líquido.
- la composición del vapor cuando 1.50 moles de la disolución se han convertido en vapor.

#### Solución

La regla de la palanca relaciona la composición media,  $Z_{benceno} = 0.606$  y las composiciones del líquido y el vapor:

$$n_{vapor}(y_{benceno} - Z_{benceno}) = n_{liq}(Z_{benceno} - x_{benceno})$$

Introduciendo los parámetros del problema, esta ecuación se simplifica a

$$6.75x_{benceno} + 1.50y_{benceno} = 5.00$$

La presión total viene dada por

$$P_{total} = x_{benceno}P_{benceno}^* + (1 - x_{benceno})P_{tolueno}^* = [96.4x_{benceno} + 28.9(1 - x_{benceno})]\text{Torr}$$

y la composición del vapor viene dada por

$$y_{benceno} = \frac{P_{benceno}^*P_{total} - P_{benceno}^*P_{tolueno}^*}{P_{total}(P_{benceno}^* - P_{tolueno}^*)} = \left[ \frac{96.4 \frac{P_{total}}{\text{Torr}} - 2786}{67.5 \frac{P_{total}}{\text{Torr}}} \right]$$

Estas tres ecuaciones con tres incógnitas se pueden resolver usando un método de sustitución o eliminando variables combinando ecuaciones. Por ejemplo, la primera ecuación se puede usar para expresar  $y_{benceno}$  en términos de  $x_{benceno}$ . Este resultado se puede sustituir en la segunda y tercera ecuaciones para dar dos ecuaciones en términos de  $x_{benceno}$  y  $P_{total}$ . La solución para  $x_{benceno}$  obtenida a partir de esas dos ecuaciones se puede sustituir en la primera ecuación para dar  $y_{benceno}$ . Los resultados son  $x_{benceno} = 0.561$ ,  $y_{benceno} = 0.810$  y  $P_{total} = 66.8$  Torr.

## 9.4 Diagrama temperatura–composición y destilación fraccionada

El enriquecimiento de la fase vapor sobre de una disolución en el componente más volátil es la base de la destilación fraccionada, una técnica de separación importante en Química y en la industria química. Es más conveniente discutir la destilación fraccionada usando un **diagrama temperatura–composición** que usando el diagrama presión–composición promedio discutida en la Sección previa. El diagrama temperatura–composición da la temperatura de la disolución en función de la composición promedio del sistema para una presión de vapor total predeterminada,  $P_{total}$ . Resulta conveniente usar el valor  $P_{total} = 1$  atm, de forma que el eje vertical es el punto de ebullición de la disolución. La Figura 9.6 muestra el diagrama composición–tem-

FIGURA 9.6

Se representa la temperatura de ebullición de una disolución ideal de los componentes benceno y tolueno frente a la composición media del sistema,  $Z_{\text{benceno}}$ . La curva superior muestra la temperatura de ebullición en función de  $y_{\text{benceno}}$  y la curva inferior muestra la temperatura de ebullición en función de  $x_{\text{benceno}}$ . El área intermedia entre las dos curvas muestra la región de coexistencia vapor-líquido.

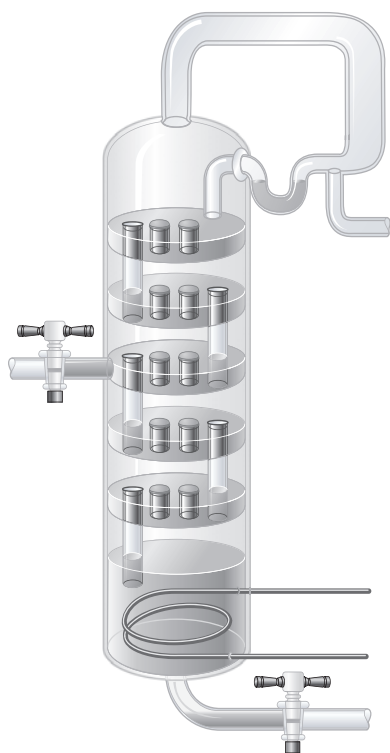
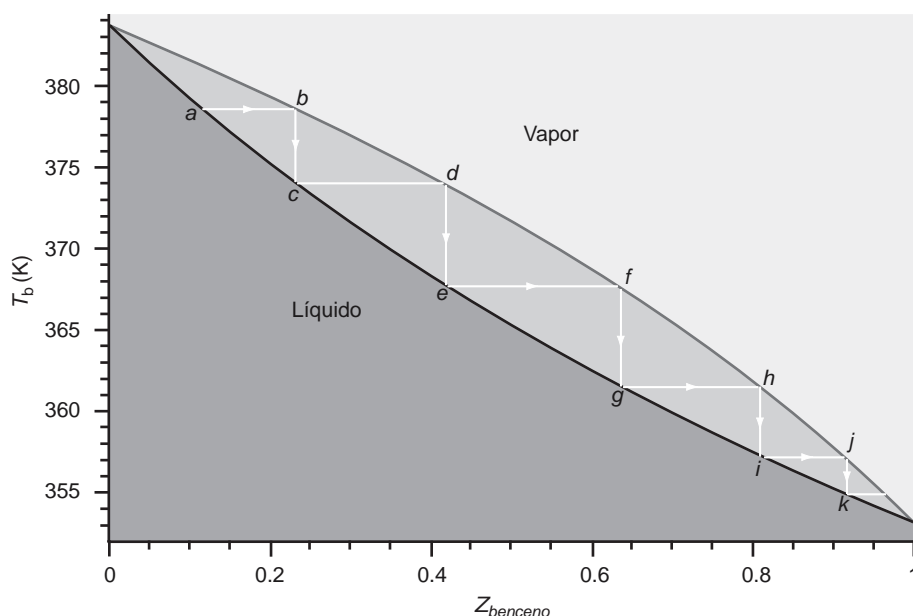


FIGURA 9.7

Esquema de una columna de destilación fraccionada. La disolución que se separa en sus componentes se introduce por el fondo de la columna. El calentador resistivo suministra la energía necesaria para vaporizar el líquido. Se puede suponer que el líquido y el vapor están en equilibrio en cada nivel de la columna. La temperatura de equilibrio decrece desde el fondo a la parte superior de la columna.

peratura de ebullición para una disolución benceno-tolueno. Ni la curva  $T_b - x_{\text{benceno}}$  ni la  $T_b - y_{\text{benceno}}$  son lineales en un diagrama temperatura-composición. Nótese que como el componente más volátil tiene el punto de ebullición más bajo, las regiones vapor y líquida se invierten cuando se comparan con el diagrama composición media-presión.

El principio de la **destilación fraccionada** se puede ilustrar usando la secuencia de líneas marcadas desde *a* hasta *k* en la Figura 9.6. El vapor por encima de la disolución en el punto *a* está enriquecida en benceno. Si este vapor se separa de la disolución original y se condensa bajando la temperatura, el líquido resultante tiene una fracción molar más alta de benceno que la disolución original. En cuanto a la disolución original, una vez que su vapor se ha recogido separadamente, el líquido se ha enriquecido en benceno. Conforme este proceso se repite, las muestras de vapor recogidas sucesivamente están más enriquecidas en benceno. En el límite de un número muy grande de etapas, las últimas muestras condensadas son esencialmente benceno puro. El procedimiento multietapa descrito anteriormente es muy pesado porque requiere la colecta y evaporación de muchas muestras diferentes. En la práctica, la separación en benceno puro y tolueno se completa usando la columna de destilación, mostrada esquemáticamente en la Figura 9.7.

Más que tener el sistema global a una temperatura uniforme, una columna de destilación opera con un gradiente de temperatura de forma que la parte superior de la columna está a una temperatura más baja que la disolución que está hirviendo. Los segmentos horizontales *ab*, *cd*, *ef*, y sucesivos de la Figura 9.6 corresponden a porciones sucesivamente más elevadas (más frías) de la columna. Cada uno de esos segmentos corresponde a una etapa de destilación de la Figura 9.7. Debido a que el vapor se mueve hacia arriba a través del líquido condensado, el intercambio de calor y masa facilita el equilibrio entre las dos fases.

La destilación juega un papel importante en la separación del crudo en sus diferentes componentes. El líquido que hierve más bajo es la gasolina, seguida del queroseno, diesel y aceite caliente, y gas oil, que se rompen en componentes de peso molecular más bajo, mediante craqueo catalítico. Es importante en destilación, mantener la temperatura del líquido hirviendo tan baja como sea posible para evitar la ocurrencia de reacciones inducidas térmicamente. Una forma útil de reducir la temperatura de ebullición es destilar el líquido a vacío parcial bombeando la fase gas. El punto de ebullición de una mezcla líquida típica se puede reducir aproximadamente 100°C si la presión se reduce de 760 a 20 Torr.

Pese a que el principio de la destilación fraccionada es el mismo para las disoluciones reales, no es posible separar una disolución binaria en sus componentes puros si la no idealidad es suficientemente grande. Si las interacciones A-B son más atractivas que las interacciones A-A y B-B, el punto de ebullición de la disolución será el máximo a una concentración intermedia entre  $x_A = 0$  y  $x_A = 1$ . Un ejemplo de este caso es una mezcla acetona-cloroformo.

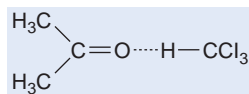
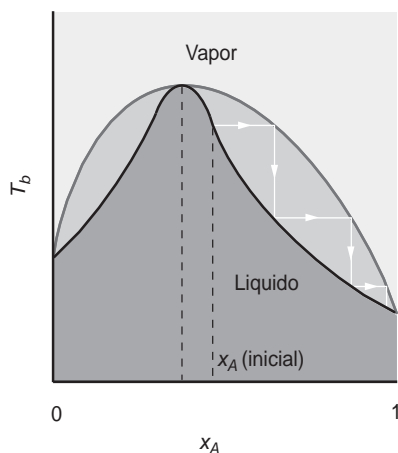
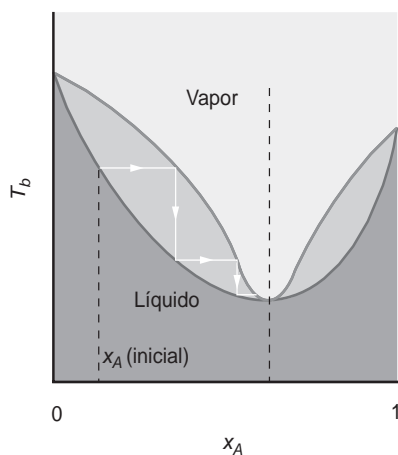


FIGURA 9.8

La formación del enlace de hidrógeno entre la acetona y el cloroformo da lugar a la aparición de un máximo de ebullición azeótropo.



(a)



(b)

FIGURA 9.9

Diagrama del punto de ebullición para (a) un máximo y (b) un mínimo azeótropo del punto de ebullición. Las líneas de trazos indican la composición inicial de la disolución del azeótropo. La secuencia de los segmentos horizontales con flechas corresponde a porciones sucesivamente más altas (más frías) de la columna.

TABLA 9.1

### Composición y temperaturas de ebullición de azeótropos seleccionados

Mezcla azeotrópica	Temperatura de ebullición de los componentes (°C)	Fracción molar del primer componente	Punto de ebullición (°C)
Agua-etanol	100/78.5	0.096	78.2
Agua-triclorometano	100/61.2	0.160	56.1
Agua-benceno	100/80.2	0.295	69.3
Agua-tolueno	100/111	0.444	84.1
Etanol-hexano	78.5/68.8	0.332	58.7
Etanol-benceno	78.5/80.2	0.440	67.9
Acetato de etilo-hexano	78.5/68.8	0.394	65.2
Disulfuro de carbono-acetona	46.1/56.2	0.608	39.3
Tolueno-ácido acético	111/118	0.625	100.7

Fuente: Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.

El hidrógeno del cloroformo forma un enlace de hidrógeno con el oxígeno de la acetona, como se muestra en la Figura 9.8, dando lugar a interacciones A–B más fuertes que A–A y B–B.

Un diagrama del punto de ebullición para este caso se muestra en la Figura 9.9a. A la temperatura de ebullición máxima, las líneas de composición líquido y vapor son tangentes entre sí. Se muestra esquemáticamente en la figura la destilación fraccionada de tal disolución que comienza con un valor inicial de  $x_A$  mayor que el correspondiente al punto de ebullición máximo. El componente con punto de ebullición más bajo emergerá inicialmente por la cabecera de la columna de destilación. En este caso, será el componente puro A. Sin embargo, el líquido que abandona el recipiente caliente no será el componente B puro, sino más bien una disolución que corresponde a la concentración a la que se alcanza el máximo punto de ebullición. La ebullición continuada de la disolución de esta composición dará lugar a evaporación de composición constante. Tal mezcla se denomina azeótropo, y como  $T_{b,azeótropo} > T_{b,A}, T_{b,B}$ , se denomina azeótropo de ebullición máximo. Un ejemplo de azeótropo de ebullición máximo es una mezcla de  $H_2O$  ( $T_b = 100^\circ\text{C}$ ) y  $HCOOH$  ( $T_b = 100^\circ\text{C}$ ) a  $x_{H_2O} = 0.427$ , que hierve a  $107.2^\circ\text{C}$ . Otras mezclas azeotrópicas que se dan comúnmente se relacionan en la Tabla 9.1.

Si las interacciones A–B son menos atractivas que las A–A y B–B se puede formar un azeótropo de ebullición mínima. Un diagrama de punto de ebullición para tal azeótropo se muestra en la Figura 9.9b. La destilación fraccionada de tal disolución comienza con un valor inicial de  $x_A$  menor que la correspondiente al punto de ebullición mínimo que da lugar a un líquido con la composición azeotrópica inicialmente emergente por la cabecera de la columna de destilación. Un ejemplo de un azeótropo de ebullición mínima es una mezcla de  $CS_2$  ( $T_b = 46.3^\circ\text{C}$ ) y acetona ( $T_b = 56.2^\circ\text{C}$ ) a  $x_{CS_2} = 0.608$ , que hierve a  $39.3^\circ\text{C}$ .

Todavía es posible recoger un componente de una mezcla azeotrópica usando la propiedad de que la composición azeotrópica es una función de la presión total, como se muestra en la Figura 9.10. La mezcla se destila primeramente a presión atmosférica y se recoge el destilado volátil. Este vapor se condensa y subsecuentemente se destila a una presión reducida para la que el azeótropo contiene menos A (más B). Si esta mezcla se destila, el azeótropo se evapora, dejando algo de B puro en el fondo.

## 9.5 La ecuación de Gibbs–Duhem

En esta Sección, mostramos que los potenciales químicos de dos componentes en una disolución binaria no son independientes. Éste es un resultado importante, porque permite determinar el potencial químico de un soluto no volátil, tal como la sacarosa, en un disolvente volátil tal como



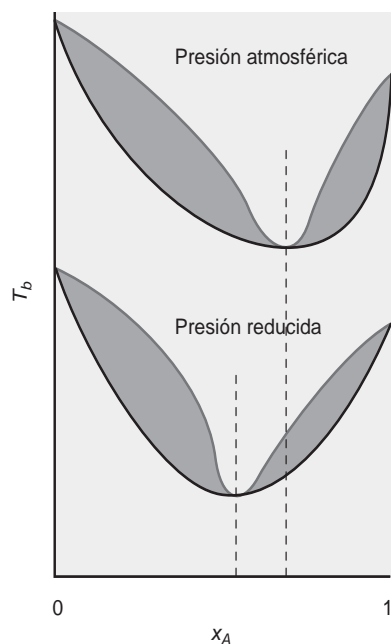


FIGURA 9.10

Como la composición azeotrópica depende de la presión total, se puede recoger B puro a partir de la mezcla A–B mediante una primera destilación a presión atmosférica y, subsecuentemente, bajo una presión reducida. Nótese que la temperatura de ebullición baja conforme la presión se reduce.

el agua. Este tipo de soluto no tiene una presión de vapor medible y, por tanto, su potencial químico no se puede medir directamente. Como mostraremos más tarde, su potencial químico se puede determinar conociendo sólo el potencial químico del disolvente en función de la concentración.

Según vimos en el Capítulo 6, la forma diferencial de la energía de Gibbs viene dada por

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (9.18)$$

Para una disolución binaria a  $T$  y  $P$  constantes, esta ecuación se reduce a

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (9.19)$$

Imaginemos que comenzamos con una pequeña cantidad infinitesimal de una disolución a  $T$  y  $P$  constantes. La cantidad se incrementa gradualmente a composición constante. Con esta restricción, los potenciales químicos permanecen inalterados conforme cambia el tamaño del sistema. Por tanto, el  $\mu_i$  se puede sacar de la integral:

$$\int_0^G dG' = \mu_1 \int_0^{n_1} dn'_1 + \mu_2 \int_0^{n_2} dn'_2 \quad \circ \quad (9.20)$$

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Las primas se habían introducido para evitar el uso del mismo símbolo para la variable de integración y el límite superior. La diferencial total de la última ecuación es

$$dG = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 \quad (9.21)$$

La ecuación previa difiere de la Ecuación (9.19) porque, en general, tenemos que tomar en cuenta los cambios de composición de la disolución. Por tanto,  $\mu_1$  y  $\mu_2$  se deben interpretar como variables. Igualando las Ecuaciones (9.19) y (9.21), se obtiene la **ecuación de Gibbs–Duhem** para una disolución binaria, que se puede escribir en una de las dos formas:

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad \circ \quad x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0 \quad (9.22)$$

Esta ecuación establece que los potenciales químicos de los componentes de una disolución binaria no son independientes. Si el cambio del potencial químico del primer componente es  $d\mu_1$ , el cambio del potencial químico del segundo componente viene dado por

$$d\mu_2 = -\frac{n_1 d\mu_1}{n_2} \quad (9.23)$$

El uso de la ecuación de Gibbs–Duhem se ilustra en el Problema ejemplo 9.5.

#### PROBLEMA EJEMPLO 9.5

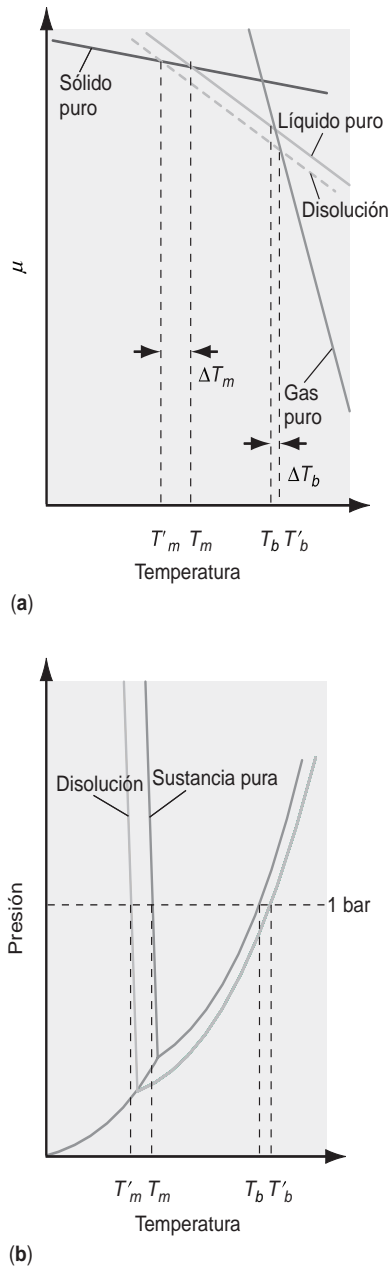
Un componente de una disolución sigue la ley de Raoult,  $\mu_1^{\text{disolución}} = \mu_1^* + RT \ln x_1$  en el intervalo completo  $0 \leq x_1 \leq 1$ . Usando la ecuación de Gibbs–Duhem, demuestre que el segundo componente debe también seguir la ley de Raoult.

#### Solución

A partir de la Ecuación (9.20),

$$d\mu_2 = -\frac{x_1 d\mu_1}{x_2} = -\frac{n_1}{n_2} d(\mu_1^* + RT \ln x_1) = -RT \frac{x_1}{x_2} \frac{dx_1}{x_1}$$

Como  $x_1 + x_2 = 1$ , entonces  $dx_2 = -dx_1$  y  $d\mu_2 = RT dx_2/x_2$ . Integrando esta ecuación, se obtiene  $\mu_2 = RT \ln x_2 + C$ , donde  $C$  es una constante de integración. Esta constante se puede evaluar examinando el límite  $x_2 \rightarrow 1$ . Este límite corresponde a la sustancia 2 pura para la que  $\mu_2 = \mu_2^* = RT \ln 1 + C$ . Concluimos que  $C = \mu_2^*$  y, por tanto,  $\mu_2^{\text{disolución}} = \mu_2^* + RT \ln x_2$ .



**FIGURA 9.11**  
 Ilustración de la elevación del punto de ebullición y depresión del punto de congelación en dos vías diferentes: (a) Esos efectos provienen de la disminución del potencial químico de la disolución con la adición del soluto no volátil, mientras que el potencial químico del vapor y del líquido quedan inalterados a presión constante. (b) Se muestra la misma información que en la parte (a) usando el diagrama de fases  $P$ - $T$ .

## 9.6 Propiedades coligativas

Muchas disoluciones constan de solutos no volátiles que tienen solubilidad limitada en un disolvente volátil. Por ejemplo las disoluciones de sacarosa o cloruro sódico en agua. Se observa que propiedades importantes de estas disoluciones, incluyendo la elevación del punto de ebullición, la disminución del punto de congelación y la presión osmótica dependen solamente de la concentración del soluto —no de su naturaleza. Éstas se denominan **propiedades coligativas**. En esta Sección, se discuten las propiedades coligativas usando el modelo de disolución ideal. En la Sección 9.13 se muestran las correcciones de no idealidad, que requieren el uso de actividades en lugar de concentraciones.

Como se discute en relación con la Figura 9.1, la presión de vapor de una disolución disminuye con respecto al disolvente puro. Como mostraremos en ésta y en las tres secciones siguientes, la disolución exhibe una disminución del punto de congelación, una elevación del punto de ebullición y una presión osmótica. Generalmente, el soluto no cristaliza con el disolvente durante la congelación porque el soluto no puede integrarse fácilmente en la estructura del cristal del disolvente. En este caso, el cambio en el potencial químico de la disolución de un soluto no volátil se puede interpretar usando la Figura 9.11a.

En la formación de la disolución sólo se ve afectado el potencial químico del líquido. Pese a que la presión del gas disminuye por la adición del soluto, el potencial químico del gas no se altera porque permanece puro y porque la comparación en la Figura 9.11a se hace a presión constante. El potencial químico del sólido no se ve afectado por la suposición de que el soluto no cristaliza con el disolvente. Como se muestra en la figura, la temperatura de fusión  $T_m$ , definida como la intersección de las curvas  $\mu$  del sólido y líquido frente a  $T$ , disminuye por la disolución de un soluto no volátil en el disolvente. Similarmente, la temperatura de ebullición  $T_b$  aumenta por la disolución de un soluto no volátil en el disolvente.

La misma información se muestra en un diagrama de fases  $P$ - $T$  en la Figura 9.11b. Como la presión de vapor de la disolución disminuye por la adición de soluto, la curva de coexistencia líquido-gas interseca la curva de coexistencia sólido-gas a una temperatura inferior a la del disolvente puro. Esta intersección define el punto triple, y debe también ser el origen de la curva de correspondencia sólido-líquido. Por tanto, la curva de coexistencia sólido-líquido se desplaza a temperaturas más bajas con la disolución de un soluto no volátil. El efecto global del desplazamiento de las curvas de coexistencia sólido-gas y sólido-líquido es una **disminución del punto de congelación** y una elevación del punto de ebullición, dependiendo ambos solamente de la concentración y no de la identidad del soluto. La discusión precedente es de naturaleza cualitativa. En las dos Secciones siguientes, se desarrollan relaciones cuantitativas entre las propiedades coligativas y la concentración del soluto no volátil.

## 9.7 Disminución del punto de congelación y elevación del punto de ebullición

Si la disolución está en equilibrio con el disolvente sólido puro, se debe satisfacer la siguiente relación:

$$\mu_{\text{disolución}} = \mu_{\text{sólido}}^* \tag{9.24}$$

Recordemos que  $\mu_{\text{disolución}}$  se refiere al potencial químico del disolvente en la disolución, y  $\mu_{\text{sólido}}^*$  se refiere al potencial químico del disolvente puro en forma sólida. A partir de la Ecuación (9.7), podemos expresar  $\mu_{\text{disolución}}$  en términos del potencial químico del disolvente puro y su concentración y reescribimos la Ecuación (9.24) en la forma

$$\mu_{\text{disolv}}^* + RT \ln x_{\text{disolv}} = \mu_{\text{sólido}}^* \tag{9.25}$$

Esta ecuación se puede resolver para  $\ln x_{\text{disolv}}$ :

$$\ln x_{\text{disolv}} = \frac{\mu_{\text{sólido}}^* - \mu_{\text{disolv}}^*}{RT} \tag{9.26}$$

La diferencia de los potenciales químicos es  $\mu_{\text{sólido}}^* - \mu_{\text{disolv}}^* = -\Delta G_{\text{fusión},m}$  de forma que

$$\ln x_{\text{disolv}} = \frac{-\Delta G_{\text{fusión},m}}{RT} \quad (9.27)$$

Como estamos interesados en cómo está relacionada la temperatura de congelación con  $x_{\text{disolv}}$  a presión constante, se necesita la derivada parcial  $(\partial T / \partial x_{\text{disolv}})_P$ . Esta cantidad se puede obtener diferenciando la Ecuación (9.27) con respecto a  $x_{\text{disolv}}$ :

$$\left( \frac{\partial \ln x_{\text{disolv}}}{\partial x_{\text{disolv}}} \right)_P = \frac{1}{x_{\text{disolv}}} = -\frac{1}{R} \left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta G_{\text{fusión},m}}{T} \right)}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial x_{\text{disolv}}} \right)_P \quad (9.28)$$

La primera derivada parcial del segundo miembro de la Ecuación (9.28) se puede simplificar usando la ecuación de Gibbs–Helmholtz (véase la Sección 6.3), dando

$$\frac{1}{x_{\text{disolv}}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión},m}}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_{\text{disolv}}} \right)_P \quad \text{o} \quad (9.29)$$

$$\frac{dx_{\text{disolv}}}{x_{\text{disolv}}} = d \ln x_{\text{disolv}} = \frac{\Delta H_{\text{fusión},m}}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (P \text{ constante})$$

Esta Ecuación se puede integrar entre los límites dados por el disolvente puro ( $x_{\text{disolv}} = 1$ ) para el que la temperatura de fusión es  $T_{\text{fusión}}$ , y una pequeña concentración arbitraria de soluto para el que la temperatura de fusión es  $T$ :

$$\int_1^{x_{\text{disolv}}} \frac{dx}{x} = \int_{T_{\text{fusión}}}^T \frac{\Delta H_{\text{fusión},m}}{R} \frac{dT'}{T'^2} \quad (9.30)$$

Para  $x_{\text{disolv}}$  no muy diferente de uno,  $\Delta H_{\text{fusión},m}$  se supone que es independiente de  $T$ , y la Ecuación (9.30) se simplifica a

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{\text{fusión}}} - \frac{R \ln x_{\text{disolv}}}{\Delta H_{\text{fusión},m}} \quad (9.31)$$

Para discutir las soluciones es más conveniente usar la molalidad del soluto que la fracción molar del disolvente como unidad de concentración. Para disoluciones diluidas  $\ln x_{\text{disolv}} = \ln(n_{\text{disolv}}/n_{\text{disolv}} + m_{\text{soluto}} M_{\text{disolv}}/n_{\text{disolv}}) = -\ln(1 + M_{\text{disolv}} m_{\text{soluto}})$  y la Ecuación (9.31) se puede reescribir en términos de la molalidad ( $m$ ) en lugar de la fracción molar. El resultado es

$$\Delta T_f = -\frac{RM_{\text{disolv}} T_{\text{fusión}}^2}{\Delta H_{\text{fusión},m}} m_{\text{soluto}} = -K_f m_{\text{soluto}} \quad (9.32)$$

donde  $M_{\text{disolv}}$  es la masa molecular del disolvente. Al pasar de la Ecuación (9.31) a la Ecuación (9.32) hemos hecho la aproximación  $\ln(1 + M_{\text{disolv}} m_{\text{soluto}}) \approx M_{\text{disolv}} m_{\text{soluto}}$  y  $1/T - 1/T_{\text{fusión}} \approx -\Delta T_f / T_{\text{fusión}}^2$ . Nótese que  $K_f$  depende sólo de las propiedades del disolvente y está determinada principalmente por la masa molecular y la entalpía de fusión. Para la mayoría de disolventes, la magnitud de  $K_f$  está entre 1.5 y 10 como se muestra en la Tabla 9.2. Sin embargo,  $K_f$  puede alcanzar inusualmente valores altos, por ejemplo 30 (K kg) / mol para el tetracloruro de carbono y 40 (K kg) / mol para el alcanfor.

La **elevación del punto de ebullición** se puede calcular usando el mismo argumento con  $\Delta G_{\text{vaporización}}$  y  $\Delta H_{\text{vaporización}}$  sustituidos por  $\Delta G_{\text{fusión}}$  y  $\Delta H_{\text{fusión}}$ . Las ecuaciones resultantes son

$$\left( \frac{\partial T}{\partial m_{\text{soluto}}} \right)_{P,m \rightarrow 0} = \frac{RM_{\text{disolv}} T_{\text{vaporización}}^2}{\Delta H_{\text{vaporización},m}} \quad \text{y} \quad (9.33)$$

$$\Delta T_b = \frac{RM_{\text{disolv}} T^2}{\Delta H_{\text{vaporización},m}} m_{\text{soluto}} = K_b m_{\text{soluto}} \quad (9.34)$$

TABLA 9.2

## Constantes de disminución del punto de congelación y elevación del punto de ebullición

Sustancia	Punto de congelación estándar (K)	$K_f$ (K kg mol <sup>-1</sup> )	Punto de ebullición estándar (K)	$K_b$ (K kg mol <sup>-1</sup> )
Ácido acético	289.6	3.59	391.2	3.08
Benceno	278.6	5.12	353.3	2.53
Alcanfor	449	40	482.3	5.95
Disulfuro de carbono	161	3.8	319.2	2.40
Tetracloruro de carbono	250.3	30	349.8	4.95
Ciclohexano	279.6	20.0	353.9	2.79
Etanol	158.8	2.0	351.5	1.07
Fenol	314	7.27	455.0	3.04
Agua	273.15	1.86	373.15	0.51

Fuente: Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.

Como  $\Delta H_{\text{vaporización},m} > \Delta H_{\text{fusión},m}$ , se sigue que  $K_f > K_b$ . Típicamente, los valores de  $K_b$  se sitúan entre 0.5 y 5.0 K/(mol kg<sup>-1</sup>) como se muestra en la Tabla 9.2. Nótese que, por convención,  $K_f$  y  $K_b$  son positivos; por tanto el signo negativo de la Ecuación (9.32) se reemplaza por un signo positivo en la Ecuación (9.34).

## PROBLEMA EJEMPLO 9.6

En este ejemplo, 4.50 g de una sustancia se disuelven en 125 g de CCl<sub>4</sub> dando lugar a una elevación del punto de ebullición 0.65 K. Calcule la disminución del punto de congelación, la masa molecular de la sustancia, y el factor de disminución de la presión de vapor del CCl<sub>4</sub>.

Solución

$$\Delta T_m = \left( \frac{K_f}{K_b} \right) \Delta T_b = \frac{30 \text{ K}/(\text{mol kg}^{-1})}{4.95 \text{ K}/(\text{mol kg}^{-1})} \times 0.65 \text{ K} = 3.9 \text{ K}$$

Para evitar confusión, usamos el símbolo  $m$  para la molalidad y  $\mathbf{m}$  para la masa. Despejamos la masa molecular  $M_{\text{soluto}}$  usando la Ecuación (9.34):

$$\Delta T_b = K_b m_{\text{soluto}} = K_b \times \left( \frac{\mathbf{m}_{\text{soluto}}/M_{\text{soluto}}}{\mathbf{m}_{\text{disolv}} \text{ (kg)}} \right)$$

$$M_{\text{soluto}} = \frac{K_b \mathbf{m}_{\text{soluto}}}{\mathbf{m}_{\text{disolv}} \Delta T_b}$$

$$M_{\text{soluto}} = \frac{4.95 \text{ K kg mol}^{-1} \times 4.50 \text{ g}}{0.125 \text{ kg} \times 0.65 \text{ K}} = 274 \text{ g mol}^{-1}$$

Obtenemos el factor de reducción de la presión de vapor del disolvente usando la ley de Raoult:

$$\begin{aligned} \frac{P_{\text{disolv}}}{P_{\text{disolv}}^*} &= x_{\text{disolv}} = 1 - x_{\text{soluto}} = 1 - \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{soluto}} + n_{\text{disolv}}} \\ &= 1 - \frac{4.50 \text{ g}}{274 \text{ g mol}^{-1} + \left( \frac{125 \text{ g}}{153.8 \text{ g mol}^{-1}} \right)} = 0.98 \end{aligned}$$

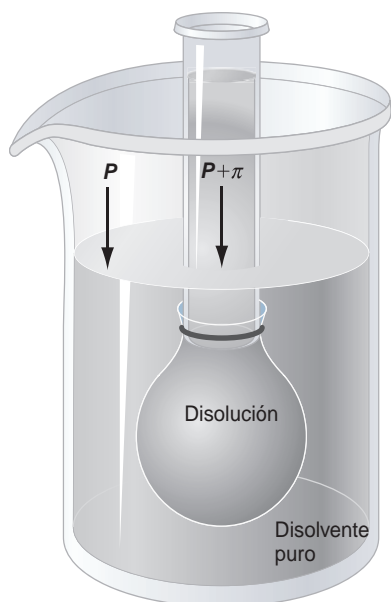


FIGURA 9.12

Si se sumerge una disolución conteniendo un soluto que no pasa a través de una membrana, en el disolvente puro, aparece una presión osmótica.

## 9.8 La presión osmótica

Algunas membranas permiten el paso de pequeñas moléculas como el agua, pero no que moléculas grandes como la sacarosa pasen a través de ellas. Tales **membranas semipermeables** son componentes esenciales de tecnologías médicas como la diálisis, que se describirá posteriormente. Si un saco de tal membrana conteniendo un soluto que no puede pasar a través de la membrana se sumerge en un recipiente conteniendo disolvente puro, entonces, inicialmente el disolvente se difunde hacia el interior del saco. La difusión cesa cuando se alcanza el equilibrio y entonces la presión es más alta en el saco que en el disolvente del medio circundante. Este resultado se muestra esquemáticamente en la Figura 9.12. El proceso en el que el disolvente se difunde a través de una membrana y diluye una disolución se conoce como **ósmosis**. El aumento de la presión en la disolución se conoce como **presión osmótica**.

Para comprender el origen de la presión osmótica, denotada por  $\pi$ , aplicamos la condición de equilibrio al contenido del saco y al disolvente circundante:

$$\mu_{\text{disolv}}^{\text{disolución}}(T, P + \pi, x_{\text{disolv}}) = \mu_{\text{disolv}}^*(T, P) \quad (9.35)$$

Usando la ley de Raoult para expresar la dependencia de  $\mu_{\text{disolución}}$  con la concentración

$$\mu_{\text{disolv}}^{\text{disolución}}(T, P + \pi, x_{\text{disolv}}) = \mu_{\text{disolv}}^*(T, P + \pi) + RT \ln x_{\text{disolv}} \quad (9.36)$$

Debido a que  $\mu$  para el disolvente es menor en la disolución que en el disolvente puro, solamente un aumento de la presión en la disolución puede elevar su  $\mu$  suficientemente para alcanzar el equilibrio con el disolvente puro.

La dependencia de  $\mu$  con la presión y temperatura viene dada por  $d\mu = dG_m = V_m dP - S_m dT$ . A  $T$  constante podemos escribir

$$\mu_{\text{disolv}}^*(T, P + \pi, x_{\text{disolv}}) - \mu_{\text{disolv}}^*(T, P) = \int_P^{P+\pi} V_m^* dP' \quad (9.37)$$

donde  $V_m^*$  es el volumen molar del disolvente puro y  $P$  es la presión del disolvente fuera del saco. Debido a que un líquido es casi incompresible, es razonable suponer que  $V_m^*$  es independiente de  $P$  para evaluar la integral de la ecuación previa. Por tanto,  $\mu_{\text{disolv}}^*(T, P + \pi, x_{\text{disolv}}) - \mu_{\text{disolv}}^*(T, P) = V_m^* \pi$ , y la Ecuación (9.36) se reduce a

$$\pi V_m^* + RT \ln x_{\text{disolv}} = 0 \quad (9.38)$$

Para una disolución diluida,  $n_{\text{disolvente}} \gg n_{\text{solute}}$ , y

$$\ln x_{\text{disolv}} = \ln(1 - x_{\text{solute}}) \approx -x_{\text{solute}} = -\frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{solute}} + n_{\text{disolv}}} \approx -\frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{disolv}}} \quad (9.39)$$

La Ecuación (9.39) puede simplificarse reconociendo que para una disolución diluida,  $V \approx n_{\text{disolv}} V_m^*$ . Con esta sustitución, la Ecuación (9.38) se transforma en

$$\pi = \frac{n_{\text{solute}} RT}{V} \quad (9.40)$$

que se conoce como **ecuación de van't Hoff**. Nótese la similitud entre esta ecuación y la ley del gas ideal.

Una importante aplicación de la difusión selectiva de los componentes de una disolución a través de una membrana, es la diálisis. En individuos sanos, los riñones retienen los productos del lavado del flujo sanguíneo, mientras que los individuos enfermos usan una máquina de diálisis para este propósito. La sangre del paciente se puenta mediante tubos fabricados de una membrana porosa selectiva, rodeados por un flujo de una disolución estéril hecha con agua, azúcares y otros componentes. Las células de la sangre y otros componentes vitales de la misma son demasiado grandes para pasar a través de los poros de la membrana, pero la urea y la sal fluyen desde el flujo sanguíneo a través de las membranas a la disolución estéril y se extraen como desecho.

**PROBLEMA EJEMPLO 9.7**

Calcule la presión osmótica generada a 298 K si una célula con una concentración total de soluto de  $0.500 \text{ mol L}^{-1}$  se sumerge en agua pura. La pared celular es permeable a las moléculas de agua, pero no a las moléculas de soluto.

**Solución**

$$\pi = \frac{n_{\text{solute}}RT}{V} = 0.500 \text{ mol L}^{-1} \times 8.206 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298 \text{ K} = 12.2 \text{ atm}$$

Como muestra este cálculo, la presión osmótica generada por concentraciones moderadas de soluto pueden ser muy elevadas. Pacientes de hospitales han muerto tras la inyección accidental de agua pura en sus vasos sanguíneos, debido a que la presión osmótica es suficiente para que revienten las paredes de las células de la sangre.

Las plantas usan la presión osmótica para alcanzar la estabilidad mecánica de la siguiente manera: una célula de la planta está rodeada por una pared celular de celulosa que es permeable a la mayoría de componentes de las disoluciones acuosas que encuentran. Una membrana celular semipermeable a través de la cual puede pasar el agua pero no las moléculas de soluto, está localizada justo dentro de la pared celular. Cuando la planta tiene suficiente agua, la membrana celular se expande, empujando a la pared celular, lo que da al tallo de la planta una elevada rigidez. Sin embargo, si hay sequía, la membrana celular no está totalmente llena de agua y se separa de la pared celular. Como resultado, solamente la pared celular contribuye a la rigidez y las plantas en estas condiciones se marchitan.

Otra importante aplicación que implica a la presión osmótica es la desalación del agua del mar mediante la ósmosis inversa. El agua del mar es, usualmente, 1.1 molar en NaCl. De una disolución así, se puede separar agua pura mediante una membrana semipermeable que permita el paso de agua, pero no de los iones solvatados  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , la Ecuación (9.40) establece que se genera una presión osmótica de 27 bares. Si la cara de la membrana en la que se encuentra el agua se somete a una presión mayor de 27 bares, el  $\text{H}_2\text{O}$  del agua del mar fluirá a través de la membrana, de forma que tiene lugar la separación del agua pura del agua de mar. Este proceso se denomina ósmosis inversa. El reto para llevar a cabo la ósmosis inversa a escala industrial para suministrar el agua potable necesaria en una ciudad es producir membranas robustas que garanticen las velocidades de flujo necesarias sin obstruirse por algas y separando efectivamente los iones del agua. El mecanismo que da lugar al rechazo de los iones no se comprende totalmente. Sin embargo, no está basado solamente en el tamaño de los poros de la membrana. El mecanismo más importante implica membranas poliméricas que tienen una carga superficial en los poros en su estado hidratado. Esta membrana con iones anclados repele los iones móviles  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ , mientras que permite el paso de las moléculas de agua neutra.

## 9.9 Desviaciones de la ley de Raoult exhibidas por las disoluciones reales

En las Secciones 9.1 a 9.8, se ha limitado la discusión a disoluciones ideales. Sin embargo, en general, si dos líquidos volátiles y miscibles se combinan para formar disoluciones, no se obedece la ley de Raoult. Esto es así debido a que las interacciones A–A, B–B y A–B en una disolución binaria de A y B no son iguales. Si las interacciones A–B son menos (más) atractivas que las interacciones A–A y A–B, se observarán desviaciones positivas (negativas) de la ley de Raoult. Un ejemplo de una disolución binaria con desviaciones positivas de la ley de Raoult es  $\text{CS}_2$ –acetona. Los datos experimentales de este sistema se muestra en la Tabla 9.3 y se representan en la Figura 9.13. ¿Cómo se puede hacer un desarrollo aná-

TABLA 9.3

Presiones parcial y total sobre una disolución de CS<sub>2</sub>-Acetona

$x_{CS_2}$	$P_{CS_2}$ (Torr)	$P_{acetona}$ (Torr)	$P_{total}$ (Torr)	$x_{CS_2}$	$P_{CS_2}$ (Torr)	$P_{acetona}$ (Torr)	$P_{total}$ (Torr)
0	0	343.8	343.8	0.4974	404.1	242.1	646.2
0.0624	110.7	331.0	441.7	0.5702	419.4	232.6	652.0
0.0670	119.7	327.8	447.5	0.5730	420.3	232.2	652.5
0.0711	123.1	328.8	451.9	0.6124	426.9	227.0	653.9
0.1212	191.7	313.5	505.2	0.6146	427.7	225.9	653.6
0.1330	206.5	308.3	514.8	0.6161	428.1	225.5	653.6
0.1857	258.4	295.4	553.8	0.6713	438.0	217.0	655.0
0.1991	271.9	290.6	562.5	0.6713	437.3	217.6	654.9
0.2085	283.9	283.4	567.3	0.7220	446.9	207.7	654.6
0.2761	323.3	275.2	598.5	0.7197	447.5	207.1	654.6
0.2869	328.7	274.2	602.9	0.8280	464.9	180.2	645.1
0.3502	358.3	263.9	622.2	0.9191	490.7	123.4	614.1
0.3551	361.3	262.1	623.4	0.9242	490.0	120.3	610.3
0.4058	379.6	254.5	634.1	0.9350	491.9	109.4	601.3
0.4141	382.1	253.0	635.1	0.9407	492.0	103.5	595.5
0.4474	390.4	250.2	640.6	0.9549	496.2	85.9	582.1
0.4530	394.2	247.6	641.8	0.9620	500.8	73.4	574.2
0.4933	403.2	242.8	646.0	0.9692	502.0	62.0	564.0
				1	512.3	0	512.3

Fuente: J. v. Zawidski, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 35 (1900) 129.

logo al presentado para las disoluciones de la Sección 9.2 aplicable a disoluciones reales? Este objetivo es el que se aborda en el resto del capítulo.

La Figura 9.13 muestra que las presiones parciales y total sobre de una disolución real pueden diferir sustancialmente del comportamiento predicho por la ley de Raoult. Otra forma en la que difieren las disoluciones ideales y reales es que no son aplicables la serie de ecuaciones denotadas como Ecuación (9.8), que describe el cambio de volumen, entropía, entalpía y energía de Gibbs que resultan de la mezcla. Para disoluciones reales, estas ecuaciones pueden escribirse sólo en una forma mucho menos explícita. Suponiendo que A y B son miscibles,

$$\begin{aligned} \Delta G_{mezcla} &< 0 \\ \Delta S_{mezcla} &> 0 \\ \Delta V_{mezcla} &\neq 0 \\ \Delta H_{mezcla} &\neq 0 \end{aligned} \quad (9.41)$$

Mientras que siempre  $\Delta G_{mezcla} < 0$  y  $\Delta S_{mezcla} > 0$  para líquidos miscibles,  $\Delta V_{mezcla}$  y  $\Delta H_{mezcla}$  pueden ser positivos o negativos, dependiendo de la naturaleza de la interacción A-B en la disolución.

Como se indica en la Ecuación (9.41), el cambio de volumen en la mezcla no es generalmente cero. Por tanto, el volumen de una disolución no vendrá dado por

$$V_m^{ideal} = x_A V_{m,A}^* + (1 - x_A) V_{m,B}^* \quad (9.42)$$

FIGURA 9.13

Se representan los datos de la Tabla 9.3 frente a  $x_{CS_2}$ . Las líneas de trazos muestran el comportamiento esperado si se obedeciera la ley de Raoult.

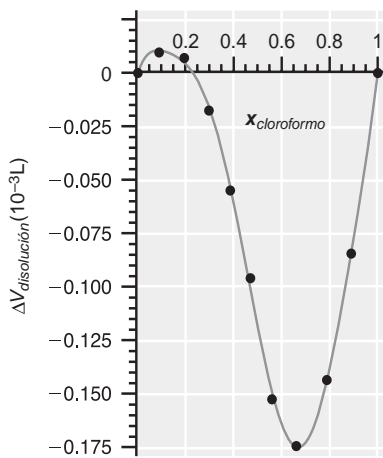
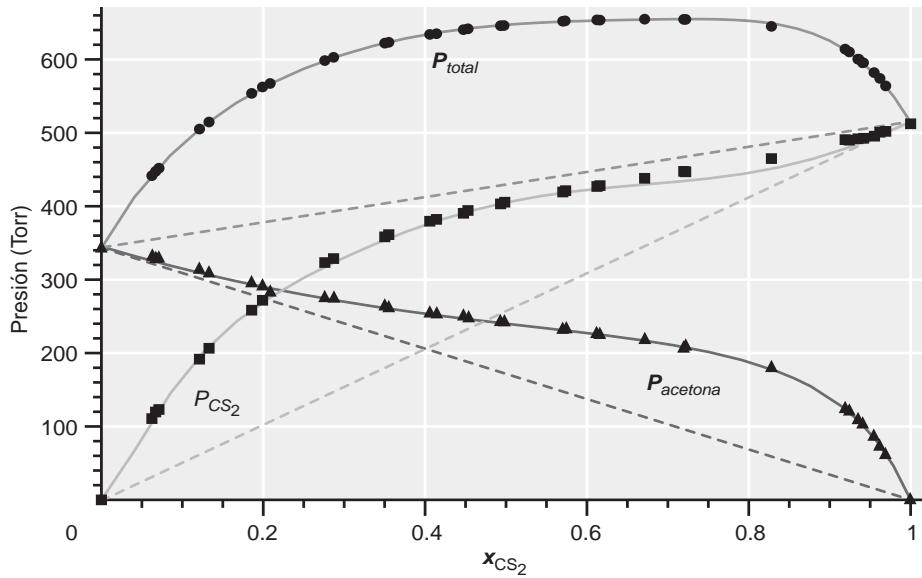


FIGURA 9.14

Desviaciones del volumen respecto del comportamiento esperado para 1 mol de una disolución ideal [Ecuación (9.42)] para el sistema acetona-cloroformo en función de la fracción molar de cloroformo.

como es de esperar para 1 mol de una disolución ideal, donde  $V_{m,A}^*$  y  $V_{m,B}^*$  son los volúmenes molares de las sustancias puras A y B. La Figura 9.14 muestra  $\Delta V_m = V_m^{real} - V_m^{ideal}$  para una disolución acetona-cloroformo en función de  $x_{cloroformo}$ . Nótese que  $\Delta V_m$  puede ser positivo o negativo para esta disolución, dependiendo del valor de  $x_{cloroformo}$ . Las desviaciones de la idealidad son pequeñas, pero claramente evidentes.

La desviación del volumen del comportamiento ideal se puede comprender mejor definiendo el concepto de **cantidades molares parciales**. Este concepto se ilustra discutiendo el **volumen molar parcial**. El volumen de 1 mol de agua pura a 25°C es 18.1 cm<sup>3</sup>. Sin embargo, si se añade 1 mol de agua a un volumen grande de una disolución de etanol-agua con  $x_{H_2O} = 0.75$ , el incremento de volumen de la disolución es sólo de 16 cm<sup>3</sup>. Esto es así porque la estructura local que rodea a la molécula de agua en la disolución es más compacta que en el agua pura. El volumen molar parcial de un componente de una disolución se define como el cambio de volumen de la disolución si se añade 1 mol del componente a un volumen tan grande que la composición de la disolución se puede suponer constante. Este enunciado se expresa matemáticamente de la siguiente forma:

$$\bar{V}_1(P, T, n_1, n_2) = \left( \frac{\partial V}{\partial n_1} \right)_{P, T, n_2} \quad (9.43)$$

Con esta definición, el volumen de una disolución binaria viene dado por

$$V = n_1 \bar{V}_1(P, T, n_1, n_2) + n_2 \bar{V}_2(P, T, n_1, n_2) \quad (9.44)$$

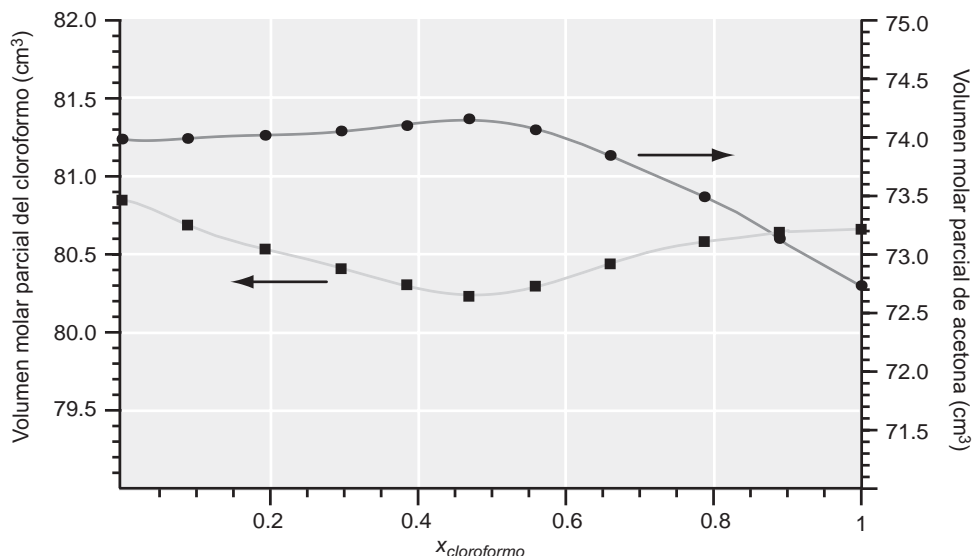
Nótese que debido a que el volumen molar parcial depende de la concentración de todos los componentes, lo mismo también es cierto para el volumen total.

Se pueden construir cantidades molares parciales para cualquier propiedad extensiva de un sistema (por ejemplo  $U, H, G, A$  y  $S$ ). Las cantidades molares parciales (salvo el potencial químico, que es la energía de Gibbs molar parcial) se denotan usualmente mediante el símbolo correspondiente cubierto por una barra horizontal. El volumen molar parcial es función de  $P, T, n_1$ , y  $n_2$ , y  $\bar{V}_i$  puede ser mayor o menor que el volumen molar de los componentes puros. Por tanto, el volumen de una disolución de dos líquidos miscibles puede ser mayor o menor que la suma de los volúmenes de los dos componentes puros de la disolución. La Figura 9.15 muestra los datos de los volúmenes molares parciales de acetona y cloroformo en una disolución binaria de acetona-cloroformo a 298 K. Nótese que los cambios de los volúmenes molares parciales con la concentración son pequeños, pero no despreciables.



FIGURA 9.15

Volúmenes molares parciales del cloroformo (curva inferior) y acetona (curva superior) en una disolución binaria cloroformo–acetona en función de  $x_{\text{cloroformo}}$ .



En la Figura 9.15, podemos ver que  $\bar{V}_1$  aumenta si  $\bar{V}_2$  disminuye y viceversa. Esto ocurre porque los volúmenes molares parciales están relacionados de la misma forma en que los potenciales químicos lo están en la ecuación de Gibbs–Duhem [Ecuación (9.22)]. En términos de los volúmenes molares parciales la ecuación de Gibbs–Duhem toma la forma

$$x_1 d\bar{V}_1 + x_2 d\bar{V}_2 = 0 \quad \text{o} \quad d\bar{V}_1 = -\frac{x_2}{x_1} d\bar{V}_2 \quad (9.45)$$

Por tanto, como se ve en la Figura 9.15, si  $\bar{V}_2$  cambia en una cantidad  $d\bar{V}_2$  dentro de un intervalo de concentración pequeño,  $\bar{V}_1$  cambiará en el sentido opuesto. La ecuación de Gibbs–Duhem es aplicable tanto a las disoluciones ideales como a las reales.

## 9.10 Disoluciones diluidas ideales

Pese a que no existe un modelo simple que describa todas las disoluciones reales, hay una ley límite que merece discusión. En esta Sección, describimos el modelo de disolución diluida ideal, que proporciona una base útil para describir las propiedades de las disoluciones reales si son diluidas. Al igual que para una disolución ideal, en el equilibrio los potenciales químicos de un componente en las fases gas y disolución de una disolución real, son iguales. Como para una disolución ideal, el potencial químico de un componente en una disolución real se puede separar en dos términos, un potencial químico del estado estándar y un término que depende de la presión parcial.

$$\mu_i^{\text{disolución}} = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P_i^*} \quad (9.46)$$

Recordamos que para una sustancia pura  $\mu_i^*(\text{vapor}) = \mu_i^*(\text{líquido}) = \mu_i^*$ . Como la disolución no es ideal  $P_i \neq x_i P_i^*$ .

En primer lugar consideremos el disolvente de una disolución binaria diluida. Para llegar a una ecuación para  $\mu_i^{\text{disolución}}$  que sea similar a la Ecuación (9.7) de una disolución ideal, definimos la **actividad** adimensional del disolvente,  $a_{\text{disolvente}}$ , como

$$a_{\text{disolv}} = \frac{P_{\text{disolv}}}{P_{\text{disolv}}^*} \quad (9.47)$$

Nótese que  $a_{\text{disolvente}} = x_{\text{disolvente}}$  para una disolución ideal. Para una disolución no ideal, la actividad y la fracción molar están relacionadas a través del **coeficiente de actividad**  $\gamma_{\text{disolv}}$  definido por

$$\gamma_{\text{disolv}} = \frac{a_{\text{disolv}}}{x_{\text{disolv}}} \quad (9.48)$$

El coeficiente de actividad cuantifica el grado en el que la disolución es no ideal. La actividad juega el mismo papel para un componente en una disolución que la fugacidad para los gases reales al expresar las desviaciones del comportamiento ideal. En ambos casos, el comportamiento ideal se observa en el límite apropiado, es decir,  $P \rightarrow 0$  para el caso del gas, y  $x_{\text{soluta}} \rightarrow 0$  para la disolución. En la medida en que no hay modelo a escala atómica que nos diga cómo calcular  $\gamma$ , lo veremos como un factor de corrección que expresa la inadecuación de nuestro modelo, más que como una cantidad fundamental. Como discutiremos en el Capítulo 10. Existe un modelo a escala atómica para las disoluciones diluidas de electrolitos.

¿Cómo está relacionado el potencial químico de un componente con su actividad? Combinando las Ecuaciones (9.46) y (9.47), se obtiene una relación válida para todos los componentes de una disolución real:

$$\mu_i^{\text{disolución}} = \mu_i^* + RT \ln a_i \quad (9.49)$$

La Ecuación (9.49) es central para describir las disoluciones reales. Es el punto de partida de las discusiones del resto de este Capítulo.

La discusión precedente centra su atención en el disolvente de una disolución diluida. Sin embargo, la disolución diluida ideal se define por las condiciones,  $x_{\text{soluta}} \rightarrow 0$  y  $x_{\text{disolvente}} \rightarrow 1$ . Como el disolvente y el soluto se consideran en límites diferentes, usamos expresiones diferentes para relacionar la fracción molar de un componente y la presión parcial del componente sobre la disolución.

Consideremos la presión parcial de la acetona en función de  $x_{\text{CS}_2}$  mostrada en la Figura 9.16. Pese a que no obedece la ley de Raoult en el intervalo global de concentración, si lo hace en el límite  $x_{\text{acetona}} \rightarrow 1$  y  $x_{\text{CS}_2} \rightarrow 0$ . En este límite, la molécula de acetona media en la superficie de la disolución, está rodeada por moléculas de acetona. Por tanto, en buena aproximación,  $P_{\text{acetona}} = x_{\text{acetona}} P_{\text{acetona}}^*$  cuando  $x_{\text{acetona}} \rightarrow 1$ . Como la mayoría de las especies están definidas como disolventes, vemos que la ley de Raoult es obedecida por el disolvente de una disolución diluida. Este comportamiento límite también se observa en el  $\text{CS}_2$  en el límite en el que es el disolvente, como se ve en la Figura 9.13.

Consideremos el límite opuesto en el que  $x_{\text{acetona}} \rightarrow 0$ . En este caso, la molécula de acetona promedio en la superficie de la disolución está rodeada de moléculas de  $\text{CS}_2$ . Por tanto, la molécula experimenta interacciones muy diferentes con sus vecinas respecto a si estuviera rodeada por moléculas de acetona. Por esta razón,  $P_{\text{acetona}} \neq x_{\text{acetona}} P_{\text{acetona}}^*$  cuando  $x_{\text{acetona}} \rightarrow 0$ . Sin embargo, es aparente de la Figura 9.16 que  $P_{\text{acetona}}$  también varía linealmente con  $x_{\text{acetona}}$  en ese límite. En la siguiente ecuación se describe este comportamiento:

$$P_{\text{acetona}} = x_{\text{acetona}} k_H^{\text{acetona}} \quad \text{cuando } x_{\text{acetona}} \rightarrow 0 \quad (9.50)$$

**FIGURA 9.16**  
Representación de la presión parcial de la acetona tomada de la Tabla 9.3 en función de  $x_{\text{CS}_2}$ . Nótese que  $P_{\text{acetona}}$  sigue la ley de Raoult cuando  $x_{\text{CS}_2} \rightarrow 0$ , y la ley de Henry cuando  $x_{\text{CS}_2} \rightarrow 1$ .

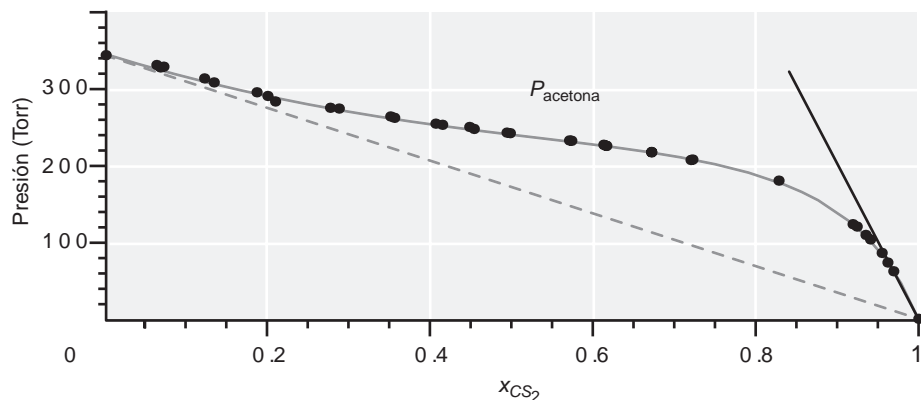


TABLA 9.4

Constantes de la ley de Henry para disoluciones acuosas próximas a 298 K

Sustancia	$k_H$ (Torr)	$k_H$ (bar)
Ar	$2.80 \times 10^7$	$3.72 \times 10^4$
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	$2.30 \times 10^7$	$3.06 \times 10^4$
CH <sub>4</sub>	$3.07 \times 10^7$	$4.08 \times 10^4$
CO	$4.40 \times 10^6$	$5.84 \times 10^3$
CO <sub>2</sub>	$1.24 \times 10^6$	$1.65 \times 10^3$
H <sub>2</sub> S	$4.27 \times 10^5$	$5.68 \times 10^2$
He	$1.12 \times 10^8$	$1.49 \times 10^6$
N <sub>2</sub>	$6.80 \times 10^7$	$9.04 \times 10^4$
O <sub>2</sub>	$3.27 \times 10^7$	$4.95 \times 10^4$

Fuente: Alberty, R. A. y Silbey, R. S., *Physical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1992.

Esta relación se conoce como **ley de Henry**, y la constante  $k_H$  se conoce como **constante de la ley de Henry**. El valor de la constante depende de la naturaleza del soluto y del disolvente y cuantifica el grado en el que ocurren las desviaciones de la ley de Raoult. Cuando la disolución se aproxima al comportamiento ideal,  $k_H^i \rightarrow P_i^*$ . Para los datos mostrados en la Figura 9.13,  $k_H^{CS_2} = 2010$  Torr y  $k_H^{acetona} = 1950$  Torr. Nótese que estos valores son sustancialmente mayores que las presiones de vapor de las sustancias puras, que son 512.3 y 343.8 Torr, respectivamente. Las constantes de la ley de Henry son menores que las presiones de vapor de las sustancias puras si el sistema exhibe desviaciones negativas de la ley de Raoult. Las constantes de la ley de Henry para disoluciones acuosas están relacionadas en la Tabla 9.4 para una serie de solutos.

Basados en estos resultados, se define la **disolución diluida ideal**. Una disolución diluida ideal es una disolución en la que el disolvente se describe usando la ley de Raoult y el soluto se describe usando la ley de Henry. Como muestran los datos de la Figura 9.13, las presiones parciales de las mezclas CS<sub>2</sub>-acetona son consistentes con este modelo en cualquiera de los dos límites,  $x_{acetona} \rightarrow 1$  o  $x_{CS_2} \rightarrow 1$ . En el primero de ellos, consideramos la acetona como disolvente y CS<sub>2</sub> como soluto. La acetona es el soluto y CS<sub>2</sub> es el disolvente en el segundo límite.

## 9.11 Definición de las actividades con respecto a los estados estándar

Las predicciones del modelo de disolución diluida ideal en el que el disolvente obedece la ley de Raoult y que el soluto obedece la ley de Henry no se cumplen en un amplio rango de concentraciones. El concepto de coeficiente de actividad introducido en la Sección 9.10 se usa para cuantificar estas desviaciones. Haciéndolo así, es útil definir las actividades de tal forma que la disolución se aproxime al comportamiento ideal en el límite de interés, que generalmente es  $x_A \rightarrow 0$ , o  $x_A \rightarrow 1$ . Con esta elección, la actividad se aproxima a la concentración y es razonable hacer el coeficiente de actividad igual a uno. Específicamente,  $a_i \rightarrow x_i$  cuando  $x_i \rightarrow 1$  para el disolvente y  $a_i \rightarrow x_i$  cuando  $x_i \rightarrow 0$  para el soluto. La razón de esta elección es que generalmente no se conocen los valores numéricos de los coeficientes de actividad. Eligiendo el estado estándar como se describe anteriormente se asegura que la concentración (dividida por la unidad de concentración para hacerla adimensional), que se mide fácilmente, es una buena aproximación a la actividad.

En la Sección 9.10 la actividad y el coeficiente de actividad para el disolvente en una disolución diluida ( $x_{disolv} \rightarrow 1$ ) fueron definidos mediante las relaciones

$$a_i = \frac{P_i}{P_i^*} \quad \text{y} \quad \gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (9.51)$$

Como se muestra en la Figura 9.13, la actividad se aproxima a la unidad cuando  $x_{disolvente} \rightarrow 1$ . Nos referimos a una actividad calculada usando la Ecuación (9.51) como basada en un **estado estándar de la ley de Raoult**. El potencial químico del estado estándar en la ley de Raoult es  $\mu_{disolv}^*$ , que es el potencial químico del disolvente puro.

Sin embargo, esta definición de la actividad y la elección del estado estándar no es óptima para el soluto a bajas concentraciones, porque el soluto obedece la ley de Henry en lugar de la ley de Raoult y, por tanto, el coeficiente de actividad diferirá apreciablemente de uno. En este caso,

$$\mu_{soluta}^{disolución} = \mu_{soluta}^* + RT \ln \frac{k_H^{soluta} x_{soluta}}{P_{soluta}^*} = \mu_{soluta}^{*H} + RT \ln x_{soluta} \quad \text{si } x_{soluta} \rightarrow 0 \quad (9.52)$$

El potencial químico del estado estándar es el valor del potencial químico cuando  $x_i = 1$ . Vemos que el potencial químico del estado estándar de la ley de Henry viene dado por

$$\mu_{soluta}^{*H} = \mu_{soluta}^* + RT \ln \frac{k_H^{soluta}}{P_{soluta}^*} \quad (9.53)$$

La actividad y el coeficiente de actividad basados en la ley de Henry se definen, respectivamente, por

$$a_i = \frac{P_i}{k_i^H} \text{ y } \gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \tag{9.54}$$

Notemos que un soluto que tenga una pequeña presión de vapor todavía obedece la ley de Henry y lo referimos como soluto no volátil.

El **estado estándar de la ley de Henry** es un estado en la que el soluto puro tiene una presión de vapor  $k_{H,\text{soluto}}$  en lugar de su valor real  $P_{\text{soluto}}^*$ . Es un estado hipotético que no existe. Recordemos que el valor  $k_{H,\text{soluto}}$  se obtiene por extrapolación estrecho el intervalo de en el que se obedece la ley de Henry. Pese a que esta definición puede parecer peculiar, sólo de esta forma se puede asegurar que  $a_{\text{soluto}} \rightarrow x_{\text{soluto}}$  y  $\gamma_{\text{soluto}} \rightarrow 1$  cuando  $x_{\text{soluto}} \rightarrow 0$ . Reiteramos la razón de esta elección. Si se satisfacen las condiciones precedentes, la concentración (dividida por la unidad de concentración para hacerla adimensional) es igual, en buena aproximación, a la actividad. Por tanto, se puede calcular la constante de equilibrio sin disponer de valores numéricos de los coeficientes de actividad. Resaltamos la diferencia entre los estados estándar de la ley de Raoult y de la ley de Henry porque son los potenciales químicos del estado estándar  $\mu_{\text{soluto}}^*$  y  $\mu_{\text{soluto}}^{*H}$  los que se usan para calcular  $\Delta G^\circ$  y las constantes de equilibrio termodinámico,  $K$ . Distintas elecciones de estados estándar dan lugar a diferentes valores numéricos de  $K$ . El potencial químico estándar  $\mu_{\text{soluto}}^{*H}$  se refiere al hipotético estado estándar en el que  $x_{\text{soluto}} = 1$ , y cada especie de soluto está en un entorno característico de la disolución infinitamente diluida.

Consideremos una situación peor definida. Para disoluciones en las que los componentes son miscibles en todas las proporciones, tales como el sistema  $\text{CS}_2$ -acetona, se pueden definir el estado estándar de la ley de Raoult o la de Henry, como mostraremos con un simple cálculo en los Problemas Ejemplo 9.8 y 9.9. Éste es el caso porque no hay una elección única del estado estándar para el intervalo entero de concentración de dicho sistema. Los valores numéricos de las actividades y los coeficientes de actividad diferirán, dependiendo de si se usan los estados estándar de la ley de Raoult o de Henry.

**PROBLEMA EJEMPLO 9.8**

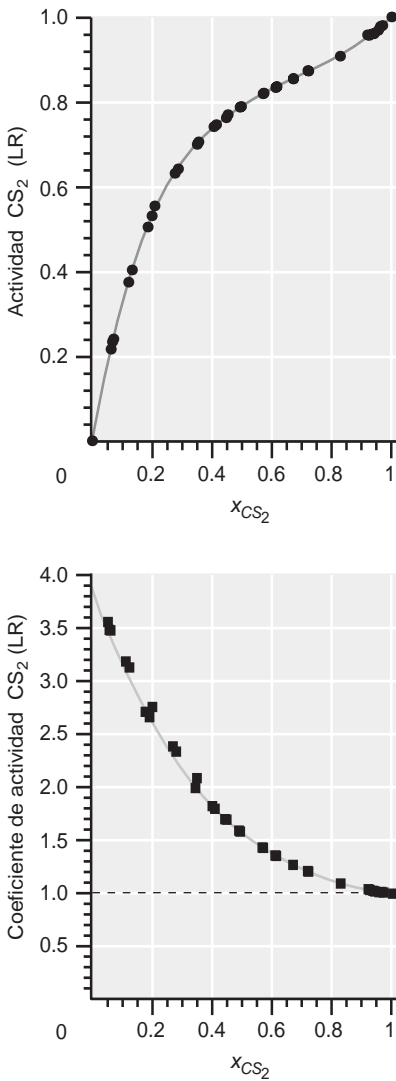
Calcule la actividad y el coeficiente de actividad del  $\text{CS}_2$  a  $x_{\text{CS}_2} = 0.3502$  usando los datos de la Tabla 9.3. Suponga el estado estándar de la ley de Raoult.

**Solución**

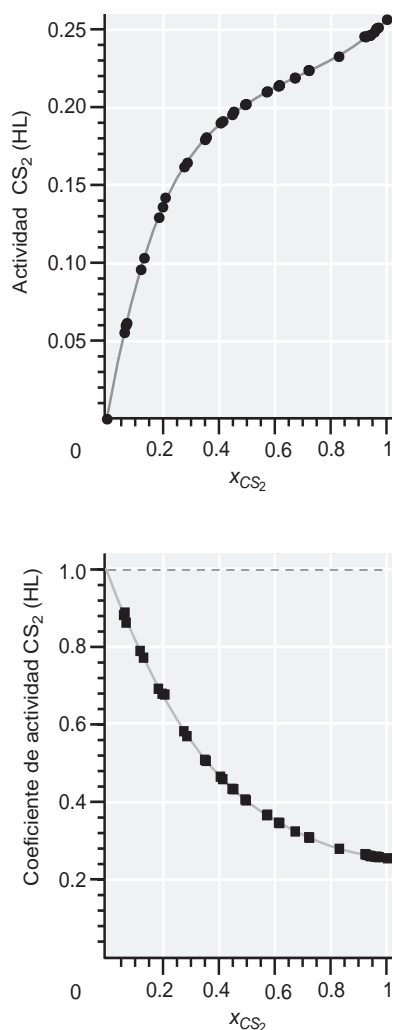
$$a_{\text{CS}_2}^R = \frac{P_{\text{CS}_2}}{P_{\text{CS}_2}^*} = \frac{358.3 \text{ Torr}}{512.3 \text{ Torr}} = 0.6994$$

$$\gamma_{\text{CS}_2}^R = \frac{a_{\text{CS}_2}^R}{x_{\text{CS}_2}} = \frac{0.6994}{0.3502} = 1.997$$

La actividad y los coeficientes de actividad del  $\text{CS}_2$  dependen de la concentración. En la Figura 9.17 se muestran los resultados calculados como en el Problema Ejemplo 9.2 usando el estado estándar de la ley de Raoult en función de  $x_{\text{CS}_2}$ . Para esta disolución,  $\gamma_{\text{CS}_2}^R > 1$  en todos los valores de concentración en los que  $x_{\text{CS}_2} < 1$ . Nótese que  $\gamma_{\text{CS}_2}^R \rightarrow 1$  cuando  $x_{\text{CS}_2} \rightarrow 1$  como requiere el modelo. En la Figura 9.18 se muestran la actividad y los coeficientes de actividad del  $\text{CS}_2$  usando el estado estándar de la ley de Henry en función de  $x_{\text{CS}_2}$ . Para esta disolución,  $\gamma_{\text{CS}_2}^H < 1$  para todos los valores de la concentración en los que  $x_{\text{CS}_2} > 0$ . Nótese que  $\gamma_{\text{CS}_2}^H \rightarrow 1$  cuando  $x_{\text{CS}_2} \rightarrow 0$  como requiere el modelo. ¿Cuál de esos dos posibles estados estándar elegimos? Sólo hay una buena respuesta a esta pregunta en los límites  $x_{\text{CS}_2} \rightarrow 0$  o  $x_{\text{CS}_2} \rightarrow 1$ . Para concentraciones intermedias, se puede usar cualquier estado estándar.



**FIGURA 9.17** Actividad y coeficiente de actividad de  $\text{CS}_2$  en una disolución  $\text{CS}_2$ -acetona, basadas en el estado estándar de la ley de Raoult, en función de  $x_{\text{CS}_2}$ .



**FIGURA 9.18**  
Actividad y coeficiente de actividad para en función de  $x_{CS_2}$ . CS<sub>2</sub> en una disolución CS<sub>2</sub>-acetona basada en el estado estándar de la ley de Henry.

### PROBLEMA EJEMPLO 9.9

Calcule la actividad y el coeficiente de actividad de CS<sub>2</sub> a  $x_{CS_2} = 0.3502$  usando los datos de la Tabla 9.3. Suponga un estado estándar de la ley de Henry.

**Solución**

$$a_{CS_2}^H = \frac{P_{CS_2}}{k_{H,CS_2}} = \frac{358.3 \text{ Torr}}{2010 \text{ Torr}} = 0.1783$$

$$\gamma_{CS_2}^H = \frac{a_{CS_2}^H}{x_{CS_2}} = \frac{0.1783}{0.3502} = 0.5090$$

El estado estándar de la ley de Henry precisamente discutido está definido con respecto a la concentración medida en unidades de fracción molar. Esta escala no es particularmente conveniente, y es por ello que en los experimentos de laboratorio se usan la molaridad o la molalidad. La fracción molar del soluto se puede convertir a la escala de molalidad dividiendo la primera expresión de la Ecuación 9.55 por  $n_{\text{disolvente}} M_{\text{disolvente}}$ :

$$x_{\text{solute}} = \frac{n_{\text{solute}}}{n_{\text{disolv}} + n_{\text{solute}}} = \frac{m_{\text{solute}}}{\frac{1}{M_{\text{disolv}}} + m_{\text{solute}}} \quad (9.55)$$

donde  $m_{\text{solute}}$  es la molalidad del soluto, y  $M_{\text{disolv}}$  es la masa molecular del disolvente en  $\text{kg mol}^{-1}$ . Vemos que  $m_{\text{solute}} \rightarrow x/M_{\text{disolv}}$  cuando  $x \rightarrow 0$ . Usando la molalidad como unidad de concentración, la actividad y el coeficiente de actividad del soluto vienen definidos por

$$a_{\text{solute}}^{\text{molalidad}} = \frac{P_{\text{solute}}}{k_H^{\text{molalidad}}} \quad \text{con} \quad a_{\text{solute}}^{\text{molalidad}} \rightarrow m_{\text{solute}} \quad \text{si} \quad m_{\text{solute}} \rightarrow 0 \quad \text{y} \quad (9.56)$$

$$\gamma_{\text{solute}}^{\text{molalidad}} = \frac{a_{\text{solute}}^{\text{molalidad}}}{m_{\text{solute}}} \quad \text{con} \quad \gamma_{\text{solute}}^{\text{molalidad}} \rightarrow 1 \quad \text{si} \quad m_{\text{solute}} \rightarrow 0 \quad (9.57)$$

Las constantes de la ley de Henry y los coeficientes de actividad determinados en la escala de fracción molar se deben recalcular para describir una disolución caracterizada por su molalidad o molaridad, como se muestra en el Problema Ejemplo 9.10. Se pueden efectuar conversiones similares si la concentración de la disolución se expresa en términos de la molalidad.

¿Cuál es el estado estándar si se usa la concentración en lugar de la fracción molar? El estado estándar en este caso es el estado hipotético en el que una disolución que es 1.0 molar (o 1.0 molal) en la concentración del soluto obedece la ley de Henry. Es un estado hipotético porque a esta concentración se observan desviaciones sustanciales de la ley de Henry. Pese a que esta definición puede parecer peculiar a primera vista, sólo de esta forma se puede asegurar que la actividad llegue a ser igual a la molaridad (o molalidad), y el coeficiente de actividad se aproxime a uno, cuando la concentración del soluto tienda a cero.

### PROBLEMA EJEMPLO 9.10

- Deduzca una ecuación general, válida para disoluciones diluidas, relacionando las constantes de la ley de Henry del soluto en las escalas de fracción molar y molaridad.
- Determine las constantes de la ley de Henry para acetona en la escala de molaridad. Use los resultados de las constantes de la ley de Henry en la escala de fracción molar citada en la Sección 9.10. La densidad de la acetona es  $789.9 \text{ g L}^{-1}$ .

**Solución**

- Usamos el bímbo  $c_{\text{solute}}$  para designar la molaridad del soluto, y  $c^\circ$  para indicar una concentración 1 molar.

$$\frac{dP}{d\left(\frac{c_{\text{soluto}}}{c^\circ}\right)} = \frac{dP}{dx_{\text{soluto}}} \frac{dx_{\text{soluto}}}{d\left(\frac{c_{\text{soluto}}}{c^\circ}\right)}$$

Para evaluar esta ecuación, debemos determinar

$$\frac{dx_{\text{soluto}}}{d\left(\frac{c_{\text{soluto}}}{c^\circ}\right)}$$

$$x_{\text{soluto}} = \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{soluto}} + n_{\text{disolv}}} \approx \frac{n_{\text{soluto}}}{n_{\text{disolv}}} = \frac{n_{\text{soluto}} M_{\text{disolv}}}{V_{\text{disolución}} \rho_{\text{disolución}}} = c_{\text{soluto}} \frac{M_{\text{disolv}}}{\rho_{\text{disolución}}}$$

Por tanto,

$$\frac{dP}{d\left(\frac{c_{\text{soluto}}}{c^\circ}\right)} = \frac{c^\circ M_{\text{disolv}}}{\rho_{\text{disolución}}} \frac{dP}{dx_{\text{soluto}}}$$

$$\text{b. } \frac{dP}{d\left(\frac{c_{\text{soluto}}}{c^\circ}\right)} = \frac{1 \text{ mol L}^{-1} \times 58.08 \text{ g mol}^{-1}}{789.9 \text{ g L}^{-1}} \times 1950 \text{ Torr} = 143.4 \text{ Torr}$$

Las propiedades coligativas para una disolución ideal discutidas en las Secciones 9.7 y 9.8 se refieren a las propiedades del disolvente en una disolución diluida. En este caso se aplica el estado estándar de la ley de Raoult y en una disolución diluida ideal se pueden usar las Ecuaciones (9.32), (9.34) y (9.40) con las actividades reemplazando a las concentraciones:

$$\Delta T_f = -K_f \gamma m_{\text{soluto}} \quad (9.58)$$

$$\Delta T_b = K_b \gamma m_{\text{soluto}}$$

$$\pi = \gamma c_{\text{soluto}} RT$$

Los coeficientes de actividad se definen respecto a la molalidad para la elevación del punto de ebullición  $\Delta T_b$  y la disminución del punto de congelación  $\Delta T_f$ , y con respecto a la molaridad para la presión osmótica  $\pi$ . Las Ecuaciones (9.58) proporcionan una forma útil de determinar los coeficientes de actividad como se muestra en el Problema Ejemplo 9.11.

#### PROBLEMA EJEMPLO 9.11

Se disuelven 24.0 g de un soluto no volátil de peso molecular  $241 \text{ g mol}^{-1}$  en 500 g de agua. La disminución del punto de congelación observada es  $0.359^\circ\text{C}$ . Calcule el coeficiente de actividad del soluto.

**Solución**

$$\Delta T_f = -K_f \gamma m_{\text{soluto}}; \quad \gamma = -\frac{\Delta T_f}{K_f m_{\text{soluto}}}$$

$$\gamma = \frac{0.359 \text{ K}}{1.86 \text{ K kg mol}^{-1} \times \frac{24.0}{241 \times 0.500} \text{ mol kg}^{-1}} = 0.969$$

## 9.12 Ley de Henry y solubilidad de gases en disolventes

El modelo de disolución diluida ideal se puede aplicar a la solubilidad de los gases en disolventes líquidos. Un ejemplo de este tipo de equilibrio en disolución es la cantidad de  $\text{N}_2$

absorbido por el agua a nivel del mar, considerado en el Problema Ejemplo 9.12. En este caso, uno de los componentes de la disolución es un líquido y el otro un gas. El equilibrio de interés entre la fase disolución y la vapor es



El potencial químico del  $\text{N}_2$  disuelto viene dado por

$$\mu_{\text{N}_2}^{\text{disolución}} = \mu_{\text{N}_2}^{*H}(\text{vapor}) + RT \ln a_{\text{soluta}} \quad (9.60)$$

En este caso, la elección apropiada es un estado estándar de la ley de Henry, porque el nitrógeno es escasamente soluble en agua. La fracción molar de  $\text{N}_2$  en disolución,  $x_{\text{N}_2}$ , viene dada por

$$x_{\text{N}_2} = \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{N}_2} + n_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (9.61)$$

La cantidad de gas disuelto viene dada por

$$n_{\text{N}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} x_{\text{N}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{N}_2}}{k_H^{\text{N}_2}} \quad (9.62)$$

El Problema Ejemplo 9.12 muestra cómo se usa la Ecuación (9.62) para modelar la disolución de un gas en un líquido.

#### PROBLEMA EJEMPLO 9.12

El humano medio, con un peso corporal de 70 kg, tiene un volumen de sangre de 5.00 L. La constante de la ley de Henry para la solubilidad de  $\text{N}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$  es  $9.04 \times 10^4$  bar a 298 K. Suponga que éste es el valor de la constante de la ley de Henry para la sangre y la densidad de la misma es de  $1.00 \text{ kg L}^{-1}$ .

- Calcule el número de moles de nitrógeno absorbido por dicha cantidad de sangre en aire de composición 80%  $\text{N}_2$  a nivel del mar, donde la presión es de 1 bar, y a la presión de 50 bares.
- Suponga que a un buzo acomodado a respirar aire comprimido a una presión de 50 bar se le lleva de repente a nivel del mar. ¿Qué volumen de  $\text{N}_2$  gas se libera como burbujas en el flujo sanguíneo del buzo?

**Solución**

$$\begin{aligned} \text{a. } n_{\text{N}_2} &= n_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P_{\text{N}_2}}{k_H^{\text{N}_2}} \\ &= \frac{5.0 \times 10^3 \text{ g}}{18.02 \text{ g mol}^{-1}} \times \frac{0.80 \text{ bar}}{9.04 \times 10^4 \text{ bar}} \\ &= 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol a 1 bar de presión} \end{aligned}$$

$$\text{A 50 bar, } n_{\text{N}_2} = 50 \times 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} = 0.125 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned} \text{b. } V &= \frac{nRT}{P} \\ &= \frac{(0.125 \text{ mol} - 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol}) \times 8.314 \times 10^{-2} \text{ L bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 300 \text{ K}}{1.00 \text{ bar}} \\ &= 3.1 \text{ L} \end{aligned}$$

Los síntomas inducidos al liberarse el aire en el flujo sanguíneo son conocidos por los que bucean. El volumen de  $\text{N}_2$  calculado es mucho mayor que el necesario para causar la formación de trombos arteriales debidos a embolias de burbujas de gas.

### 9.13 Equilibrio químico en disoluciones

El concepto de actividad se puede usar para expresar la constante de equilibrio termodinámico en términos de las actividades en las disoluciones reales. Consideremos una reacción entre solutos en disolución. En el equilibrio, debe cumplirse la siguiente relación:

$$\left( \sum_j \nu_j \mu_j(\text{disolución}) \right)_{\text{equilibrio}} = 0 \quad (9.63)$$

donde el subíndice establece que los potenciales químicos individuales se deben evaluar en condiciones de equilibrio. Cada uno de los potenciales químicos de la Ecuación (9.63) se puede expresar en términos de un potencial químico estándar y un término dependiente de la concentración. Suponemos un estado estándar de la ley de Henry para cada soluto. La Ecuación (9.63) toma la forma

$$\sum_j \nu_j \mu_j^{*H}(\text{disolución}) + RT \sum_j \ln(a_i^{eq})^{\nu_j} = 0 \quad (9.64)$$

Usando la relación entre la energía de Gibbs y el potencial químico, la ecuación previa puede escribirse en la forma

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = -RT \sum_j \ln(a_i^{eq})^{\nu_j} = -RT \ln K \quad (9.65)$$

La constante de equilibrio en términos de las actividades viene dada por

$$K = \prod_i (a_i^{eq})^{\nu_j} = \prod_i (\gamma_i^{eq})^{\nu_j} \left( \frac{c_i^{eq}}{c^{\circ}} \right)^{\nu_j} \quad (9.66)$$

donde el símbolo  $\Pi$  indica que los términos que siguen están multiplicados entre sí. Esta constante de equilibrio es fundamental en el equilibrio termodinámico de todos los sistemas. Se puede ver como una generalización de  $K_p$ , definida en la Ecuación (9.67). La constante de equilibrio  $K$  definida por la Ecuación (9.66) se puede aplicar al equilibrio entre gases, líquidos, especies disueltas y sólidos. Para gases, las fugacidades divididas por  $f^{\circ}$  (véase Sección 7.5) son las actividades.

Para obtener un valor numérico de  $K$ , debe conocerse la energía de reacción de Gibbs del estado estándar  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$ . Como en las reacciones en fase gas, la  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  debe determinarse experimentalmente. Esto puede hacerse midiendo las actividades individuales de las especies en disolución y calculando  $K$  a partir de estos resultados. Después de determinar una serie de  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  para diferentes reacciones, se pueden combinar para calcular  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  para otras reacciones, como se discutió para las entalpías de reacción en el Capítulo 4. Debido a las interacciones significativas entre los solutos y el disolvente, los valores de  $K$  dependen de la naturaleza del disolvente y para las disoluciones de electrolitos que se discuten en el Capítulo 10, adicionalmente dependen de la fuerza iónica.

Se puede definir la constante de equilibrio en términos de molaridades y molalidades partiendo de la Ecuación (9.66) y haciendo todos los coeficientes de actividad iguales a uno. Es lo más indicado para una disolución diluida de un no electrolito, usando un estado estándar de la ley de Henry:

$$K = \prod_i (\gamma_i^{eq})^{\nu_j} \left( \frac{c_i^{eq}}{c^{\circ}} \right)^{\nu_j} \approx \prod_i \left( \frac{c_i^{eq}}{c^{\circ}} \right)^{\nu_j} \quad (9.67)$$

#### PROBLEMA EJEMPLO 9.13

- a. Escriba la constante de equilibrio para la reacción  $\text{N}_2(aq, m) \rightleftharpoons \text{N}_2(g, P)$  en términos de actividades a 25°C, donde  $m$  es la molaridad de  $\text{N}_2(aq)$ .



- b. Haciendo las aproximaciones adecuadas, convierta la constante de equilibrio de la parte (a) en una en términos de la molaridad y la presión solamente.

**Solución**

$$\begin{aligned}
 \text{a. } K &= \prod_i (a_i^{eq})^{v_j} = \prod_i (\gamma_i^{eq})^{v_j} \left( \frac{c_i^{eq}}{c^\circ} \right)^{v_j} = \frac{\left( \frac{\gamma_{N_2,g} P}{P^\circ} \right)}{\left( \frac{\gamma_{N_2,aq} m}{m^\circ} \right)} \\
 &= \frac{\gamma_{N_2,g} \left( \frac{P}{P^\circ} \right)}{\gamma_{N_2,aq} \left( \frac{m}{m^\circ} \right)}
 \end{aligned}$$

- b. Usando un estado estándar de la ley de Henry para el  $N_2$ , disuelto  $\gamma_{N_2,aq} \approx 1$ , porque la concentración es muy baja. Similarmente, como el  $N_2$  se comporta como un gas ideal hasta presiones muy altas a  $25^\circ\text{C}$ ,  $\gamma_{N_2,g} \approx 1$ . Por tanto,

$$K \approx \frac{\left( \frac{P}{P^\circ} \right)}{\left( \frac{m}{m^\circ} \right)}$$

Nótese que en este caso, la constante de equilibrio es simplemente la constante de la ley de Henry en términos de la molaridad.

Los valores numéricos de la constante de equilibrio termodinámico adimensional dependen de la elección de los estados estándar del componente implicado en la reacción. Lo mismo es cierto para  $\Delta G_{reacción}^\circ$ . Por tanto, es esencial saber qué estado estándar se ha supuesto antes de usar una constante de equilibrio. Los coeficientes de actividad de la mayoría de solutos neutros están próximos a uno, con la elección apropiada del estado estándar. Por tanto, los ejemplos de cálculo de equilibrios químicos usando actividades se difieren hasta que se hayan discutido las disoluciones de electrolitos en el Capítulo 10. Para tales disoluciones,  $\gamma_{solutos}$  difieren sustancialmente de la unidad, incluso en disoluciones diluidas.

## Vocabulario

actividad	disolución diluida ideal	ley limitante
cantidades molares parciales	disolución ideal	línea de reparto
coeficiente de actividad	disolvente	membrana semipermeable
composición media	ecuación de Gibbs–Duhem	ósmosis
constante de la ley de Henry	ecuación de van't Hoff	presión osmótica
destilación fraccionada	elevación del punto de ebullición	propiedades coligativas
diagrama ( $p$ – $z$ ) de composición media–presión	estado estándar de la ley de Henry	regla de la palanca
diagrama temperatura–composición	estado estándar de la ley de Raoult	solutos
disminución del punto de congelación	ley de Henry	volumen molar parcial
	ley de Raoult	

## Cuestiones sobre conceptos

**C9.1** Usando la forma diferencial de  $G$ ,  $dG = VdP - SdT$ , si  $\Delta G_{mezcla} = nRT \sum_i x_i \ln x_i$ , entonces  $\Delta H_{mezcla} = \Delta V_{mezcla} = 0$ .

**C9.2** Para una sustancia pura, las fases líquida y gas solamente pueden coexistir para un único valor de la presión

a una temperatura dada. ¿Es éste también el caso de una disolución ideal de dos líquidos volátiles?

**C9.3** La destilación fraccionada de una mezcla líquida binaria particular deja en el fondo un líquido que consta de ambos componentes cuya composición no cambia con la ebullición del líquido. ¿Este comportamiento es característico de un azeótropo de punto de ebullición máximo o mínimo?

**C9.4** ¿Por qué la magnitud de la elevación del punto de ebullición es menor que la depresión del punto de congelación?

**C9.5** ¿Por qué se prefiere como estado estándar del disolvente en una disolución diluida ideal el estado estándar de la ley de Raoult? ¿Por qué se prefiere como estado estándar del soluto el estado estándar de la ley de Henry? ¿Hay un estado estándar preferido para la disolución en la que  $x_{\text{disolvente}} = x_{\text{soluto}} = 0.5$ ?

**C9.6** ¿Sufre una ballena los síntomas de la descompresión cuando bucea en la profundidad del océano y vuelve a la superficie? Responda esta pregunta considerando la probabilidad

de que un buceador tenga la enfermedad de la descompresión si bucea y vuelve a la superficie con el pulmón lleno de aire, en lugar de respirar aire durante el tiempo que permanece en el punto más profundo del buceo.

**C9.7** El enunciado “El punto de ebullición de una mezcla líquida típica se puede reducir en aproximadamente 100°C si se reduce la presión de 760 a 20 Torr” se encuentra en la Sección 9.4. ¿Qué figura(s) del Capítulo 8 se puede(n) identificar que soporta este enunciado en un sentido cualitativo?

**C9.8** Explique por qué los químicos que trabajan en términos cuantitativos usando disoluciones líquidas prefieren expresar la concentración en términos de molalidad en lugar de molaridad.

**C9.9** Explique la utilidad de una línea de reparto en un diagrama de fases  $P$ - $Z$  como el de la Figura 9.4.

**C9.10** Explique por qué las propiedades coligativas dependen sólo de la concentración y no de la identidad de la molécula.

## Problemas

**P9.1** A 303 K, la presión de vapor del benceno es 118 Torr y la del ciclohexano es 122 Torr. Calcule la presión de vapor de una disolución para la que  $x_{\text{benceno}} = 0.25$  suponiendo su comportamiento ideal.

**P9.2** Un volumen de 5.50 L de aire se hace burbujear en tolueno líquido a 298 K, reduciendo así la masa de tolueno en el recipiente en 2.38 g. Suponiendo que el aire que emerge del recipiente está saturado de tolueno, determine la presión de vapor del tolueno a esta temperatura.

**P9.3** Se forma una disolución ideal mezclando los líquidos A y B a 298 K. La presión de vapor de A puro es 180 Torr y la de B puro es 82.1 Torr. Si la fracción molar de A en el vapor es 0.450, ¿cuál es la fracción molar de A en la disolución?

**P9.4** A y B forman una disolución ideal. A la presión total de 0.900 bar,  $y_A = 0.450$  y  $x_A = 0.650$ . Usando esta información, calcule la presión de vapor de A y B puros.

**P9.5** A y B forman una disolución ideal a 298 K con  $x_A = 0.600$ ,  $P_A^* = 105$  Torr y  $P_B^* = 63.5$  Torr.

- Calcule las presiones parciales de A y B en la fase gas.
- Se saca una porción de la fase gas y se condensa en un contenedor separado.

Calcule las presiones parciales de A y B en equilibrio con esta muestra líquida a 298 K.

**P9.6** Las presiones de vapor del 1-bromobutano y 1-clorobutano se pueden expresar en la forma

$$\ln \frac{P_{\text{bromo}}}{\text{Pa}} = 17.076 - \frac{1584.8}{T - 111.88 \text{ K}}$$

y

$$\ln \frac{P_{\text{cloro}}}{\text{Pa}} = 20.612 - \frac{2688.1}{T - 55.725 \text{ K}}$$

Suponiendo el comportamiento de disolución ideal, calcule  $x_{\text{bromo}}$  e  $y_{\text{bromo}}$  a 300.0 K y una presión total de 8741 Pa.

**P9.7** Suponga que 1-bromobutano y 1-clorobutano forman una disolución ideal. A 273 K,  $P_{\text{cloro}}^* = 3790$  Pa y  $P_{\text{bromo}}^* = 1394$  Pa. Cuando solamente hay presente una muestra del líquido a 273 K,  $y_{\text{cloro}} = 0.75$ .

- Calcule la presión total por encima de la disolución.
- Calcule la fracción molar de 1-clorobutano en la disolución.
- ¿Qué valor debería tener  $z_{\text{cloro}}$  para que hubieran 4.86 moles de líquido y 3.21 moles de gas a una presión total igual a la del apartado (a)? [Nota: esta composición es diferente a la del apartado (a).]

**P9.8** Se forma una disolución ideal a 298 K de los líquidos volátiles A y B, para los que  $P_A^* = 5125$  Torr y  $P_B^* = 46.3$  Torr. Como la presión se reduce a partir de 450 Torr, el primer vapor se observa a la presión de 70.0 Torr. Calcule  $x_A$ .

**P9.9** A  $-47^\circ\text{C}$ , la presión de vapor del bromuro de etilo es 10.0 Torr y la del cloruro de etilo es 40.0 Torr. Suponga que la disolución es ideal. Suponga que hay solamente trazas de líquido presente y que la fracción molar del cloruro de etilo en el vapor es 0.80 y responda a estas cuestiones:

- ¿Cuál es la presión total y la fracción molar del cloruro de etilo en el líquido?
- Si hay 5.00 moles de líquido y 3.00 moles de vapor presentes a la misma presión como en la parte (a), ¿cuál es la composición total del sistema?

**P9.10** A  $-31.2^{\circ}\text{C}$ , el propano puro y el *n*-butano tienen presiones de vapor de 1200 y 200 Torr, respectivamente.

- Calcule la fracción molar de propano en la mezcla líquida, que hierve a  $231.2^{\circ}\text{C}$  a una presión de 760 Torr.
- Calcule la fracción molar de propano en el vapor que está en equilibrio con el líquido del apartado (a).

**P9.11** En una disolución ideal de A y B, 3.50 moles están en la fase líquida y 4.75 moles están en la fase gaseosa. La composición global del sistema es  $Z_A = 0.300$  y  $x_A = 0.250$ . Calcule  $y_A$ .

**P9.12** Dadas las presiones de vapor de los líquidos puros y la composición global del sistema, ¿cuáles son los límites superior e inferior de la presión entre los que coexisten líquido y vapor en una disolución ideal?

**P9.13** A  $39.9^{\circ}\text{C}$ , una disolución de etanol ( $x_1 = 0.9006$ ,  $P_1^* = 130.4$  Torr) e isoctano ( $P_2^* = 43.9$  Torr) forman una fase vapor con  $y_1 = 0.6667$  a una presión total de 185.9 Torr.

- Calcule la actividad y el coeficiente de actividad de cada componente.
- Calcule la presión total que tendría la disolución si fuera ideal.

**P9.14** Ratcliffe y Chao [*Canadian Journal of Chemical Engineering* 47 (1969), 148] obtuvieron los siguientes resultados tabulados para la variación de la presión total sobre una disolución de isopropanol ( $P_1^* = 1008$  Torr) y *n*-decano ( $P_2^* = 48.3$  Torr) en función de la fracción molar de *n*-decano en las fases disolución y vapor. Usando estos datos, calcule los coeficientes de actividad para ambos componentes usando un estado estándar de la ley de Raoult.

$P$ (Torr)	$x_2$	$y_2$
942.6	0.1312	0.0243
909.6	0.2040	0.0300
883.3	0.2714	0.0342
868.4	0.3360	0.0362
830.2	0.4425	0.0411
786.8	0.5578	0.0451
758.7	0.6036	0.0489

**P9.15** A  $39.9^{\circ}\text{C}$ , la presión de vapor del agua es 55.03 Torr (componente A) y la del metanol (componente B) es 255.6 Torr. Usando los datos de la siguiente tabla, calcule la actividad y coeficientes de actividad para ambos componentes, usando un estado estándar de la ley de Raoult.

$x_A$	$y_A$	$P$ (Torr)
0.0490	0.0175	257.9
0.3120	0.1090	211.3
0.4750	0.1710	184.4
0.6535	0.2550	156.0
0.7905	0.3565	125.7

**P9.16** Las presiones parciales de  $\text{Br}_2$  sobre una disolución conteniendo  $\text{CCl}_4$  como disolvente a  $25^{\circ}\text{C}$  se relacionan en la siguiente tabla en función de la fracción molar de  $\text{Br}_2$  en la disolución [G. N. Lewis y H. Storch, *J. American Chemical*

*Society* 39 (1917), 2544]. Use estos datos y un método gráfico para determinar la constante de la ley de Henry para el  $\text{Br}_2$  en  $\text{CCl}_4$  a  $25^{\circ}\text{C}$ .

$x_{\text{Br}_2}$	$P$ (Torr)	$x_{\text{Br}_2}$	$P$ (Torr)
0.00394	1.52	0.0130	5.43
0.00420	1.60	0.0236	9.57
0.00599	2.39	0.0238	9.83
0.0102	4.27	0.0250	10.27

**P9.17** Los datos del Problema P9.16 se pueden expresar en términos de la molalidad en lugar de la fracción molar del  $\text{Br}_2$ . Use los datos de la siguiente tabla y un método gráfico para determinar la constante de la ley de Henry para el  $\text{Br}_2$  en  $\text{CCl}_4$  a  $25^{\circ}\text{C}$  en términos de molalidad.

$m_{\text{Br}_2}$	$P$ (Torr)	$m_{\text{Br}_2}$	$P$ (Torr)
0.026	1.52	0.086	5.43
0.028	1.60	0.157	9.57
0.039	2.39	0.158	9.83
0.067	4.27	0.167	10.27

**P9.18** Los volúmenes molares parciales del etanol en una disolución con  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.60$  a  $25^{\circ}\text{C}$  son 17 y  $57 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. Calcule el cambio de volumen cuando se mezcla suficiente etanol con 2 moles de agua, para dar esta concentración. Las densidades del agua y etanol son  $0.997$  y  $0.7893 \text{ g cm}^{-3}$ , respectivamente, a esta temperatura.

**P9.19** Se prepara una disolución disolviendo 32.5 g de un soluto no volátil en 200 g de agua. La presión de vapor sobre de la disolución 21.85 Torr y la presión de vapor del agua pura es 23.76 Torr a la misma temperatura. ¿Cuál es el peso molecular del soluto?

**P9.20** El calor de fusión del agua es  $6.008 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$  en su punto de fusión normal de 273.15 K. Calcule la constante de depresión del punto de congelación  $K_f$ .

**P9.21** La disolución de 5.25 g de una sustancia en 565 g de benceno a 298 K aumenta el punto de ebullición en  $0.625^{\circ}\text{C}$ . Sabiendo que  $K_f = 5.12 \text{ K kg mol}^{-1}$ ,  $K_b = 2.53 \text{ K kg mol}^{-1}$  y la densidad del benceno es  $876.6 \text{ kg m}^{-3}$ . Calcule la disminución del punto de congelación, la ratio de la presión de vapor sobre de la disolución con respecto al disolvente puro, la presión osmótica y el peso molecular del soluto.  $P_{\text{benzeno}}^* = 103$  Torr a 298 K.

**P9.22** Una muestra de 1.25 g de glucosa ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) se sitúa en un tubo de test de radio 1.00 cm. El fondo del tubo test es una membrana que es semipermeable al agua. El tubo se sumerge parcialmente en un recipiente con agua a 298 K de forma que el fondo del tubo test está sólo ligeramente por debajo del nivel del agua en el recipiente. La densidad del agua a esta temperatura es  $997 \text{ kg m}^{-3}$ . Después de alcanzar el equilibrio, ¿cuál es la altura del nivel del agua en el tubo por encima del vaso? ¿Cuál es el valor de la presión osmótica? Puede ser de utilidad la aproximación  $\ln(1/x) \approx -x$ .

**P9.23** La presión osmótica de una sustancia desconocida se mide a 298 K. Determine el peso molecular si la

concentración de esta sustancia es  $25.5 \text{ kg m}^{-3}$  y la presión osmótica es  $4.50 \times 10^4 \text{ Pa}$ . La densidad de la disolución es  $997 \text{ kg m}^{-3}$ .

**P9.24** Se forma una disolución diluida ideal disolviendo el soluto A en el disolvente B. Escriba las expresiones equivalentes a las Ecuaciones (9.9) hasta (9.13) para este caso.

**P9.25** Se prepara una disolución con 184.2 g de etanol y 108.1 g de  $\text{H}_2\text{O}$ . Si el volumen de la disolución es  $333.4 \text{ cm}^3$  y el volumen molar parcial de  $\text{H}_2\text{O}$  es  $17.0 \text{ cm}^3$ , ¿cuál es el volumen molar parcial de etanol en esas condiciones?

**P9.26** Calcule la solubilidad de  $\text{H}_2\text{S}$  en 1 L de agua si su presión sobre la disolución es 3.25 bar. La densidad del agua a esta temperatura es  $997 \text{ kg m}^{-3}$ .

**P9.27** Las densidades del agua pura y el etanol son  $997$  y  $789 \text{ kg m}^{-3}$ , respectivamente. Los volúmenes molares parciales de etanol y el agua en una disolución con  $x_{\text{etanol}} = 0.20$  son  $55.2$  y  $17.8 \times 10^{-3} \text{ L mol}^{-1}$ , respectivamente. Calcule el cambio en el volumen relativo de los componentes puros cuando se prepara 1.00 L de una disolución con  $x_{\text{etanol}} = 0.20$ .

**P9.28** A una temperatura dada, una disolución no ideal de componentes volátiles A y B tiene una presión de vapor de 832 Torr. Para esta disolución,  $y_A = 0.404$ . Además  $x_A = 0.285$ ,  $P_A^* = 591 \text{ Torr}$  y  $P_B^* = 503 \text{ Torr}$ . Calcule la actividad y el coeficiente de actividad de A y B.

**P9.29** Calcule la actividad y el coeficiente de actividad para el  $\text{CS}_2$  a  $x_{\text{CS}_2} = 0.7220$  usando los datos de la Tabla 9.3 para cada uno de los estados estándar de la ley de Raoult y de la ley de Henry.

**P9.30** A altitudes elevadas, los montañeros no pueden absorber una cantidad suficiente de  $\text{O}_2$  en sus flujos sanguíneos para mantener un nivel de actividad elevado. A una presión de 1 bar, la sangre está típicamente saturada al 95% de  $\text{O}_2$  pero a 18000 pies, donde la presión es de 0.50 bar, el correspondiente grado de saturación es 71%. Suponiendo que la constante de la ley de Henry para la sangre es la misma que para el agua, calcule la cantidad de  $\text{O}_2$  disuelto en 1.00 L de sangre para presiones de 1 bar y 0.500 bar. El aire contiene un 20.99%  $\text{O}_2$  en volumen. Suponga que la densidad de la sangre es  $998 \text{ kg m}^{-3}$ .

# Disoluciones de electrolitos

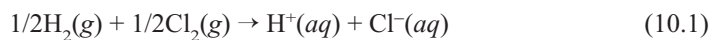
## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 10.1 Entalpía, entropía y energía de Gibbs de la formación de iones en disolución
- 10.2 Comprensión de la Termodinámica de formación y solvatación de iones
- 10.3 Actividades y coeficientes de actividad para disoluciones de electrolitos
- 10.4 Cálculo de  $\gamma_{\pm}$  mediante la teoría de Debye–Hückel
- 10.5 Equilibrio químico en disoluciones de electrolitos

Las disoluciones de electrolitos son muy diferentes de las disoluciones ideales y reales de solutos neutros discutidas en el Capítulo 9. La razón fundamental de esta diferencia es que los solutos existen en las disoluciones de electrolitos como iones positivos o negativos solvatados. En el Capítulo 4, la entalpía de formación y la energía de Gibbs de un elemento puro en su estado estándar a 1 bar de presión se igualaron a cero. Esas suposiciones permitieron calcular las entalpías de formación y las energías de Gibbs usando los resultados de los experimentos termoquímicos. En disoluciones de electrolitos, se hace una suposición adicional,  $\Delta G_f^\circ(H^+, aq) = 0$ , permitiendo determinar las entalpías de formación, las energías de Gibbs y las entropías de los iones individuales. ¿Por qué son tan diferentes las disoluciones de electrolitos y de no electrolitos? Las interacciones de coulombianas entre los iones de una disolución de electrolitos se extienden hasta una distancia mucho mayor que las interacciones entre los solutos neutros. Por esta razón, las disoluciones de electrolitos se desvían del comportamiento ideal a concentraciones mucho más bajas que las disoluciones de solutos neutros. Como un electrolito se disocia en iones positivos y negativos, solamente es accesible a través de experimentos la actividad media y el coeficiente de actividad medio de esos iones. La ley límite de Debye–Hückel proporciona una vía útil para calcular los coeficientes de actividad para disoluciones diluidas de electrolitos. ■

## 10.1 Entalpía, entropía y energía de Gibbs de la formación de iones en disolución

En este Capítulo, se discuten los materiales, llamados **electrolitos** que se disocian en iones móviles solvatados y cargados positiva o negativamente cuando se disuelven en un disolvente apropiado. Consideremos la siguiente reacción global en agua



en la que  $\text{H}^+(\text{aq})$  y  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  representa los iones solvatados móviles. Pese a que son similares en estructura, la Ecuación (10.1) representa una reacción que es muy diferente a la de disociación en fase gas de una molécula de HCl para dar  $\text{H}^+(\text{g})$  y  $\text{Cl}^-(\text{g})$ . Para esta reacción,  $\Delta H_{\text{reacción}}$  es  $-167.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  cuando se mide en un calorímetro a presión constante (véase Capítulo 4). La notación taquigráfica  $\text{H}^+(\text{aq})$  y  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  se refiere a los iones positivo y negativo con sus capas de hidratación asociadas. La capa de hidratación es esencial para bajar la energía de los iones, haciendo así que la reacción previa sea espontánea. Pese a que se requiere que la energía fluya hacia el sistema para disociar e ionizar al hidrógeno y al cloro, se libera incluso más energía con la orientación de las moléculas dipolares que en torno a los iones en la **capa de solvatación**. Por tanto, la reacción es exotérmica.

La entalpía del estado estándar para esta reacción se puede escribir en términos de las entalpías de formación:

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = \Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}(\text{H}^+, aq) + \Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}(\text{Cl}^-, aq) \quad (10.2)$$

No hay contribución de  $\text{H}_2(g)$  y  $\text{Cl}_2(g)$  a  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  en la Ecuación (10.2) porque  $\Delta H_f^{\circ}$  para un elemento puro en su estado estándar es cero.

Desgraciadamente, los experimentos calorimétricos directos no pueden medir por separado el calor de formación de los aniones o cationes hidratados. Es así porque la disolución debe permanecer eléctricamente neutra; por tanto, cualquier reacción de disociación de un soluto neutro debe producir cationes y aniones. Según hemos visto en el Capítulo 4, son muy útiles los valores tabulados de las entalpías de formación, entropías y energías de Gibbs para las diferentes especies químicas. ¿Cómo se puede obtener información de los cationes y aniones solvatados individuales?

La discusión del resto del Capítulo está restringida a disoluciones acuosas, es decir aquellas en las que el agua es el disolvente. Los valores de las funciones termodinámicas para aniones y cationes en disoluciones acuosas se pueden obtener haciendo las elecciones apropiadas del cero de  $\Delta H_f^{\circ}$ ,  $\Delta G_f^{\circ}$  y  $S^{\circ}$ . Por convenio, la energía de Gibbs para  $\text{H}^+(aq)$  a actividad unidad es igual a cero para todas las temperaturas:

$$\Delta G_f^{\circ}(\text{H}^+, aq) = 0 \text{ para toda } T \quad (10.3)$$

Con esta elección,

$$S^{\circ}(\text{H}^+, aq) = \left( \frac{\partial \Delta G_f^{\circ}(\text{H}^+, aq)}{\partial T} \right)_P = 0 \quad \text{y} \quad (10.4)$$

$$\Delta H_f^{\circ}(\text{H}^+, aq) = \Delta G_f^{\circ}(\text{H}^+, aq) + TS_f^{\circ}(\text{H}^+, aq) = 0$$

Usando la convención de la Ecuación (10.3), que tiene las consecuencias mostradas en la Ecuación (10.4), se pueden asignar valores numéricos a valores de  $\Delta H_f^{\circ}$ ,  $\Delta G_f^{\circ}$  y  $S^{\circ}$  para un ión individual, como mostramos a continuación.

Como discutimos anteriormente, se puede medir directamente  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  para la reacción  $1/2 \text{H}_2(g) + 1/2 \text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ . El valor de  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  se puede determinar a partir de  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = -RT \ln K$  midiendo el grado de disociación de la reacción, usando la conductividad de la disolución, y  $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ}$  se pueden determinar a partir de la relación

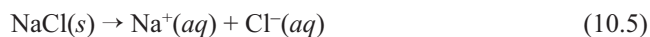
$$\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = \frac{\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} - \Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}}{T}$$

Usando las convenciones de las Ecuaciones (10.3) y (10.4) y las introducidas para  $\Delta H_f^{\circ}$  y  $\Delta G_f^{\circ}$  para los elementos puros,  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}^-, aq)$ ,  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = \Delta G_f^{\circ}(\text{Cl}^-, aq)$  y

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} = S_f^{\circ}(\text{Cl}^-, aq) - \frac{1}{2} S_f^{\circ}(\text{H}_2, g) - \frac{1}{2} S_f^{\circ}(\text{Cl}_2, g)$$

para la reacción en discusión. De esta forma, se pueden obtener los valores numéricos  $\Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}^-, aq) = -167.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $S_f^{\circ}(\text{Cl}^-, aq) = 56.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  y  $\Delta G_f^{\circ}(\text{Cl}^-, aq) = -131.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

Estos valores se pueden usar para determinar las magnitudes de formación de otros iones. Como ejemplo ilustrativo, consideremos la siguiente reacción:



para la que se encuentra que la entalpía de reacción estándar es  $+3.90 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Así,

$$\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = \Delta H_f^{\circ}(\text{Cl}^-, aq) + \Delta H_f^{\circ}(\text{Na}^+, aq) - \Delta H_f^{\circ}(\text{NaCl}, s) \quad (10.6)$$

Usamos los valores tabulados de  $\Delta H_f^\circ(\text{NaCl}, s) = -411.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  y el valor de  $\Delta H_f^\circ(\text{Cl}^-, aq)$  para obtener  $\Delta H_f^\circ(\text{Na}^+, aq) = -240.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ . A partir de otras reacciones que impliquen  $\text{Na}^+(aq)$  o  $\text{Cl}^-(aq)$ , se pueden determinar las entalpías de formación de los correspondientes contraiones. Este procedimiento se puede extender para incluir otros iones. Los valores de  $\Delta G_f^\circ$  y  $S^\circ$  se pueden determinar de forma similar. Los valores de  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$  y  $S^\circ$  para un conjunto de especies iónicas acuosas se dan en la Tabla 10.1. Esas cantidades termodinámicas se llaman **entalpía de formación convencional**, **energía de formación de Gibbs convencional** y **entropía de formación convencional**, debido a las convenciones anteriormente descritas.

Nótese que  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$  y  $S^\circ$  para iones se definen relativas a  $\text{H}^+(aq)$ . Los valores negativos de  $\Delta H_f^\circ$  indican que la formación de los iones solvatados es más exotérmica que la formación de  $\text{H}^+(aq)$ . Un enunciado similar se puede formular para  $\Delta G_f^\circ$ . Hablando en general,  $\Delta H_f^\circ$  de iones de carga múltiple es más negativa que a los iones con carga simple, y  $\Delta H_f^\circ$  para una carga dada es más negativo para los iones más pequeños debido a la mayor atracción electrostática entre las cargas múltiples o iones pequeños y el agua de la capa de solvatación.

Recordamos de la Sección 5.8 que la entropía de un átomo o molécula es siempre positiva. No es así para los iones solvatados porque la entropía se mide relativa al  $\text{H}^+(aq)$ . La entropía decrece conforme se forma la capa de hidratación porque las moléculas de agua líquida se convierten en moléculas relativamente inmóviles. Los iones con un valor negativo de la entropía estándar convencional, tales como  $\text{Mg}^{+2}(aq)$ ,  $\text{Zn}^{+2}(aq)$  y  $\text{PO}_4^{3-}(aq)$  tienen una mayor ratio carga-tamaño que el  $\text{H}^+(aq)$ . Por esta razón, la capa de solvatación es más compacta. Contrariamente, los iones con un valor positivo de la entropía estándar, tales como  $\text{Na}^+(aq)$ ,  $\text{Cs}^+(aq)$  y  $\text{NO}_3^-(aq)$  tienen una ratio más pequeña carga-tamaño que el  $\text{H}^+(aq)$ .

T A B L A 10.1

Entalpías, energías de Gibbs y entropías de formación convencionales de aniones y cationes seleccionados en disolución acuosa

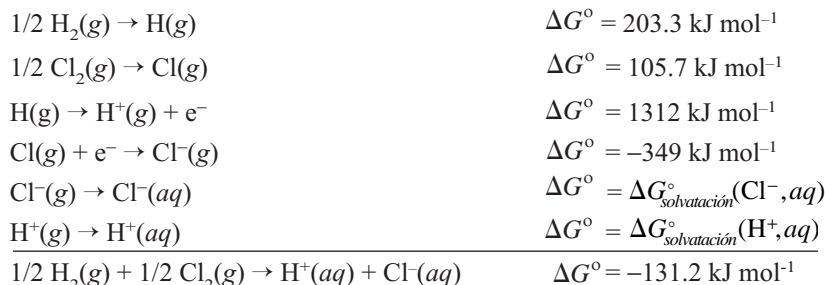
Ion	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
Ag <sup>+</sup> (aq)	105.6	77.1	72.7
Br <sup>-</sup> (aq)	-121.6	-104.0	82.4
Ca <sup>2+</sup> (aq)	-542.8	-553.6	-53.1
Cl <sup>-</sup> (aq)	-167.2	-131.2	56.5
Cs <sup>+</sup> (aq)	-258.3	-292.0	133.1
Cu <sup>+</sup> (aq)	71.7	50.0	40.6
Cu <sup>2+</sup> (aq)	64.8	65.5	-99.6
F <sup>-</sup> (aq)	-332.6	-278.8	-13.8
H <sup>+</sup> (aq)	0	0	0
I <sup>-</sup> (aq)	-55.2	-51.6	111.3
K <sup>+</sup> (aq)	-252.4	-283.3	102.5
Li <sup>+</sup> (aq)	-278.5	-293.3	13.4
Mg <sup>2+</sup> (aq)	-466.9	-454.8	-138.1
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-207.4	-111.3	146.4
Na <sup>+</sup> (aq)	-240.1	-261.9	59.0
OH <sup>-</sup> (aq)	-230.0	-157.2	-10.9
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (aq)	-1277.4	-1018.7	-220.5
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-909.3	-744.5	20.1
Zn <sup>2+</sup> (aq)	-153.9	-147.1	-112.1

Fuente: Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.

## 10.2 Comprensión de la Termodinámica de formación y solvatación de iones

Como discutimos en la Sección precedente,  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$ , y  $S_f^\circ$  no se pueden determinar para un ion individual en un experimento calorimétrico. Sin embargo, como veremos a continuación, los valores de las funciones termodinámicas asociadas a los iones individuales se pueden calcular con un nivel de confianza razonable, usando un modelo termodinámico. Este resultado permite que los valores convencionales de  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$ , y  $S_f^\circ$  se conviertan en valores absolutos de los iones individuales. En la discusión siguiente, centro de atención es  $\Delta G_f^\circ$ .

Primeramente discutimos las contribuciones individuales a  $\Delta G_f^\circ$ , y para hacerlo analizamos la secuencia de etapas siguiente que describe la formación de  $H^+(aq)$  y  $Cl^-(aq)$ :



Esta información se muestra gráficamente en la Figura 10.1. Debido a que  $G$  es una función de estado, los caminos marcados de amarillo y verde deben tener el mismo valor de  $\Delta G$ . Las dos primeras reacciones de esta secuencia son la disociación de las moléculas en fase gas. Las dos segundas reacciones siguientes son la formación de iones y  $\Delta G^\circ$  se determina a partir de la energía de ionización conocida y la electroafinidad. El cambio de la energía de Gibbs para el proceso global es

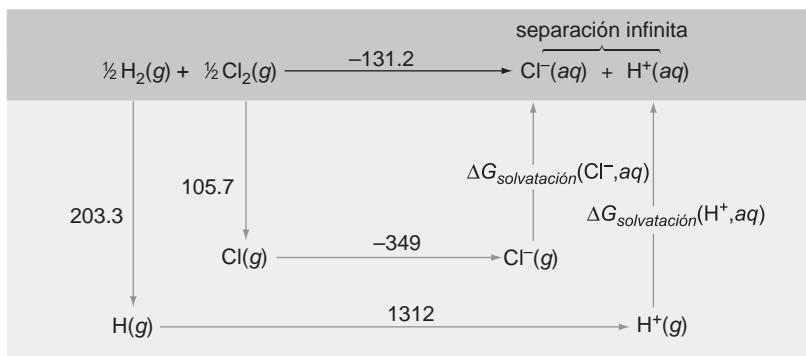
$$\Delta G^\circ = \Delta G_{solvatación}^\circ(Cl^-, aq) + \Delta G_{solvatación}^\circ(H^+, aq) + 1272 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (10.7)$$

La Ecuación 10.7 nos permite relacionar  $\Delta G_{disolución}^\circ$  de los iones  $H^+$  y  $Cl^-$  solvatados con  $\Delta G$  para la reacción global.

Como muestra la Ecuación (10.7),  $\Delta G_{solvatación}^\circ$  juega un papel crítico en la determinación de las energías de Gibbs de formación de iones. Pese a que  $\Delta G_{solvatación}^\circ$  de un catión o anión individual no se puede determinar experimentalmente, se puede estimar usando un modelo desarrollado por Max Born. En este modelo, el disolvente se trata como un fluido uniforme con la constante dieléctrica apropiada, y el ion se trata como una esfera cargada. ¿Cómo se puede calcular  $\Delta G_{solvatación}^\circ$  mediante esas suposiciones? A  $T$  y  $P$  constantes, el trabajo de no expansión para un proceso reversible es igual a  $\Delta G$  del proceso. Por tanto, si se calcula el trabajo reversible asociado a la solvatación, conocemos  $\Delta G$  del proceso. Imagine un proceso en el que un átomo neutro  $A$  gana la carga  $q$ , primero en el vacío y segundo en un medio dieléctrico uniforme. El valor de  $\Delta G_{solvatación}^\circ$  de un ion con carga  $q$  es el trabajo reversible del proceso  $(A \rightarrow A^q)_{disolución}$  menos el del proceso reversible  $(A \rightarrow A^q)_{vacío}$ .

FIGURA 10.1

Se muestra gráficamente  $\Delta G^\circ$  para dos caminos diferentes con  $1/2 H_2(g)$  y  $1/2 Cl_2(g)$  finalizando en  $H^+(aq) + Cl^-(aq)$ . Las unidades son  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Como  $\Delta G$  es igual en ambos caminos,  $\Delta G_{solvatación}^\circ(H^+, aq)$  se puede expresar en términos de las energías de disociación e ionización en fase gas.





El potencial eléctrico alrededor de una esfera de radio  $r$  con carga  $q'$  viene dado por  $\phi = q'/4\pi\epsilon r$ . Según la electrostática, el trabajo preciso para cargar la esfera en una cantidad adicional  $dq$  es  $\phi dq$ . Por tanto, el trabajo para cargar una esfera neutra en el vacío con la carga  $q$  es

$$w = \int_0^q \frac{q'dq'}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 r} \int_0^q q'dq' = \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad (10.8)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío. El trabajo del mismo proceso en el disolvente es  $q^2/8\pi\epsilon_0\epsilon_r r$ , donde  $\epsilon_r$  es la permitividad relativa (constante dieléctrica) del disolvente. Consecuentemente, el componente electrostático de la energía de Gibbs de solvatación molar para un ion de carga  $q = ze$  viene dado por

$$\Delta G_{\text{solvatación}}^\circ = \frac{z^2 e^2 N_A}{8\pi\epsilon_0 r} \left( \frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right) \quad (10.9)$$

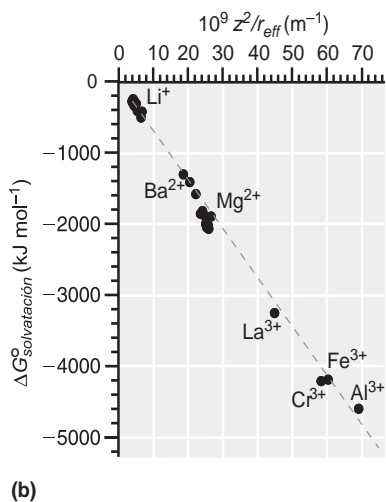
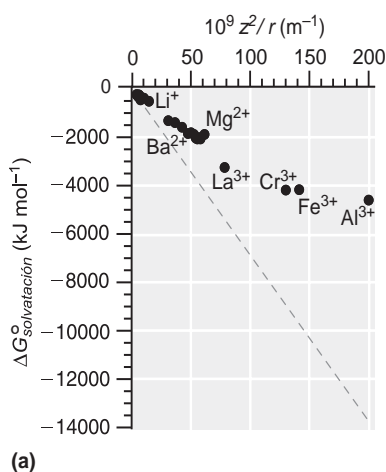


FIGURA 10.2

(a) Se muestra la energía de solvatación, calculada usando el modelo de Born, en función de  $z^2/r$ . (b) El mismo resultado en función de  $z^2/r_{\text{eff}}$  (véase texto). Las líneas de trazos muestran el comportamiento predicho por la Ecuación (10.9).

Como  $\epsilon_r > 1$ ,  $\Delta G_{\text{solvatación}}^\circ < 0$ , evidenciando que la solvatación es un proceso espontáneo. En la Tabla 10.2 se dan los valores de  $\epsilon_r$  para una serie de disolventes (véase el Apéndice B, Tablas de datos).

Para comprobar este modelo, se comparan los valores medidos de los valores absolutos de  $\Delta G_{\text{solvatación}}^\circ$  con la forma funcional propuesta por la Ecuación (10.9). Esto requiere el conocimiento de  $\Delta G_{\text{solvatación}}^\circ(\text{H}^+, \text{aq})$  y los valores determinados experimentalmente de  $\Delta G_{\text{solvatación}}^\circ$  referidos al  $\text{H}^+(\text{aq})$ . Como consecuencia  $\Delta G_{\text{solvatación}}^\circ(\text{H}^+, \text{aq})$  se puede calcular comparando los valores de  $\Delta G_f^\circ$  para iones positivos y negativos de los iones halógenos cargados negativamente y los iones de alcalinos cargados positivamente. Se puede usar un análisis similar para obtener  $\Delta H_{\text{solvatación}}^\circ(\text{H}^+, \text{aq})$  y  $S_{\text{solvatación}}^\circ(\text{H}^+, \text{aq})$ . Como está implicada la justificación, aquí introduciremos simplemente los resultados. Debido a los modelos usados, los resultados exhiben mayor incertidumbre que los valores referidos al  $\text{H}^+(\text{aq})$ :

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{solvatación}}^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) &\approx -1090 \text{ kJ mol}^{-1} \\ \Delta G_{\text{solvatación}}^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) &\approx -1050 \text{ kJ mol}^{-1} \\ S_{\text{solvatación}}^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) &\approx -130 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned} \quad (10.10)$$

Los valores indicados en la Ecuación (10.10) se pueden usar para calcular los valores absolutos de  $\Delta H_{\text{solvatación}}^\circ$ ,  $\Delta G_{\text{solvatación}}^\circ$  y  $S_{\text{solvatación}}^\circ$  para otros iones distintos mediante los valores convencionales referidos al  $\text{H}^+(\text{aq})$ . Esos valores absolutos calculados se pueden usar para comprobar la validez del modelo de Born. Si el modelo es válido, una representación de  $\Delta G_{\text{solvatación}}^\circ$  frente a  $z^2/r$  para los distintos iones darían puntos situados en una línea recta, como se ve en la Ecuación (10.9). En la Figura 10.2 se muestran los resultados, donde  $r$  es el radio iónico obtenido en las determinaciones de la estructura cristalina.

Los dos primeros cluster de datos de la Figura 10.2 son de los iones cargados simple y doblemente, respectivamente. Los datos se comparan con los resultados predichos por la Ecuación (10.9) en la Figura 10.2a. Según puede verse, las tendencias se reproducen, pero no hay una coincidencia cuantitativa. El acuerdo se puede mejorar considerablemente usando un radio efectivo para el ion en lugar del radio iónico de la estructura cristalina. El radio efectivo se define como la distancia desde el centro del ion al centro de la carga de la molécula dipolar de agua. Latimer, Pitzer y Slansky [*J. Chemical Physics*, 7 (1939), 109] encontraron mejor acuerdo con la ecuación de Born sumando 0.085 nm al radio cristalino de los iones positivos, y 0.100 nm al de los negativos para dar cuenta del hecho de que la molécula de agua no es un dipolo puntual. Esta diferencia se explica porque el centro de la carga en la molécula de agua está más próximo a los iones positivos que a los negativos. La Figura 10.2b muestra que el acuerdo obtenido entre la predicción de la Ecuación (10.9) y los valores experimentales es muy bueno si se hacen estas correcciones en los radios iónicos.

La Figura 10.2 muestra un buen acuerdo entre las predicciones del modelo de Born y los valores calculados para  $\Delta G_{\text{solvatación}}^\circ$ . Sin embargo, debido a las incertidumbres en los valores numéricos de los radios iónicos y de las constantes dieléctricas del agua inmovilizada en la capa de solvatación de un ion, los valores obtenidos según los diferentes modelos difieren en torno a  $\pm 50 \text{ kJ mol}^{-1}$  para la entalpía de solvatación y la energía de Gibbs y  $\pm 10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  para la entropía de solvatación. Debido a que esta incertidumbre absoluta es grande comparada con la incertidumbre relativa de las funciones termodinámicas que emplean la convención descrita en las Ecuaciones (10.3) y (10.4), los químicos no usan, generalmente, los valores absolutos de  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$  y  $S^\circ$  para los iones solvatados en disoluciones acuosas.

### 10.3 Actividades y coeficientes de actividad para disoluciones de electrolitos

El modelo de disolución diluida ideal presentado en el Capítulo 9 para la actividad y el coeficiente de actividad de disoluciones reales no es válido para disoluciones de electrolitos. La razón es que las interacciones soluto-soluto están dominadas por las fuerzas electrostáticas de largo alcance presentes entre los iones de las disoluciones de electrolitos. Por ejemplo, la reacción que ocurre cuando se disuelve NaCl en agua es



En disoluciones diluidas, el NaCl está completamente disociado. Por tanto, las interacciones soluto-soluto son de naturaleza electrostática.

Pese a que los conceptos de actividad y coeficientes de actividad introducidos en el Capítulo 9 son aplicables a electrolitos, deben formularse de forma diferente para electrolitos, para incluir las interacciones de Coulomb entre los iones. A continuación discutimos un modelo para las disoluciones de electrolitos que se establece en términos de los potenciales químicos, actividades y coeficientes de actividad de las especies iónicas individuales. Sin embargo, solamente se pueden determinar las actividades y coeficientes de actividad (definidos más adelante) a través de experimentos.

Consideremos la energía de Gibbs de la disolución, que se puede escribir como

$$G = n_{\text{disolv}} \mu_{\text{disolv}} + n_{\text{soluto}} \mu_{\text{soluto}} \quad (10.12)$$

Para un electrolito en general  $A_{v_+} B_{v_-}$  que se disocia completamente se puede también escribir una expresión equivalente de  $G$ :

$$G = n_{\text{disolv}} \mu_{\text{disolv}} + n_+ \mu_+ + n_- \mu_- = n_{\text{disolv}} \mu_{\text{disolv}} + n_{\text{soluto}} (v_+ \mu_+ + v_- \mu_-) \quad (10.13)$$

donde  $v_+$  y  $v_-$  son los coeficientes estequiométricos de los cationes y aniones, respectivamente, producidos en la disociación del electrolito. En notación simplificada, un electrolito se denomina electrolito 1-1 si  $v_+ = 1$  y  $v_- = 1$ . Del mismo modo, para un electrolito 2-3,  $v_+ = 2$  y  $v_- = 3$ . Como las Ecuaciones (10.12) y (10.13) describen la misma disolución, son equivalentes. Por tanto,

$$\mu_{\text{soluto}} = v_+ \mu_+ + v_- \mu_- \quad (10.14)$$

Pese a que esta ecuación es formalmente correcta para un electrolito fuerte, no se pueden tener disoluciones de cationes o aniones exclusivamente, porque toda disolución es eléctricamente neutra. Por tanto es útil definir un **potencial químico iónico** medio  $\mu_{\pm}$  para el soluto

$$\mu_{\pm} = \frac{\mu_{\text{soluto}}}{v} = \frac{v_+ \mu_+ + v_- \mu_-}{v} \quad (10.15)$$

donde  $v = v_+ + v_-$ . La razón de hacerlo así es que  $\mu_{\pm}$  se puede determinar experimentalmente, mientras que  $\mu_+$  y  $\mu_-$  no.

La siguiente tarea es relacionar los potenciales químicos del soluto y de los iones individuales con las actividades de esas especies. Para los iones individuales

$$\mu_+ = \mu_+^\circ + RT \ln a_+ \quad \text{y} \quad \mu_- = \mu_-^\circ + RT \ln a_- \quad (10.16)$$

donde los potenciales químicos estándar de los iones,  $\mu_+^\circ$  y  $\mu_-^\circ$ , están basados en el estado estándar de la ley de Henry. Sustituyendo la Ecuación (10.16) en (10.15), se obtiene una ecuación para el potencial químico iónico medio que tiene una estructura similar a las expresiones que dedujimos para la disolución diluida ideal:

$$\mu_\pm = \mu_\pm^\circ + RT \ln a_\pm \quad (10.17)$$

La **actividad iónica media**  $a_\pm$  está relacionada con las actividades de los iones individuales por

$$a_\pm^v = a_+^{v_+} a_-^{v_-} \quad \text{o} \quad a_\pm = (a_+^{v_+} a_-^{v_-})^{1/v} \quad (10.18)$$

#### PROBLEMA EJEMPLO 10.1

Escriba las actividades iónicas medias de NaCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en términos de las actividades iónicas de los aniones y cationes individuales. Suponga disociación completa.

**Solución**

$$\begin{aligned} a_{\text{NaCl}}^2 &= a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-} & \text{o} & \quad a_{\text{NaCl}} = \sqrt{a_{\text{Na}^+} a_{\text{Cl}^-}} \\ a_{\text{K}_2\text{SO}_4}^3 &= a_{\text{K}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} & \text{o} & \quad a_{\text{K}_2\text{SO}_4} = (a_{\text{K}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}})^{1/3} \\ a_{\text{H}_3\text{PO}_4}^4 &= a_{\text{H}^+}^3 a_{\text{PO}_4^{3-}} & \text{o} & \quad a_{\text{H}_3\text{PO}_4} = (a_{\text{H}^+}^3 a_{\text{PO}_4^{3-}})^{1/4} \end{aligned}$$

Si las actividades iónicas se refieren a la unidad de concentración molalidad, entonces

$$a_+ = \frac{m_+}{m^\circ} \gamma_+ \quad \text{y} \quad a_- = \frac{m_-}{m^\circ} \gamma_- \quad (10.19)$$

donde  $m_+ = v_+ m$  y  $m_- = v_- m$ . Debido a que la actividad no tiene unidades, la molalidad debe referirse a una concentración de estado estándar de forma que  $m^\circ = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ . Como en el Capítulo 9, se define un estado estándar hipotético basado en la molalidad. En este estado estándar, la ley de Henry, que es válida en el límite  $m \rightarrow 0$ , se obedece hasta una concentración de  $m = 1$  molal. La sustitución de la Ecuación (10.19) en la Ecuación (10.18) da

$$a_\pm^v = \left( \frac{m_+}{m^\circ} \right)^{v_+} \left( \frac{m_-}{m^\circ} \right)^{v_-} \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \quad (10.20)$$

Para simplificar esta Ecuación, definimos la **molalidad iónica media**  $m_\pm$  y el **coeficiente de actividad iónico medio**  $\gamma_\pm$  como

$$\begin{aligned} m_\pm^v &= m_+^{v_+} m_-^{v_-} & (10.21) \\ m_\pm &= (v_+^{v_+} v_-^{v_-})^{1/v} m & \text{y} \\ \gamma_\pm^v &= \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-} \\ \gamma_\pm &= (\gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-})^{1/v} \end{aligned}$$

Con esas definiciones, la actividad iónica media está relacionada con el coeficiente de actividad iónico medio y la molalidad iónica media como sigue:

$$a_\pm^v = \left( \frac{m_\pm}{m^\circ} \right)^v \gamma_\pm^v \quad \text{o} \quad a_\pm = \left( \frac{m_\pm}{m^\circ} \right) \gamma_\pm \quad (10.22)$$

Las Ecuaciones (10.19) a (10.22) relacionan las actividades, coeficientes de actividad y molalidades de las especies iónicas individuales con las cantidades iónicas medias y propiedades mensurables del sistema tales como la molalidad y la actividad del soluto. Con

esas definiciones, la Ecuación (10.17) define el potencial químico del soluto electrolito en términos de su actividad:

$$\mu_{\text{soluto}} = \mu_{\text{soluto}}^{\circ} + RT \ln a_{\pm}^{\nu} \quad (10.23)$$

Las Ecuaciones (10.20) y (10.21) se pueden usar para expresar el potencial químico del soluto en términos de cantidades accesibles y fácilmente mensurables:

$$\mu_{\text{soluto}} = \mu_{\pm} = \left[ \mu_{\pm}^{\circ} + RT \ln(v_{+}^{\nu_{+}} v_{-}^{\nu_{-}}) \right] + \nu RT \ln \left( \frac{m}{m^{\circ}} \right) + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (10.24)$$

El primer término entre corchetes se define como estado estándar “normal”, que usualmente se toma como el estado estándar de la ley de Henry. El segundo término se obtiene de la fórmula química del soluto. Esos dos términos se pueden combinar para crear un nuevo estado estándar  $\mu_{\pm}^{\circ}$  definido por el término entre corchetes de la Ecuación (10.24):

$$\mu_{\text{soluto}} = \mu_{\pm} = \mu_{\pm}^{\circ} + \nu RT \ln \left( \frac{m}{m^{\circ}} \right) + \nu RT \ln \gamma_{\pm} \quad (10.25)$$

Los dos primeros términos de la Ecuación (10.25) corresponden a la disolución iónica “ideal”, que está asociada con  $\gamma_{\pm} = 1$ .

El último término de la Ecuación (10.25), que es el más importante en esta discusión, contiene las desviaciones del comportamiento ideal. El coeficiente de actividad medio  $\gamma_{\pm}$  se puede obtener experimentalmente. Por ejemplo, el coeficiente de actividad del disolvente se puede determinar midiendo la elevación del punto de ebullición, disminución del punto de congelación o la disminución de la presión de vapor sobre la disolución. La actividad del soluto se obtiene a partir de la del disolvente usando la ecuación de Gibbs–Duhem. Como se muestra en la Sección 11.8,  $\gamma_{\pm}$  se puede determinar, también, a partir de medidas en células electroquímicas. Además, un modelo teórico muy útil permite calcular  $\gamma_{\pm}$  para disoluciones diluidas de electrolitos. Este modelo se discute en la siguiente Sección.

## 10.4 Cálculo de $\gamma_{\pm}$ mediante la teoría de Debye–Hückel

No hay modelo que explique adecuadamente las desviaciones de la idealidad para las disoluciones de solutos neutros discutidas en la Secciones 9.1 a 9.4. El motivo es que las desviaciones derivan de las interacciones A–A, B–B y A–B que son específicas de los componentes A y B. Esto excluye un modelo general que valga para cualquier A y B. Sin embargo, la situación para las disoluciones de electrolitos es diferente.

Las desviaciones del comportamiento de la disolución ideal ocurren a concentraciones mucho más bajas para los electrolitos que para los no electrolitos, porque la interacción dominante entre los iones en un electrolito es una interacción electrostática de largo alcance, por encima de interacciones de corto alcance de van der Waals o químicas. Debido a su largo alcance, la interacción de Coulomb entre los iones no se puede despreciar incluso en disoluciones diluidas de electrolitos. La interacción de Coulomb sí permite que se formule un modelo de disoluciones de electrolitos por la siguiente razón: la interacción atractiva o repulsiva entre dos iones depende sólo de su carga y separación, y no de su identidad química. Por tanto, las interacciones soluto–soluto pueden modelarse conociendo sólo las cargas de los iones y el modelo es independiente de la identidad del soluto.

Las medidas de los coeficientes de actividad de las disoluciones de electrolitos muestran que  $\gamma_{\pm} < 1$  para disoluciones diluidas en el límite  $m \rightarrow 0$ . Como  $\gamma_{\pm} < 1$ , el potencial químico del soluto en una disolución diluida es más bajo que en una disolución de solutos sin carga. ¿Por qué ocurre esto? La disminución de  $\mu_{\text{soluto}}$  es debida a que la interacción electrostática neta entre los iones que rodean a un ion central arbitrario es atractiva en lugar de repulsiva. El modelo que describe la disminución de la energía de las disoluciones de electrolitos se debe a Peter Debye y Erich Hückel. En lugar de deducir sus resultados, describamos a continuación los elementos esenciales de su modelo.

Los iones de soluto en el disolvente dan lugar a un potencial electrostático espacialmente dependiente,  $\phi$ , que se puede calcular si se conoce la distribución espacial de los iones. En disoluciones diluidas de electrolitos, la energía experimentada por un ion de carga  $\pm ze$  aumenta o disminuye si el potencial  $\phi$  que pudiera conectarse súbitamente es pequeño comparado con la energía térmica. Esta condición se puede expresar en la forma

$$|\pm ze\phi| \ll kT \quad (10.26)$$

En la Ecuación (10.26),  $e$  es la carga sobre un protón y  $k$  es la constante de Boltzmann. En este límite se pueden calcular la dependencia de  $\phi$  con las coordenadas radiales y la distribución espacial de los iones en torno a un ion central. Mientras que el potencial en torno a un ion aislado en un medio dieléctrico, está descrito por

$$\phi_{\text{ion aislado}}(r) = \frac{\pm ze}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad (10.27)$$

el potencial en la disolución diluida de electrolito tiene la forma

$$\phi_{\text{disolución}}(r) = \frac{\pm ze}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \exp(-\kappa r) \quad (10.28)$$

En las Ecuaciones (10.27) y (10.28),  $\epsilon_0$  y  $\epsilon_r$  son la permitividad del vacío y la permitividad relativa (constante dieléctrica) del medio dieléctrico o disolvente, respectivamente.

La teoría de Debye-Hückel muestra que  $\kappa$  está relacionada con las cargas individuales de los iones y la molalidad del soluto  $m$  según

$$\kappa^2 = e^2 N_A m \left( \frac{v_+ z_+^2 + v_- z_-^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \right) \quad (10.29)$$

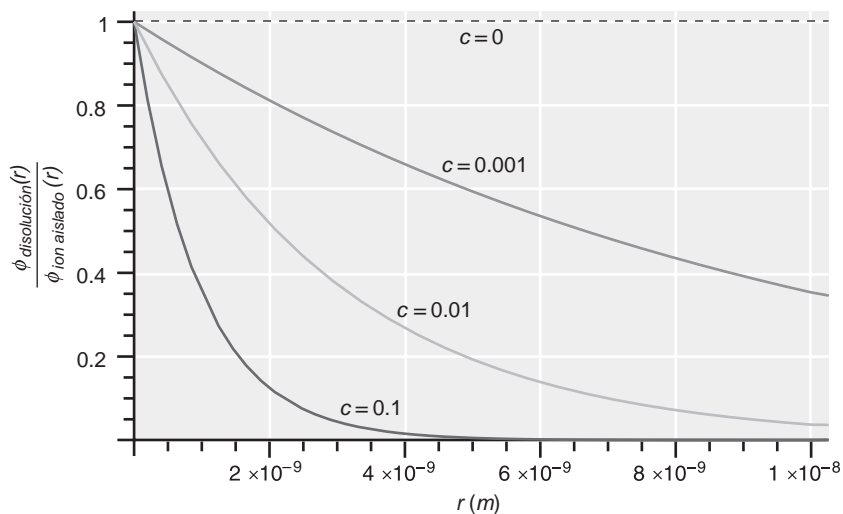
A partir de esta fórmula, puede verse que el apantallamiento llega a ser más efectivo conforme la concentración de las especies iónicas crece. El apantallamiento es, también, más efectivo para iones con carga múltiple y para valores grandes de  $v_+$  y  $v_-$ .

En la Figura 10.3 se representa la ratio

$$\frac{\phi_{\text{disolución}}(r)}{\phi_{\text{ion aislado}}(r)} = e^{-\kappa r}$$

para diferentes valores de  $m$  en una disolución acuosa de un electrolito 1-1. Nótese que el potencial cae mucho más rápidamente con la distancia radial  $r$ , en la disolución de electrolitos que en el medio dieléctrico uniforme. Nótese, también, que el potencial cae más rápi-

**FIGURA 10.3**  
Ratio de caída del potencial electrostático en una disolución de electrolitos respecto a un ion aislado en función de la distancia radial para tres diferentes molaridades de un electrolito 1-1 tal como NaCl.



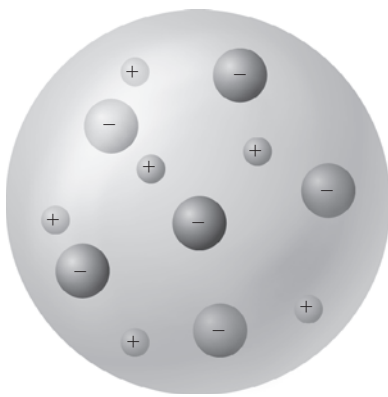


FIGURA 10.4

Descripción gráfica de la disposición de los iones en torno a un ion arbitrario en una disolución de electrolitos. Es más probable que el ion central esté rodeado por iones de carga opuesta. El círculo grande representa una esfera de radio  $r \sim 8/\kappa$ . En un punto fuera de esta esfera, la carga del ion central está, esencialmente apantallada en su totalidad.

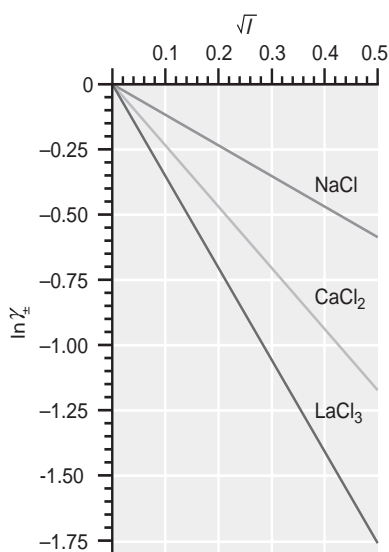


FIGURA 10.5

Se muestra el decrecimiento del coeficiente de actividad iónica media de Debye-Hückel con la raíz cuadrada de la fuerza iónica para electrolitos 1-1, 1-2 y 1-3, con la misma molalidad del soluto.

damente si aumenta la concentración del electrolito. El origen de este efecto es que en torno al ion central es más probable encontrar iones de signo contrario. Esos iones forman una nube difusa en torno al ion central, como muestra la Figura 10.4. Si se dibuja una superficie esférica centrada en el ion central, se puede calcular la carga neta de la superficie. Los cálculos muestran que la carga neta, del mismo signo que la carga central, cae rápidamente con la distancia y es próxima a cero para  $\kappa r \sim 8$ . Para valores grandes de  $\kappa r$ , el ion central está completamente apantallado por la nube difusa de iones, de modo que la carga neta es cero. Debido a la disminución de la energía que proviene de las interacciones electrostáticas por la nube de carga difusa,  $\gamma_{\pm} < 1$  en disoluciones diluidas de electrolitos. El efecto neto de la nube de iones difusa es apantallar al ion central del resto de la disolución y la cantidad  $1/\kappa$  se conoce como **longitud de apantallamiento de Debye-Hückel**. Los valores mayores de  $\kappa$  corresponden a nubes difusas más pequeñas, y a apantallamientos más efectivos.

Es conveniente combinar los términos dependientes de la concentración que contribuyen a la longitud de apantallamiento en la **fuerza iónica**  $I$ , definida por

$$I = \frac{m}{2} \sum_i (v_{i+} z_{i+}^2 + v_{i-} z_{i-}^2) = \frac{1}{2} \sum_i (m_{i+} z_{i+}^2 + m_{i-} z_{i-}^2) \quad (10.30)$$

## PROBLEMA EJEMPLO 10.2

Calcule  $I$  para (a) una disolución 0.050 molal de NaCl y (b) una disolución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de la misma molalidad.

Solución

$$\text{a. } I_{\text{NaCl}} = \frac{m}{2} (v_{+} z_{+}^2 + v_{-} z_{-}^2) = \frac{0.050 \text{ mol kg}^{-1}}{2} \times (1+1) = 0.050 \text{ mol kg}^{-1}$$

$$\text{b. } I_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = \frac{m}{2} (v_{+} z_{+}^2 + v_{-} z_{-}^2) = \frac{0.050 \text{ mol kg}^{-1}}{2} \times (2+4) = 0.15 \text{ mol kg}^{-1}$$

Usando la definición de fuerza iónica, la Ecuación (10.29) se puede escribir como

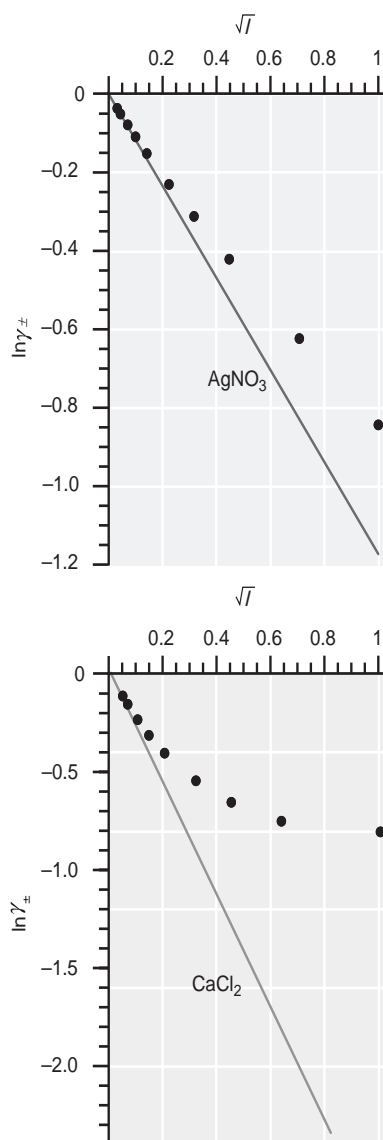
$$\kappa = \left( \sqrt{\frac{2e^2 N_A}{\epsilon_0 kT}} \right) \sqrt{\frac{I}{\epsilon_r}} = 2.91 \times 10^{10} \sqrt{\frac{I/\text{mol kg}^{-1}}{\epsilon_r}} \text{ m}^{-1} \text{ a } 298 \text{ K} \quad (10.31)$$

El primer término de esta ecuación depende de la temperatura y constantes fundamentales que son independientes del disolvente y soluto. El segundo término contiene la fuerza iónica de la disolución y la permitividad relativa, sin unidades, del disolvente. Para las unidades más convencionales de  $\text{mol L}^{-1}$ , y el agua, como disolvente tenemos  $\epsilon_r = 78.5$ ,  $\kappa = 3.29 \times 10^9 \sqrt{I} \text{ m}^{-1}$  a 298 K.

Calculando la distribución de carga de los iones en torno al ion central y el trabajo necesario para cargar esos iones con cargas  $z_{+}$  y  $z_{-}$  a partir de un estado inicial neutro, Debye y Hückel fueron capaces de obtener una expresión para la actividad iónica media dada por

$$\ln \gamma_{\pm} = -|z_{+} z_{-}| \frac{e^2 \kappa}{8\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT} \quad (10.32)$$

Esta ecuación se conoce como **ley límite de Debye-Hückel**. Se denomina ley límite porque la Ecuación (10.32) sólo se obedece para valores pequeños de la fuerza iónica. Nótese que debido al signo negativo de la Ecuación (10.32),  $\gamma_{\pm} < 1$ . Con la dependencia de  $\kappa$  con la concentración, mostrada en la Ecuación (10.31), el modelo predice que  $\ln \gamma_{\pm}$  decrece con la fuerza iónica según  $\sqrt{I}$ . Esta dependencia se muestra en la Figura 10.5. Pese a que las otras disoluciones tienen la misma concentración de soluto, tienen diferentes valores de  $z_{+}$  y  $z_{-}$ . Por esta razón, las tres líneas tienen diferente pendiente.



**FIGURA 10.6**  
Coeficientes de actividad determinados experimentalmente para  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$  en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica. Las líneas continuas son las predicciones de la teoría de Debye-Hückel.

**FIGURA 10.7**  
Valores experimentales del coeficiente de actividad iónico medio de  $\text{ZnBr}_2$  en función de la raíz cuadrada de la fuerza iónica. La línea continua es la predicción de la teoría de Debye-Hückel.

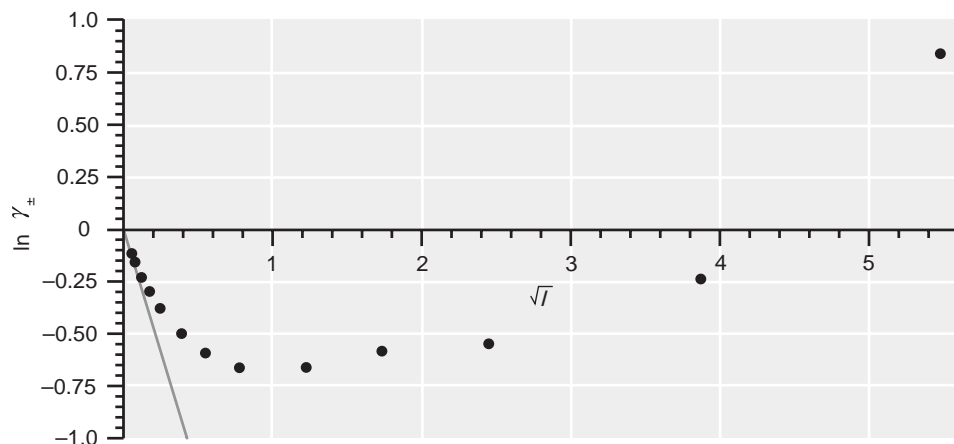
La Ecuación (10.32) se puede simplificar mediante una elección particular del disolvente y la temperatura. Para disoluciones acuosas a 298.15 K, el resultado es

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5092 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad \text{o} \quad \ln \gamma_{\pm} = -1.173 |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (10.33)$$

¿En qué medida coincide la ley límite de Debye-Hückel con los datos experimentales? La Figura 10.6 muestra una comparación del modelo con los datos de disoluciones acuosas de  $\text{AgNO}_3$  y  $\text{CaCl}_2$ . En cada caso, se representa  $\ln \gamma_{\pm}$  frente a  $\sqrt{I}$ . La ley límite de Debye-Hückel predice que los datos seguirán la línea indicada en cada figura. Los datos se desvían del comportamiento predicho por encima de  $\sqrt{I} = 0.1$  para  $\text{AgNO}_3$  ( $m = 0.01$ ), y por encima de  $\sqrt{I} = 0.006$  para  $\text{CaCl}_2$  ( $m = 0.002$ ). En el límite  $I \rightarrow 0$ , la ley límite se cumple. Sin embargo, las desviaciones son destacables a una concentración para la que un soluto neutro exhibiría un comportamiento ideal.

Las desviaciones continúan aumentando con el incremento de la fuerza iónica. La Figura 10.7 muestra los datos experimentales para  $\text{ZnBr}_2$  hasta  $\sqrt{I} = 5.5$ , para  $m = 10$ . Nótese que, pese a que la ley límite de Debye-Hückel se cumple cuando  $I \rightarrow 0$ ,  $\ln \gamma_{\pm}$  tiende a un mínimo y posteriormente comienza a crecer con el aumento de la fuerza iónica. En el valor más alto de fuerza iónica representado,  $\gamma_{\pm} = 2.32$  que es mayor que uno. Pese a que las desviaciones del comportamiento ideal son menos pronunciadas en la Figura 10.6, la tendencia es la misma para todos los solutos. El coeficiente de actividad iónico medio  $\gamma_{\pm}$  cae más lentamente con la fuerza iónica que la predicción de la ley límite de Debye-Hückel. El comportamiento mostrado en la Figura 10.7 es típico de la mayor parte de los electrolitos; tras pasar por un mínimo,  $\gamma_{\pm}$  aumenta con el aumento de la fuerza iónica, y para valores elevados de  $I$ ,  $\gamma_{\pm} > 1$ . En la Tabla 10.3 (véase Apéndice B, Tablas de datos) se relacionan los valores experimentales de  $\gamma_{\pm}$  para algunos solutos a diferentes concentraciones en disolución acuosa.

Hay varias razones para que los valores experimentales de  $\gamma_{\pm}$  difieran a fuerzas iónicas altas de los calculados a partir de la ley límite de Debye-Hückel. Principalmente implican las suposiciones hechas en el modelo. Se ha supuesto que los iones se pueden tratar como cargas puntuales con volumen nulo, mientras que los iones y sus capas de solvatación asociadas ocupan un volumen finito. Como resultado, hay un aumento de las interacciones repulsivas de los iones en un electrolito con respecto a las predichas por las cargas puntuales. Este aumento se hace más importante conforme la concentración crece. Las interacciones repulsivas aumentan la energía de la disolución y, por tanto, aumenta  $\gamma_{\pm}$ . El modelo de Debye-Hückel también supone que el disolvente se puede tratar como un medio dieléctrico sin estructura. Sin embargo, el ion está rodeado por una capa de solvatación primaria relativamente ordenada, así como por más moléculas de agua enlazadas más débilmente. La estructura a nivel atómico de la capa de solvatación no está adecuadamente representada mediante la fuerza dieléctrica del disolvente. Otro factor que no se ha tenido en cuenta es que conforme crece la concentración, aparecen pares de iones de forma que la concentración de las especies iónicas es menor que la que se calcula suponiendo la disociación completa.

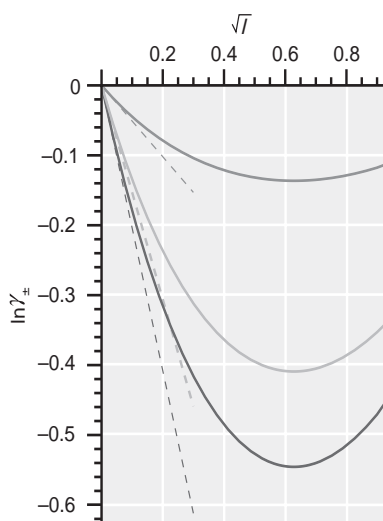


Adicionalmente, podemos considerar el hecho de que las moléculas de agua de la capa de solvatación han sido efectivamente apartadas del disolvente. Por ejemplo, en una disolución acuosa de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , hay aproximadamente nueve moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  fuertemente ligadas a cada molécula de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  disuelta. Por tanto, el número de moles de  $\text{H}_2\text{O}$  como disolvente en 1 L de una disolución molar de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se reduce de 55 para  $\text{H}_2\text{O}$  pura a 46 en la disolución. Consecuentemente, la molaridad real del soluto es mayor que la calculada suponiendo que toda el agua está en forma de disolvente. Debido a que la actividad crece linealmente con la molaridad real,  $\gamma_{\pm}$  aumenta conforme crece la concentración de soluto. Si no hubiera cambio de entalpía de solvatación con la concentración, todas las moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  dejarían de formar parte del disolvente a una concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  seis molar. Claramente, esta suposición no es razonable. Lo que realmente ocurre es que la solvatación es energéticamente menos favorable conforme aumenta la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Esto corresponde a los valores menos negativos de  $\ln \gamma_{\pm}$ , o equivalentemente un aumento de  $\gamma_{\pm}$ . Resumiendo, muchos factores que explican por qué la ley límite de Debye–Hückel es sólo válida para bajas concentraciones. Debido a la complejidad de estos diferentes factores, no hay una fórmula simple basada en la teoría que pueda reemplazar la ley límite de Debye–Hückel. Sin embargo, las principales tendencias exhibidas en las Figuras 10.6 y 10.7 se reproducen en teorías más sofisticadas de las disoluciones de electrolitos.

Como ninguno de los modelos usuales son válidos a altas concentraciones, los modelos empíricos que “mejoran” el modelo de Debye–Hückel prediciendo un incremento de  $\gamma_{\pm}$  para altas concentraciones, son de uso generalizado. Una modificación empírica de la ley límite de Debye–Hückel que tiene la forma

$$\log_{10} \gamma_{\pm} = -0.51 |z_+ z_-| \left[ \frac{\left(\frac{I}{m^\circ}\right)^{1/2}}{1 + \left(\frac{I}{m^\circ}\right)^{1/2}} - 0.20 \left(\frac{I}{m^\circ}\right) \right] \quad (10.34)$$

se conoce como **ecuación de Davies**. Como vemos en la Figura 10.8, esta ecuación para  $\gamma_{\pm}$  muestra el comportamiento límite correcto para valores bajos de  $I$ , y la tendencia a altos valores de  $I$  está en mejor acuerdo con los resultados experimentales mostrados en las Figuras 10.6 y 10.7.



**FIGURA 10.8**  
Comparación entre las predicciones de la ley límite de Debye–Hückel (líneas de trazos) y la ecuación de Davies (curvas sólidas) para electrolitos 1–1 (curva y línea superiores), 1–2 (curva y línea medias) y 1–3 (curva y línea inferiores).

## 10.5 Equilibrio químico en disoluciones de electrolitos

Como se discutió en la Sección 9.13, la constante de equilibrio en términos de actividades viene dada por la Ecuación (9.66):

$$K = \prod_i (a_i^{eq})^{v_i} \quad (10.35)$$

Es conveniente definir la actividad de una especie, relativa a su molaridad. En este caso,

$$a_i = \gamma_i \frac{c_i}{c^\circ} \quad (10.36)$$

donde  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad de la especie  $i$ . A continuación consideramos específicamente el equilibrio químico en disoluciones de electrolitos, ilustrando que se deben tomar en cuenta las actividades en lugar de las concentraciones para modelar con precisión las concentraciones de equilibrio. Limitamos nuestras consideraciones al rango de fuerzas iónicas para las que es válida la ley límite de Debye–Hückel. Como ejemplo, calculamos el grado de disociación de  $\text{MgF}_2$  en agua. La constante de equilibrio en términos de molaridades para sales iónicas, se suele designar mediante el símbolo  $K_{ps}$ , donde el subíndice se



T A B L A 10.4

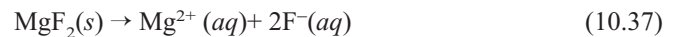
Constantes del producto de solubilidad (basadas en la molaridad) para sales seleccionadas

Sal	$K_{ps}$	Sal	$K_{ps}$
AgBr	$4.9 \times 10^{-13}$	CaSO <sub>4</sub>	$4.9 \times 10^{-6}$
AgCl	$1.8 \times 10^{-10}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5.6 \times 10^{-11}$
AgI	$8.5 \times 10^{-17}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$1.9 \times 10^{-13}$
Ba(OH) <sub>2</sub>	$5.0 \times 10^{-3}$	PbCl <sub>2</sub>	$1.6 \times 10^{-5}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-10}$	Pb SO <sub>4</sub>	$1.8 \times 10^{-8}$
CaCO <sub>3</sub>	$3.4 \times 10^{-9}$	ZnS	$1.6 \times 10^{-23}$

Fuente: Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed., CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.

refiere al producto de solubilidad. La constante de equilibrio  $K_{ps}$  no tiene unidades y vale de  $6.4 \times 10^{-9}$  para la reacción mostrada en la Ecuación (10.37). Los valores de  $K_{ps}$  se tabulan, generalmente, para concentraciones reducidas en unidades de molaridad ( $c/c^\circ$ ) más que molalidad ( $m/m^\circ$ ), y los valores para un conjunto de sustancias seleccionadas se dan en la Tabla 10.4. Para disoluciones altamente diluidas, los valores numéricos de la concentración son los mismos en ambas escalas.

A continuación consideramos la disociación de MgF<sub>2</sub> en una disolución acuosa:



Debido a que la actividad de un sólido puro puede hacerse igual a uno,

$$K_{ps} = a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{F}^-}^2 = \left( \frac{c_{\text{Mg}^{2+}}}{c^\circ} \right) \left( \frac{c_{\text{F}^-}}{c^\circ} \right)^2 \gamma_{\pm}^3 = 6.4 \times 10^{-9} \quad (10.38)$$

de la estequiometría de la ecuación global, sabemos que  $c_{\text{F}^-} = 2c_{\text{Mg}^{2+}}$ , pero la Ecuación (10.38) todavía contiene dos incógnitas,  $\gamma_{\pm}$  y  $c_{\text{F}^-}$ , que resolveremos iterativamente.

Inicialmente suponemos que  $\gamma_{\pm} = 1$  y resolvemos la Ecuación (10.38) para  $c_{\text{F}^-}$ , obteniendo  $c_{\text{Mg}^{2+}} = 1.17 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . A continuación calculamos la fuerza iónica como

$$I = \frac{1}{2}(z_+^2 m_+ + z_-^2 m_-) = \frac{1}{2}(4 \times 1.17 \times 10^{-3} + 2.34 \times 10^{-3}) = 3.51 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1} \quad (10.39)$$

y recalculamos  $\gamma_{\pm}$  a partir de la ley límite de Debye–Hückel con la Ecuación (10.29), dando  $\gamma_{\pm} = 0.870$ . Sustituyendo este valor mejorado de  $\gamma_{\pm}$  en la Ecuación (10.38), obtenemos  $c_{\text{Mg}^{2+}} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Una segunda iteración da  $\gamma_{\pm} = 0.862$  y  $c_{\text{Mg}^{2+}} = 1.36 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , y una tercera iteración da  $\gamma_{\pm} = 0.861$  y  $c_{\text{Mg}^{2+}} = 1.36 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . Este resultado es ya suficientemente preciso. Estos resultados muestran que suponer que  $\gamma_{\pm} = 1$  da lugar a un error inaceptable de 14% en  $c_{\text{Mg}^{2+}}$ .

Otro efecto de la fuerza iónica sobre la solubilidad se describe en términos de *salar* y *desalar*. El comportamiento mostrado en la Figura 10.7, en que el coeficiente de actividad decrece primero y después aumenta con la concentración, afecta a la solubilidad de una sal del siguiente modo. Para una sal como MgF<sub>2</sub>, el producto  $[\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 \gamma_{\pm}^3 = K$  es constante cuando la concentración varía a  $T$  constante, debido a que la constante de equilibrio termodinámico,  $K$ , sólo depende de  $T$ . Por tanto, las concentraciones  $[\text{Mg}^{2+}]$  y  $[\text{F}^-]$  cambian en sentido opuesto a  $\gamma_{\pm}$ . A pequeños valores de la fuerza iónica,  $\gamma_{\pm} < 1$ , y la solubilidad aumenta conforme  $\gamma_{\pm}$  decrece con la concentración, hasta que se alcanza el mínimo en una representación de  $\gamma_{\pm}$  frente a  $I$ . Este efecto es conocido como **salar**. Para valores elevados de la fuerza iónica,  $\gamma_{\pm} > 1$  y la solubilidad es menor que a valores bajos de  $I$ . Este efecto se conoce como **desalar**. Salar y desalar se encuentran frecuentemente en los estudios de solubilidad de proteínas en disoluciones acuosas de electrolitos.

## Vocabulario

actividad iónica media	electrolito	longitud de apantallamiento de Debye–Hückel
capa de solvatación	energías de formación convencional de Gibbs	fuerza iónica
coeficiente de actividad iónico medio	entalpía de formación convencional	molalidad iónica media
desalar	entropía de formación convencional	potencial químico iónico medio
ecuación de Davies	ley límite de Debye–Hückel	salar

## Cuestiones sobre conceptos

**C10.1** Los valores tabulados de las entropías estándar de algunas especies iónicas acuosas son negativas. ¿Por qué es consistente este enunciado con la tercera ley de la Termodinámica?

**C10.2** ¿Por qué la constante dieléctrica del agua es menor en la capa de solvatación en torno a los iones que en el seno de la disolución?

**C10.3** ¿Por qué es posible formular una teoría general del coeficiente de actividad de electrolitos en disolución, pero no de disoluciones de no electrolitos?

**C10.4** ¿Por qué los coeficientes de actividad calculados usando la ley límite de Debye–Hückel siempre son menores que uno?

**C10.5** ¿Por qué un incremento de la fuerza iónica en el rango en el que es válida la ley de Debye–Hückel, da lugar a un aumento de la solubilidad de una sal débilmente soluble?

**C10.6** Discuta cómo cambia la longitud de apantallamiento de Debye–Hückel con el aumento de (a) temperatura, (b)

constante dieléctrica y (c) fuerza iónica de una disolución de electrolito.

**C10.7** ¿Cuál es el orden correcto de los siguientes electrolitos inertes en cuanto a su capacidad de aumentar el grado de disociación del ácido acético?

a. NaCl 0.001*m*

b. KBr 0.001*m*

c. CuCl<sub>2</sub> 0.10*m*

**C10.8** ¿Por qué no es apropiado el uso de los radios iónicos de las estructuras cristalinas para calcular  $\Delta G_{\text{solvatación}}^{\circ}$  de iones, usando el modelo de Born?

**C10.9** ¿Por qué no es posible medir el coeficiente de actividad de Na<sup>+</sup>(aq)?

**C10.10** ¿Qué podemos concluir sobre la interacción entre iones en una disolución de electrolitos si el coeficiente de actividad iónico medio es mayor que la unidad?

## Problemas

**P10.1** Calcule  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  y  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  para la reacción  $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{KCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{KNO}_3(\text{aq})$ .

**P10.2** Calcule  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  y  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ}$  para la reacción  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2 \text{KCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaCl}_2(\text{s}) + 2 \text{KNO}_3(\text{aq})$ .

**P10.3** Calcule  $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ}$  para la reacción  $\text{AgNO}_3(\text{aq}) + \text{KCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s}) + \text{KNO}_3(\text{aq})$ .

**P10.4** Calcule  $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ}$  para la reacción  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{aq}) + 2 \text{KCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{BaCl}_2(\text{s}) + 2 \text{KNO}_3(\text{aq})$ .

**P10.5** Calcule  $\Delta G_{\text{solvatación}}^{\circ}$  en disolución acuosa para Cl<sup>-</sup>(aq) usando el modelo de Born. El radio del ión de Cl<sup>-</sup> es  $1.81 \times 10^{-10}$  m.

**P10.6** Calcular el valor de  $m_{\pm}$  en disoluciones  $5.0 \times 10^{-4}$  molal de (a) KCl, (b) Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y (c) ZnSO<sub>4</sub>. Suponga completa la disociación.

**P10.7** Expresar  $\mu_{\pm}$  en términos de  $\mu_{+}$  y  $\mu_{-}$  para (a) NaCl, (b) MgBr<sub>2</sub>, (c) Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y (d) Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Suponga completa la disociación.

**P10.8** Expresar  $a_{\pm}$  en términos de  $a_{+}$  y  $a_{-}$  para (a) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (b) CaCl<sub>2</sub>, (c) Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y (d) K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>. Suponga completa la disociación.

**P10.9** Expresar  $\gamma_{\pm}$  en términos de  $\gamma_{+}$  y  $\gamma_{-}$  para (a) SrSO<sub>4</sub>, (b) MgBr<sub>2</sub>, (c) K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y (d) Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Suponga completa la disociación.

**P10.10** Calcule la fuerza iónica en una disolución que es 0.0050*m* en K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.0010*m* en Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y 0.0025*m* en MgCl<sub>2</sub>.

**P10.11** Calcule la actividad iónica media de una disolución 0.0150*m* K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> si el coeficiente de actividad medio es 0.465.

**P10.12** Calcule la molalidad iónica media de una disolución de Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.150*m* para la que el coeficiente de actividad iónico medio es 0.165.

**P10.13** En la teoría de Debye–Hückel, la contracarga en una capa esférica de radio  $r$  y espesor  $dr$  en torno al ion central de carga  $+q$  está dada por  $-q\kappa^2 r e^{-\kappa r} dr$ . Calcule el

valor más probable de  $r$ ,  $r_{mp}$ , de esta expresión. Evalúe  $r_{mp}$  para una disolución  $0.050m$  de NaCl a 298 K.

**P10.14** Calcule la longitud de apantallamiento de Debye-Hückel  $1/\kappa$  a 298 K en una disolución  $0.00100m$  de NaCl.

**P10.15** Calcule la probabilidad de encontrar un ion a una distancia del ion central mayor que  $1/\kappa$ .

**P10.16** Usando la ley límite de Debye-Hückel, calcule el valor de  $\gamma_{\pm}$  en disoluciones  $5.0 \times 10^{-3}m$  de (a) KCl, (b)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  y (c)  $\text{ZnSO}_4$ . Suponga completa la disociación.

**P10.17** Calcule  $I$ ,  $\gamma_{\pm}$  y  $a_{\pm}$  para una disolución  $0.0250m$  de  $\text{AlCl}_3$  a 298 K. Suponga completa la disociación.

**P10.18** Calcule  $I$ ,  $\gamma_{\pm}$  y  $a_{\pm}$  para una disolución  $0.0250m$  de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a 298 K. Suponer completa la disociación. ¿Qué confianza tenemos en que los resultados estén de acuerdo con los experimentales?

**P10.19** Calcule  $I$ ,  $\gamma_{\pm}$  y  $a_{\pm}$  para una disolución  $0.0325m$  de  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  a 298 K.

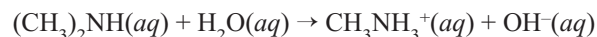
**P10.20** Calcule la solubilidad de  $\text{BaSO}_4$  ( $K_{ps} = 1.08 \times 10^{-10}$ ) (a) en  $\text{H}_2\text{O}$  pura y (b) en una disolución acuosa con  $I = 0.0010 \text{ mol kg}^{-1}$ .

**P10.21** El ácido dicloroacético tiene una constante de disociación de  $K_a = 3.32 \times 10^{-2}$ . Calcule el grado de disociación para una disolución  $0.125m$  de este ácido (a) usando la ley límite de Debye-Hückel y (b) suponiendo que el coeficiente de actividad iónico medio es la unidad.

**P10.22** El ácido dicloroacético tiene una constante de disociación de  $K_a = 1.38 \times 10^{-3}$ . (a) Calcule el grado de disociación de una disolución  $0.0825m$  de este ácido usando la ley límite de Debye-Hückel. (b) Calcule el grado de disociación de una disolución  $0.0825m$  de este ácido que

es también  $0.022m$  en KCl usando la ley límite de Debye-Hückel.

**P10.23** La constante de equilibrio para la hidrólisis de dimetilamina,



es  $5.12 \rightarrow 10^{-4}$ . Calcule la extensión de la hidrólisis para (a) una disolución  $0.125m$  de  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$  en agua y (b) una disolución que es también  $0.045m$  en  $\text{NaNO}_3$ .

**P10.24** A partir de los datos de la Tabla 10.3 (véase Apéndice B, Tablas de Datos), calcule la actividad del electrolito en disoluciones  $0.100m$  de

a. KCl                      b.  $\text{H}_2\text{SO}_4$                       c.  $\text{MgCl}_2$

**P10.25** Calcule la molalidad iónica media,  $m_{\pm}$ , en disoluciones  $0.0500m$  de (a)  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , (b) NaOH, (c)  $\text{MgSO}_4$  y (d)  $\text{AlCl}_3$ .

**P10.26** Calcule la fuerza iónica de cada una de las disoluciones del Problema P10.25.

**P10.27** A  $25^\circ\text{C}$ , la constante de equilibrio para la disociación del ácido acético,  $K_a$ , es  $1.75 \times 10^{-5}$ . Usando la ley límite de Debye-Hückel, calcule el grado de disociación en disoluciones  $0.100m$  y  $1.00m$ . Compare estos valores con los que obtendríamos si se ignoraran las interacciones iónicas.

**P10.28** Estime el grado de disociación de una disolución  $0.100m$  de ácido acético ( $K_a = 1.75 \times 10^{-5}$ ) que es también  $0.500m$  en los electrolitos fuertes dados en los incisos (a)–(c). Use las tablas de datos para obtener  $\gamma_{\pm}$ , cuando la concentración de electrolito es demasiado elevada para usar la ley límite de Debye-Hückel.

a.  $\text{Ca}(\text{Cl})_2$                       b. KCl                      c.  $\text{MgSO}_4$



## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 11.1 Efecto de un potencial eléctrico sobre el potencial químico de especies cargadas
- 11.2 Convenciones y estados estándar en Electroquímica
- 11.3 Medida del potencial de células reversibles
- 11.4 Reacciones químicas en células electroquímicas y ecuación de Nernst
- 11.5 Combinación de potenciales de electrodo estándar para la determinación del potencial de célula
- 11.6 Obtención de energías de reacción de Gibbs y entropías de reacción a partir de potenciales de célula
- 11.7 Relación entre la fem de célula y la constante de equilibrio
- 11.8 Determinación de  $E^\circ$  y de los coeficientes de actividad usando una célula electroquímica
- 11.9 Nomenclatura de las células y tipos de células electroquímicas
- 11.10 La serie electroquímica
- 11.11 Termodinámica de baterías y células de combustible
- 11.12 Electroquímica de las baterías comúnmente usadas
- 11.13 Células de combustible
- 11.14 (Suplemento) Electroquímica a escala atómica
- 11.15 (Suplemento) Uso de la electroquímica para mecanizar a nanoescala
- 11.16 (Suplemento) Potenciales de semicélula absolutos

# Células electroquímicas, de combustible y baterías

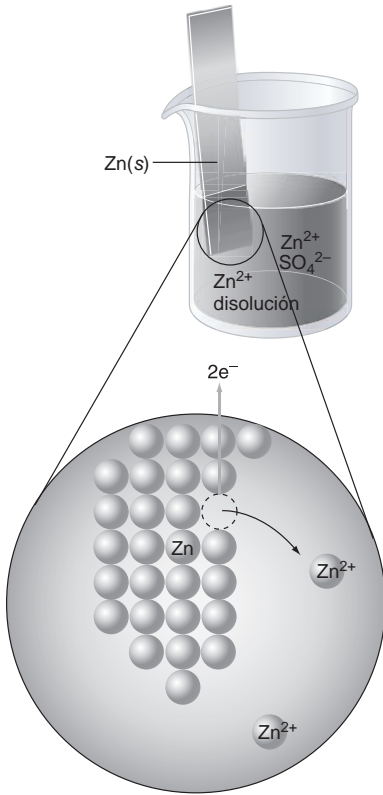
Si se sumerge un electrodo de metal en una disolución acuosa conteniendo un catión metálico, se establece un equilibrio. Este equilibrio da lugar a la formación de una carga negativa en el electrodo. Esta configuración de electrodo y disolución se denomina semicelda. Se pueden combinar dos semiceldas para formar una célula electroquímica. La condición de equilibrio en una célula electroquímica es que el potencial electroquímico, en lugar del potencial químico, de una especie es el mismo en todas las partes de la celda. Se puede cambiar el potencial electroquímico mediante la aplicación de un potencial eléctrico externo a la célula. Esto permite que se invierta la dirección del cambio espontáneo en la celda de reacción. Las células electroquímicas se pueden usar para determinar la constante de equilibrio en la célula de reacción y para determinar el coeficiente de actividad medio de un soluto. Las células electroquímicas se pueden usar para proporcionar potencia, en cuyo caso se denominan baterías. Las células electroquímicas en las que los reactantes se pueden suministrar continuamente, se denominan células de combustible. ■

## 11.1 Efecto de un potencial eléctrico sobre el potencial químico de especies cargadas

Si un electrodo de Zn se sumerge parcialmente en una disolución acuosa de  $\text{ZnSO}_4$ , se crea una ligera carga eléctrica negativa sobre el electrodo de Zn, y una carga positiva de igual tamaño en la disolución que lo rodea. Como resultado de esta carga, hay una diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo y la disolución, como se describe en la Figura 11.1. La separación de carga en el sistema deriva del equilibrio de disociación



Mientras que los iones  $\text{Zn}^{2+}$  van hacia la disolución, los electrones permanecen en el electrodo de Zn. La posición de equilibrio de esta reacción está desplazada hacia el  $\text{Zn}(s)$ . En el equilibrio, menos de  $10^{-14}$  moles de  $\text{Zn}(s)$  se disuelven en un electrodo de dimensiones similares a un bolígrafo en un vaso de agua. Sin embargo, esta minúscula cantidad de transferencia de carga entre el electrodo y la disolución es suficiente para crear una diferencia de potencial eléctrico de aproximadamente 1 V entre el electrodo de Zn y la disolución de electrolitos. Debido a que el valor de la constante de equilibrio depende de la identidad de su electrodo metálico, la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo y



**FIGURA 11.1**  
 Cuando un electrodo de Zn se sumerge en agua, una pequeña cantidad de Zn pasa a la disolución como  $Zn^{2+}(aq)$ , dejando dos electrones, sobre el electrodo de Zn por cada ion formado. Pese a que la carga creada sobre el electrodo y en la disolución es muy pequeña, da lugar a una diferencia de potencial eléctrico entre la disolución y el electrodo, del orden de 1 V.

la disolución también depende del metal. Es importante comprobar que este potencial eléctrico afecta a la energía de todas las partículas cargadas de la disolución.

El potencial químico de un átomo o molécula **neutros** no se ve afectado si se aplica un pequeño potencial eléctrico al entorno que contiene las especies. Sin embargo, éste no es el caso para especies **cargadas**, tales como un ion  $Na^+$  en una disolución de electrolitos. Se puede calcular el trabajo necesario para transferir  $dn$  moles de carga, reversiblemente, desde una fase uniforme químicamente con un potencial eléctrico  $\phi_1$  a una segunda fase, por lo demás idéntica fase con un potencial eléctrico  $\phi_2$ . Según la electrostática, el trabajo es igual al producto de la carga por la diferencia del potencial eléctrico, entre las dos posiciones:

$$dw_{rev} = (\phi_2 - \phi_1)dQ \quad (11.2)$$

En esta Ecuación,  $dQ = -zFdn$  es la carga transferida a través del potencial,  $z$  es la carga en unidades de carga de electrones ( $+1, -1, +2, -2, \dots$ ), y la **constante de Faraday**  $F$  es la magnitud absoluta de la carga asociada a 1 mol de una especie de carga simple. La constante de Faraday tiene el valor numérico de  $F = 96485$  Culombios  $mol^{-1}$  ( $C mol^{-1}$ ).

Debido a que el trabajo que se efectúa en este proceso reversible, es un trabajo de no expansión,  $dw_{rev} = dG$ , que es la diferencia del **potencial electroquímico**,  $\tilde{\mu}$ , de una partícula cargada en las dos fases:

$$dG = \tilde{\mu}_2 dn - \tilde{\mu}_1 dn \quad (11.3)$$

El potencial electroquímico es una generalización del potencial químico para incluir el efecto de un potencial eléctrico sobre una partícula cargada. Es la suma del potencial químico normal,  $\mu$ , y un término que resulta del valor no nulo del potencial eléctrico:

$$\tilde{\mu} = \mu + z\phi F \quad (11.4)$$

Nótese que con esta definición  $\tilde{\mu} \rightarrow \mu$  si  $\phi \rightarrow 0$ .

Combinando las Ecuaciones (11.2) y (11.4) obtenemos

$$\tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_1 = +z(\phi_2 - \phi_1)F \quad \text{o} \quad \tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_1 + z(\phi_2 - \phi_1)F \quad (11.5)$$

Como sólo se puede medir la diferencia del potencial eléctrico entre dos puntos, se puede hacer  $\phi_1 = 0$  en la Ecuación (11.5) para obtener el resultado

$$\tilde{\mu}_2 = \tilde{\mu}_1 + z\phi_2 F \quad (11.6)$$

Este resultado muestra que las partículas cargadas en dos fases, por otro lado idénticas, tienen diferentes valores del potencial electroquímico si las fases están a diferentes potenciales eléctricos. Debido a que las partículas fluyen en la dirección que hace disminuir sus potenciales electroquímicos, el flujo de las partículas cargadas negativamente en una fase conductora se dirige hacia la región de potencial eléctrico más positivo. Para las partículas cargadas positivamente ocurre lo contrario.

La Ecuación (11.6) es la base para comprender todas las reacciones electroquímicas. En un entorno electroquímico, la condición de equilibrio es

$$\Delta G_{reacción} = \sum_i \nu_i \tilde{\mu}_i = 0, \text{ en lugar de } \Delta G_{reacción} = \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (11.7)$$

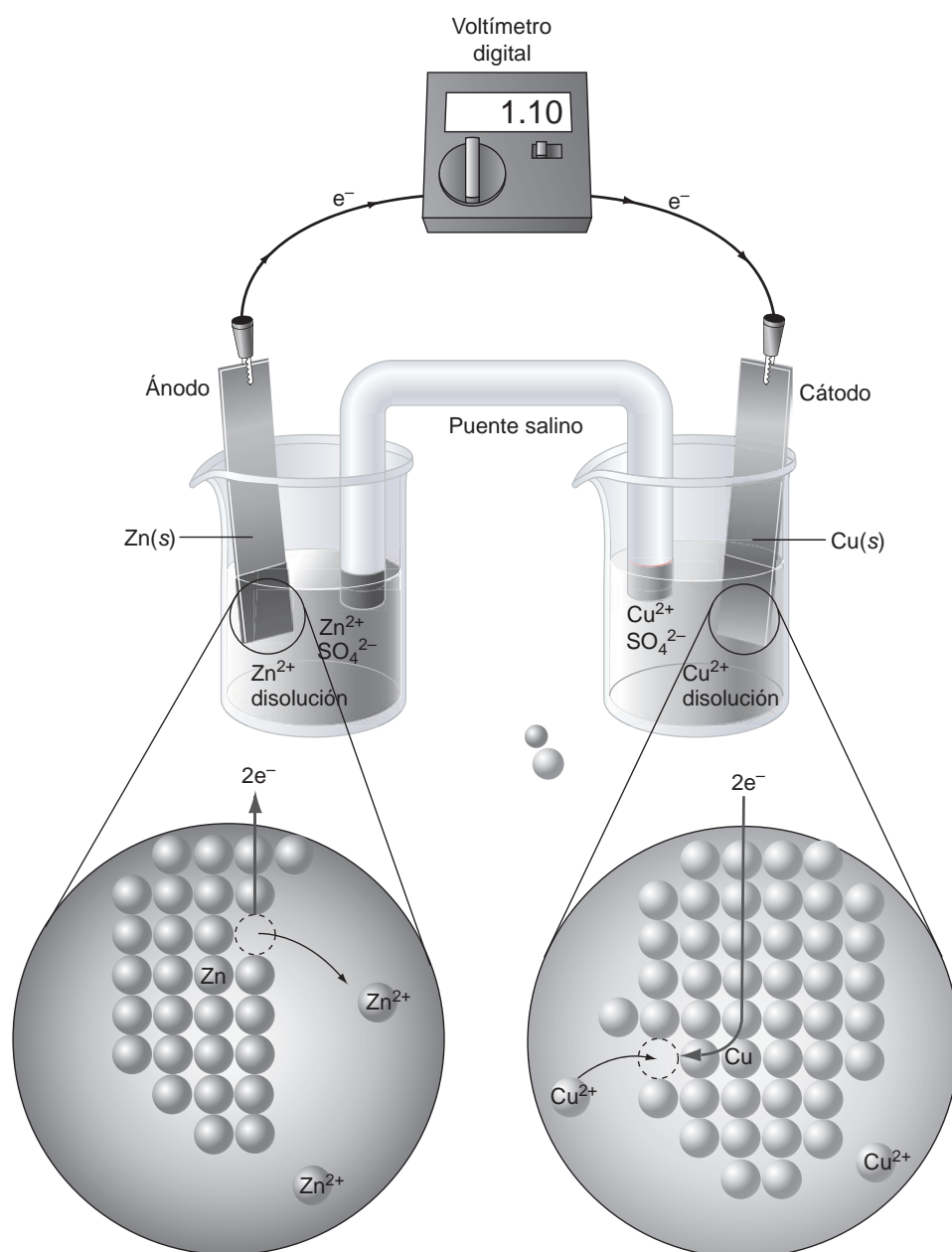
Los químicos tienen una capacidad limitada para cambiar el potencial químico  $\mu_i$  de una especie neutra en disolución, variando  $P$ ,  $T$  y la concentración. Sin embargo, debido a que el potencial electroquímico se puede variar con la aplicación de un potencial eléctrico, su modificación resulta sencilla. Es posible variar  $\tilde{\mu}_i$  en una extensión mucho mayor que  $\mu_i$ , porque  $z_i \phi F$  puede ser mayor que  $\mu_i$  y puede tener bien el mismo signo o el opuesto. Como muestra la Ecuación (11.7), esto también se aplica a  $\Delta G_{reacción}$ . Debido a que un cambio en el potencial eléctrico puede dar lugar a un cambio de signo de  $\Delta G_{reacción}$ , se puede modificar la dirección del cambio espontáneo de un sistema de reacción, simplemente aplicando el potencial eléctrico apropiado al sistema.

## 11.2 Convenciones y estados estándar en Electroquímica

Para comprender las convenciones y estados estándar en Electroquímica, es útil considerar una **célula electroquímica** como la que se muestra en la Figura 11.2. Esta célula particular se conoce como **célula Daniell**, en honor a su inventor. En la izquierda, un electrodo de Zn se sumerge en una disolución de  $\text{ZnSO}_4$ . El soluto está completamente dissociado en la forma  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  y  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ . En la derecha, un electrodo de Cu se sumerge en una disolución de  $\text{CuSO}_4$ , que está completamente dissociado en la forma  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  y  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ . Las dos semicélulas están conectadas mediante un conductor iónico conocido como puente salino. El **puente salino** consiste en un electrolito, como el KCl suspendido en un gel. Un puente salino permite que la corriente fluya entre las semicélulas impidiendo la mezcla de las disoluciones. Un hilo metálico aplicado a cada electrodo permite que la corriente electrónica fluya a través de la parte externa del circuito.

FIGURA 11.2

Diagrama esquemático de la célula Daniell. Las semicélulas  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  y  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  están conectadas a través de un puente salino en el circuito externo. Se muestra un voltímetro en el circuito externo. La ampliación muestra los procesos a nivel atómico que ocurren en cada electrodo.



Discutimos la medida de los potenciales electroquímicos usando esta célula. Debido al equilibrio establecido entre  $\text{Zn}(s)$  y  $\text{Zn}^{2+}(aq)$  y entre  $\text{Cu}(s)$  y  $\text{Cu}^{2+}(aq)$  [véase las Ecuaciones (11.20) y (11.21)], hay una diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo de metal y la disolución en cada una de las semicélulas. ¿Se puede medir directamente este potencial eléctrico? Supongamos que las sondas son dos hilos de Pt, inertes químicamente. Un hilo de Pt se sitúa en el electrodo de Zn, y el segundo hilo de Pt se sitúa en la disolución de  $\text{ZnSO}_4$ . En esta medida, el voltaje medido es la diferencia de potencial eléctrico entre un hilo de Pt conectado a un electrodo de Zn en una disolución de  $\text{ZnSO}_4$ , y un electrodo de Pt en una disolución de  $\text{ZnSO}_4$ . Una diferencia de potencial eléctrico solamente puede medirse entre fases de *composición idéntica*. Por ejemplo, la diferencia de potencial en una resistencia se mide por contacto del hilo metálico de cada extremo de la resistencia con las sondas metálicas conectadas a los terminales del voltímetro.

Con base en esta discusión, parece claro que el potencial eléctrico en una disolución no puede medirse directamente. Por tanto, se elige el estado estándar conveniente,  $\phi = 0$ , para el potencial eléctrico de todos los iones en disolución. Con esta elección,

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i \quad (\text{iones en disolución}) \quad (11.8)$$

Adoptando este estado estándar se simplifican los cálculos, porque  $\mu_i$  a bajas concentraciones se puede calcular la concentración del soluto, usando la ley límite de Debye-Hückel, discutida en la Sección 10.4, y a altas concentraciones si se conocen los coeficientes de actividad.

A continuación, consideramos los estados estándar apropiados para electrones e iones en un electrodo metálico. Como se muestra en la Ecuación (11.6), el potencial electroquímico consta de dos partes, un componente químico y un componente que depende del potencial eléctrico. Para un electrón en un metal, no hay forma de determinar la magnitud relativa de los dos componentes. Por tanto, se establece la convención de que el estado estándar del potencial químico de un electrón en un electrodo metálico es cero, de forma que

$$\tilde{\mu}_{e^-} = -\phi F \quad (\text{electrones en un electrodo metálico}) \quad (11.9)$$

Para un electrodo metálico en equilibrio,



Como M es una especie neutra,  $\tilde{\mu}_M = \mu_M$ . Por tanto, en equilibrio, los potenciales electroquímicos del metal, catión metálico y el electrón, están relacionados por

$$\mu_M = \tilde{\mu}_{\text{M}^{z+}} + z\tilde{\mu}_{e^-} \quad (11.11)$$

Usando las relaciones  $\tilde{\mu}_{e^-} = -\phi F$  y  $\tilde{\mu}_{\text{M}^{z+}} = \mu_{\text{M}^{z+}} + zF\phi$  en la Ecuación (11.11),

$$\mu_M = \mu_{\text{M}^{z+}} + zF\phi - zF\phi = \mu_{\text{M}^{z+}} \quad \text{y para un metal puro a 1 bar} \quad (11.12)$$

$$\mu_M^\circ = \mu_{\text{M}^{z+}}^\circ = 0$$

Recordemos que  $G_{M,m}^\circ = \mu_M^\circ = 0$  debido a que el electrodo es un elemento puro en su estado estándar. Nótese que esta convención se refiere al potencial químico en lugar del potencial electroquímico. Combinando las Ecuaciones (11.11) y (11.12),

$$\tilde{\mu}_{\text{M}^{z+}} = \mu_{\text{M}^{z+}}^\circ + zF\phi = zF\phi \quad (11.13)$$

Las Ecuaciones (11.9), (11.12) y (11.13) definen los estados estándar de los átomos metálicos neutros en el electrodo, el catión metálico y el electrón en el electrodo.

Aún con estas convenciones, hay un problema adicional cuando se trata de obtener valores numéricos de los potenciales eléctricos de semicélulas diferentes. Usando el montaje experimental de la Figura 11.2 sólo puede medirse la diferencia de potencial entre las se-



micéculas, como el opuesto del potencial eléctrico absoluto de cada semicélula. Por tanto, es conveniente elegir una semicélula de referencia y asignarle arbitrariamente un potencial eléctrico fijo. Una vez hecho esto, el potencial eléctrico asociado a cualquier otra semicélula se puede determinar combinándola con la semicélula de referencia. La diferencia de potencial medida en la célula corresponde al de la semicélula de interés. A continuación se muestra que el electrodo estándar de hidrógeno (SHE) o electrodo normal de hidrógeno (ENH) juega el papel de una semicélula de referencia de potencial cero, sin suposiciones adicionales.

La reacción de equilibrio en esta semicélula es



y el equilibrio de la semicélula se describe por

$$\mu_{\text{H}^+}(\text{aq}) + \tilde{\mu}_{\text{e}^-} = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}(\text{g}) \quad (11.15)$$

Es útil separar  $\mu_{\text{H}_2}(\text{g})$  y  $\mu_{\text{H}^+}(\text{aq})$  en una porción de estado estándar y otra que depende de la actividad, y usar la Ecuación (11.9) para el potencial electroquímico del electrón. La ecuación precedente toma la forma

$$\mu_{\text{H}^+}^\circ + RT \ln a_{\text{H}^+} - F\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^\circ + \frac{1}{2} RT \ln f_{\text{H}_2} \quad (11.16)$$

donde  $f$  es la fugacidad del hidrógeno gas. Resolviendo la Ecuación (11.16) para  $\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}$

$$\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2} = \frac{\mu_{\text{H}^+}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^\circ}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{f_{\text{H}_2}^{1/2}}{a_{\text{H}^+}} \quad (11.17)$$

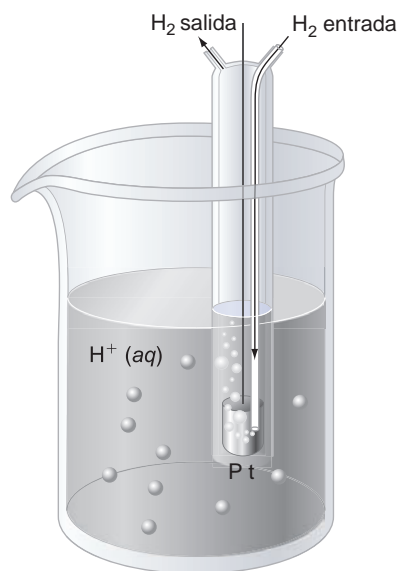


FIGURA 11.3

El electrodo de hidrógeno estándar (SHE) consiste en una disolución de un ácido, como el HCl,  $\text{H}_2$  gas y un catalizador que permite que se establezca rápidamente el equilibrio en la semicélula de reacción. Las actividades de  $\text{H}_2$  y  $\text{H}^+$  son iguales a uno.

Para una actividad unidad de todas las especies, la célula tiene su potencial del estado estándar, designado por  $\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ$ . Como  $\mu_{\text{H}_2}^\circ = 0$ ,

$$\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = \frac{\mu_{\text{H}^+}^\circ - \frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}^\circ}{F} = \frac{\mu_{\text{H}^+}^\circ}{F} \quad (11.18)$$

Recordemos que anteriormente en la Sección 10.1 la convención que se estableció fue que  $\Delta G_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = \mu_{\text{H}^+}^\circ = 0$ . Como resultado de esta convención,

$$\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0 \quad (11.19)$$

El electrodo normal de hidrógeno es un **electrodo de referencia** conveniente frente al que se pueden medir los potenciales de todas las demás semicélulas. Un dibujo esquemático de este electrodo se muestra en la Figura 11.3. Para alcanzar el equilibrio en un tiempo corto, debe llevarse a cabo la reacción  $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2 \text{H}_2(\text{g})$  sobre un catalizador de Pt. Es también necesario establecer un estado estándar para la actividad de  $\text{H}^+(\text{aq})$ . Es costumbre usar un estado estándar de la ley de Henry basado en la molalidad. Por tanto,  $a_i \rightarrow c_i$  y  $\gamma_i \rightarrow 1$  cuando  $c_i \rightarrow 0$ . El estado estándar es una (hipotética) disolución acuosa de  $\text{H}^+(\text{aq})$  que mostrase comportamiento de disolución ideal a una concentración de  $c^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

La utilidad del resultado  $\phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ = 0$  es que los valores del potencial eléctrico se pueden asignar a semicélulas individuales midiendo su potencial relativo a la semicélula de  $\text{H}^+/\text{H}_2$ . Por ejemplo, el potencial de la célula electroquímica de la Figura 11.4 se asigna a la semicélula de  $\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}$  si las actividades de  $\text{H}^+(\text{aq})$  e  $\text{H}_2(\text{g})$  tienen el valor de uno. Pese a que es conveniente referenciar los valores de potenciales de semicélula al electrodo de hidrógeno estándar, esto no implica que no puedan medirse los potenciales de semicélula. La determinación de los potenciales de semicélula absolutos se discuten en la Sección Suplemento 11.16.

FIGURA 11.4

En una célula consistente en una semicélula arbitraria y el electrodo de hidrógeno estándar, el voltaje de la célula entera se asigna arbitrariamente a la semicélula.

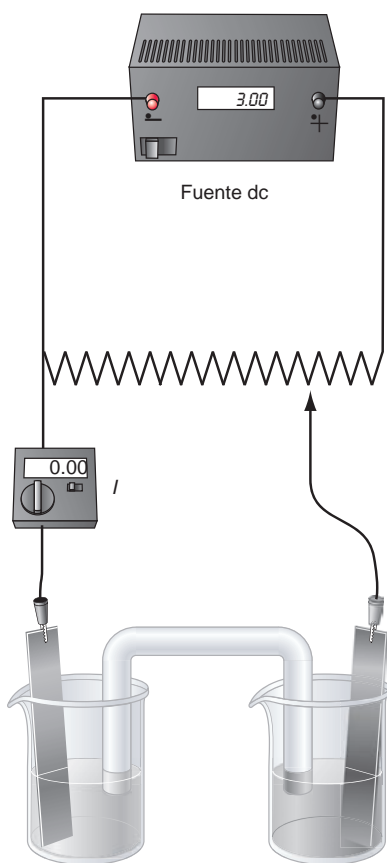
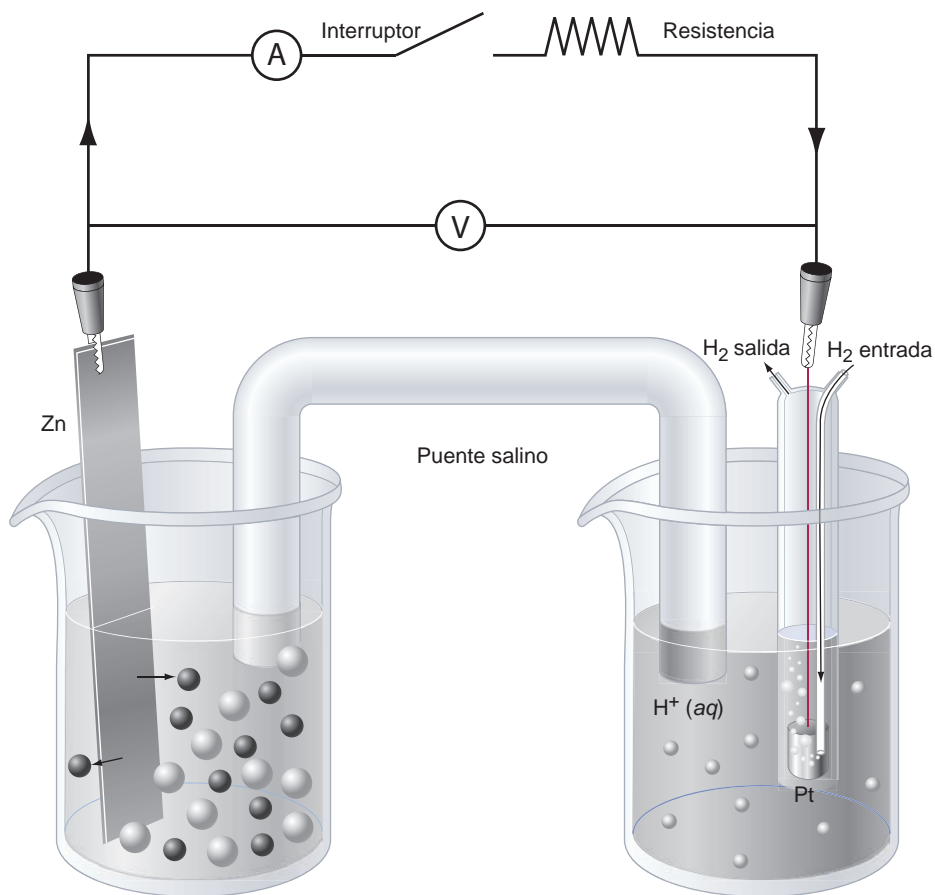


FIGURA 11.5

Diagrama esquemático mostrando cómo se mide la reversibilidad del potencial de la célula.

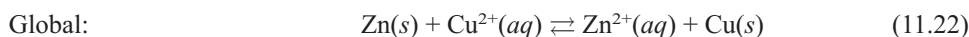
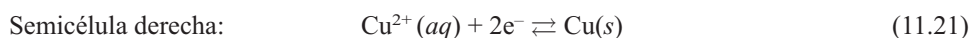
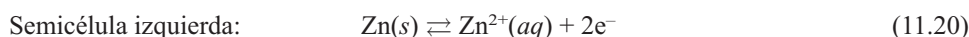
### 11.3 Medida del potencial de célula reversible

El potencial de célula medido bajo condiciones reversibles, está directamente relacionado con las funciones de estado  $G$ ,  $H$  y  $S$ . El potencial de célula reversible, también llamado **fuerza electromotriz (fem)**, se determina en experimentos como el descrito en la Figura 11.5. La fuente dc proporciona un voltaje a un circuito potenciométrico con un contacto deslizante. Este contacto deslizante está conectado al terminal positivo de la célula como se muestra y el extremo deslizante se ajusta hasta que el dispositivo sensible a la corriente, marcado con una  $I$ , muestra una corriente nula. En esta posición el voltaje aplicado a través del potenciómetro es exactamente el opuesto del potencial de la célula. El voltaje medido de esta forma es el potencial de célula reversible. Si el contacto deslizante se mueve ligeramente a la izquierda de esta posición, la corriente de electrones fluirá a través del circuito externo en la dirección de las agujas del reloj. Por el contrario, si el contacto deslizante se mueve ligeramente a la derecha de esta posición, la corriente de electrones fluirá a través del circuito externo en la dirección contraria a las agujas del reloj, mostrando que la dirección de la reacción de la célula se ha invertido. Debido a que una pequeña variación del voltaje aplicado puede invertir la dirección del cambio espontáneo, se satisface el criterio de reversibilidad.

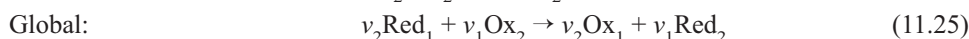
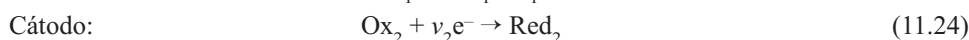
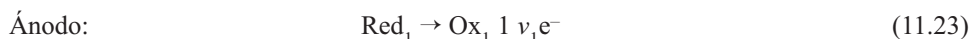
Esta medida también demuestra la facilidad de la inversión de la dirección del cambio espontáneo. Esta inversión se completa cambiando el potencial electroquímico de los electrones en uno de los electrodos, relativo al que tiene en el otro electrodo.

## 11.4 Reacciones químicas en células electroquímicas y ecuación de Nernst

¿Qué reacciones ocurren en la celda de Daniell mostrada en la Figura 11.2? Si las semicélulas están conectadas a través del circuito externo, átomos de Zn abandonan el electrodo de Zn para formar  $Zn^{2+}$  en la disolución, e iones  $Cu^{2+}$  se depositan como átomos de Cu en el electrodo de Cu. En el circuito externo, se observa que los electrones fluyen a través de los cables y la resistencia en la dirección del electrodo de Zn hacia el electrodo de Cu. Estas observaciones son consistentes con las siguientes reacciones electroquímicas:



En la semicélula de la izquierda, el Zn se oxida a  $Zn^{2+}$  y en la semicélula de la derecha  $Cu^{2+}$  se reduce a Cu. Por convenio, el electrodo en el que ocurre la oxidación se denomina **ánodo**, y el electrodo en el que ocurre la reducción se denomina **cátodo**. Cada semicélula de una célula electroquímica debe contener una especie que pueda existir en una forma oxidada o reducida. En una reacción redox general las reacciones del ánodo, del cátodo y la reacción general pueden escribirse del siguiente modo:



Nótese que los electrones no aparecen en la reacción global, debido a que los electrones producidos en el ánodo se consumen en el cátodo.

¿Cómo están relacionados el voltaje de célula y  $\Delta G$  de la reacción global? Esta importante relación se puede determinar a partir de los potenciales electroquímicos de las especies implicadas en la reacción global de la celda de Daniell:

$$\begin{aligned} \Delta G &= \mu_{Zn^{2+}} + \mu_{Cu} - \mu_{Cu^{2+}} - \mu_{Zn} = \mu_{Zn^{2+}} - \mu_{Cu^{2+}} + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \\ &= \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \end{aligned} \quad (11.26)$$

En esta ecuación,  $\tilde{\mu}_{Cu} = \tilde{\mu}_{Cu}^\circ = 0$ , y lo mismo es cierto para el Zn porque la célula está a 1 bar de presión. Si esta reacción se lleva a cabo reversiblemente, el trabajo eléctrico efectuado es igual al producto de la carga por la diferencia de potencial a través del que se mueve la carga. Sin embargo, el trabajo reversible a presión constante es también igual a  $\Delta G$ . Por tanto, podemos escribir la siguiente ecuación:

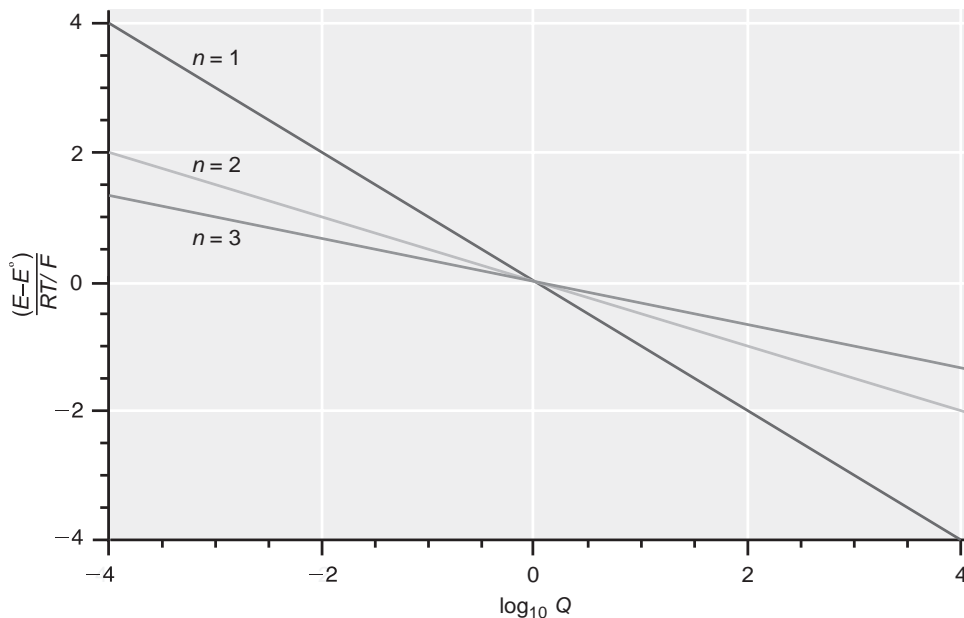
$$\Delta G = -nF\Delta\phi \quad (11.27)$$

En la Ecuación (11.27),  $\Delta\phi$  es la diferencia de potencial medida, generada por la reacción química espontánea para valores particulares de  $a_{Zn^{2+}}$  y  $a_{Cu^{2+}}$  y  $n$  es el número de moles de electrones implicados en la reacción redox. Se puede ver que el voltaje de célula medido es directamente proporcional a  $\Delta G$ . Para una reacción reversible, se usa el símbolo  $E$  en lugar de  $\Delta\phi$ , y se refiere como fuerza electromotriz. Usando esta definición, reescribimos la Ecuación (11.27) como sigue:

$$-2FE = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \quad (11.28)$$

FIGURA 11.6

El potencial de la célula  $E$  varía linealmente con  $\log Q$ . La pendiente de una representación de  $(E - E^\circ)/(RT/F)$  es inversamente proporcional al número de electrones transferidos en la reacción redox.



Para las condiciones del estado estándar,  $a_{\text{Zn}^{2+}} = a_{\text{Cu}^{2+}} = 1$ , y la Ecuación (11.28) toma la forma  $\Delta G^\circ = -2FE^\circ$ . Esta definición de  $E^\circ$  permite escribir la Ecuación (11.28) como

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \quad (11.29)$$

Para una reacción electroquímica global general con transferencia de  $n$  moles de electrones,

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (11.30)$$

donde  $Q$  es el familiar cociente de reacción. La ecuación precedente se conoce como **ecuación de Nernst**. A 298.15 K, la ecuación de Nernst se puede escribir en la forma

$$E = E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log_{10} Q \quad (11.31)$$

Esta función se representa en la Figura 11.6. La ecuación de Nernst permite el cálculo de la fem de una célula electroquímica si se conocen la actividad y  $E^\circ$  de cada una de las especies.

La ecuación de Nernst se ha deducido sobre la base de la reacción global de la célula. Para una semicélula se puede deducir una ecuación de forma similar. La condición de equilibrio para la reacción de la semicélula



está dada por

$$\mu_{\text{Ox}}^{n+} + n\tilde{\mu}_{\text{e}^-} \rightleftharpoons \mu_{\text{Red}} \quad (11.33)$$

Usando la convención para el potencial electroquímico de un electrón en un electrodo metálico [véase Ecuación (11.9)], se puede reescribir la Ecuación (11.33) en la forma

$$\mu_{\text{Ox}^{n+}}^\circ + RT \ln a_{\text{Ox}^{n+}} \stackrel{\circ}{=} nF\phi_{\text{Ox/Red}} = \mu_{\text{Red}} + RT \ln a_{\text{Red}} \quad (11.34)$$

$$\phi_{\text{Ox/Red}} = -\frac{\mu_{\text{Red}}^\circ - \mu_{\text{Ox}^{n+}}^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}^{n+}}}$$

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}}}{a_{\text{Ox}^{n+}}}$$

La última línea de la Ecuación (11.34) tiene la misma forma que la ecuación de Nernst, pero la actividad de los electrones no aparece en  $Q$ . En el Problema Ejemplo 11.1 se muestra un ejemplo de aplicación de la Ecuación (11.34) a una reacción de semicélula.

**PROBLEMA EJEMPLO 11.1**

Calcule el potencial de la semicélula  $H^+/H_2$  cuando  $a_{H^+} = 0.770$  y  $f_{H_2} = 1.13$ .

**Solución**

$$E = E^\circ - \frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log_{10} \frac{a_{H^+}}{\sqrt{f_{H_2}}} = 0 - \frac{0.05916 \text{ V}}{1} \log_{10} \frac{0.770}{\sqrt{1.13}} = 0.0083 \text{ V}$$

## 11.5 Combinación de potenciales de electrodo estándar para la determinación del potencial de célula

En las tablas 11.1 y 11.2 se da una serie representativa de potenciales estándar (Apéndice B, Tabla de Datos). Por convención, las fem de semicélulas se tabulan siempre como potenciales de reducción. Sin embargo, cuando en una semicélula la reacción de reducción u oxidación es espontánea, viene determinada por las fem de las dos semicélulas que constituyen la célula electroquímica. Como  $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$  y  $\Delta G$  para las reacciones de oxidación y reducción son iguales en magnitud y de signo opuesto,

$$E_{\text{reducción}}^\circ = -E_{\text{oxidación}}^\circ \quad (11.35)$$

¿Cómo está relacionado el potencial de la célula con los potenciales de las semicélulas? El potencial estándar de una semicélula está dado por  $E^\circ = -\Delta G^\circ/nF$  y es una propiedad intensiva, debido a que pese a que  $\Delta G^\circ$  y  $n$  son cantidades extensivas, la ratio  $\Delta G^\circ/n$  es una cantidad intensiva. En particular,  $E^\circ$  no cambia si todos los coeficientes estequiométricos se multiplican por un entero, porque tanto  $\Delta G^\circ$  como  $n$  se ven afectados por el mismo factor. Por tanto,

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_{\text{reducción}}^\circ + E_{\text{oxidación}}^\circ \quad (11.36)$$

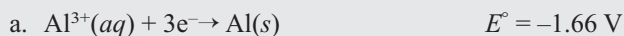
incluso si la reacción ajustada para la célula global se multiplica por un número arbitrario. En la Ecuación (11.36), los potenciales estándar del segundo miembro se refieren a las semicélulas.

**PROBLEMA EJEMPLO 11.2**

Se construye una célula electroquímica usando una semicélula para la que la reacción de reducción viene dada por



Se combina con semicélulas para las que la reacción de reducción viene dada por



La actividad de todas las especies es uno en ambas reacciones. Escriba la reacción global para las células en la dirección del cambio espontáneo. ¿El Fe resulta reducido u oxidado en la reacción espontánea?

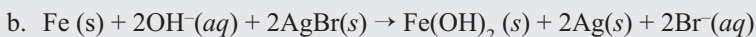
**Solución**

La fem de la célula es la suma de las fem de las semicélulas, una de las cuales se escribe como reacción de oxidación y la otra como reacción de reducción. Para la dirección del cadmio espontáneo,  $E^\circ = E_{\text{reducción}}^\circ + E_{\text{oxidación}}^\circ > 0$ . Nótese que las reacciones de las dos semicélulas se combinan con la estequiometría apropiada de forma que los electrones no aparecen en la ecuación global. Nótese también que las fem de las semicélulas no cambian al multiplicar las reacciones globales por los enteros necesarios para eliminar los electrones de la ecuación global, porque  $E^\circ$  es una cantidad intensiva en lugar de extensiva.



$$E^\circ = -0.877 \text{ V} + 1.66 \text{ V} = +0.783 \text{ V}$$

El Fe se reduce.



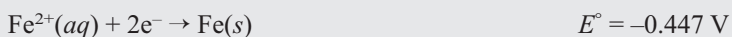
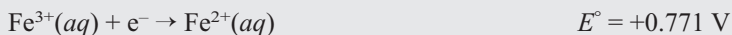
$$E^\circ = 0.071 \text{ V} + 0.877 \text{ V} = +0.95 \text{ V}$$

El Fe se oxida.

Como  $\Delta G$  es una función de estado, se puede obtener el potencial de célula para una tercera semicélula a partir de los potenciales de las dos semicélulas si tienen una reacción de oxidación o reducción común. El procedimiento es análogo al usado en la ley de Hess en el Capítulo 4 y se ilustra en el Problema Ejemplo 11.3.

**PROBLEMA EJEMPLO 11.3**

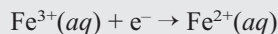
Nos dan las siguientes reacciones de reducción y los valores de  $E^\circ$ :



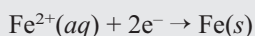
Calcule  $E^\circ$  para la reacción de semicélula  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{s})$ .

**Solución**

Calculamos el valor deseado de  $E^\circ$  convirtiendo los valores dados de  $E^\circ$  a  $\Delta G^\circ$  y combinando esas reacciones de reducción para obtener la ecuación deseada.

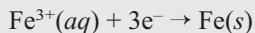


$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -1 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 0.771 \text{ V} = -74.39 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times (-0.447 \text{ V}) = 86.26 \text{ kJ mol}^{-1}$$

A continuación, sumamos las dos ecuaciones así como sus valores de  $\Delta G^\circ$  para obtener



$$\Delta G^\circ = -74.39 \text{ kJ mol}^{-1} + 86.26 \text{ kJ mol}^{-1} = 11.87 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = \frac{-11.87 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}}{3 \times 96485 \text{ C mol}^{-1}} = -0.041 \text{ V}$$

Los valores de  $E^\circ$  no pueden combinarse directamente, porque son cantidades intensivas en lugar de extensivas.

El cálculo precedente se puede generalizar como sigue. Supongamos que se transfieren  $n_1$  electrones en la reacción cuyo potencial es  $E_{A/B}^\circ$ , y  $n_2$  electrones en la reacción cuyo potencial es  $E_{B/C}^\circ$ . Si se transfieren  $n_3$  electrones en la reacción cuyo potencial es  $E_{A/C}^\circ$ , entonces  $n_3 E_{A/C}^\circ = n_1 E_{A/B}^\circ + n_2 E_{B/C}^\circ$ .

## 11.6 Obtención de energías de reacción de Gibbs y entropías de reacción a partir de potenciales de célula

En la Sección 11.4 demostramos que  $\Delta G = -nF\Delta\phi$ . Por tanto, si el potencial de célula se mide en condiciones estándar,

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (11.37)$$

Si se conoce  $E^\circ$ , se puede determinar  $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$  usando la Ecuación (11.37). Por ejemplo,  $E^\circ$  para una célula Daniell es +1.10 V. Por tanto,  $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$  para la reacción  $\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$  es

$$\Delta G^\circ_{\text{reacción}} = -nFE^\circ = -2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 1.10 \text{ V} = -212 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (11.38)$$

La entropía de reacción está relacionada con  $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$  mediante

$$\Delta S^\circ_{\text{reacción}} = -\left(\frac{\partial \Delta G^\circ_{\text{reacción}}}{\partial T}\right)_P = nF\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_P \quad (11.39)$$

Por tanto, se puede usar una medida con la dependencia de la temperatura de  $E^\circ$  para determinar  $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$ , como se muestra en el Problema Ejemplo 11.4.

### PROBLEMA EJEMPLO 11.4

El potencial estándar de la célula formada combinando la semicélula  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-(aq)$  con el electrodo normal de hidrógeno, es +1.36 V, y  $(\partial E^\circ/\partial T)_P = -1.20 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1}$ . Calcule  $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$  para la reacción  $\text{H}_2(g) + \text{Cl}_2(g) \rightarrow 2\text{H}^+(aq) + 2\text{Cl}^-(aq)$ . Compare el resultado con el que se obtiene usando los valores de  $S^\circ$  a partir de las tablas de datos del Apéndice B.

#### Solución

A partir de la Ecuación (11.39),

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{reacción}} &= -\left(\frac{\partial \Delta G^\circ_{\text{reacción}}}{\partial T}\right)_P = nF\left(\frac{\partial E^\circ}{\partial T}\right)_P \\ &= 2 \times 96480 \text{ C mol}^{-1} \times (-1.2 \times 10^{-3} \text{ V K}^{-1}) = -2.3 \times 10^2 \text{ J K}^{-1} \end{aligned}$$

De la Tabla 10.1 (véase Apéndice B, Tablas de datos),

$$\begin{aligned} \Delta S^\circ_{\text{reacción}} &= 2S^\circ(\text{H}^+, aq) + 2S^\circ(\text{Cl}^-, aq) - S^\circ(\text{H}_2, g) - S^\circ(\text{Cl}_2, g) \\ &= 2 \times 0 + 2 \times 56.5 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 130.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - 223.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -240.8 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

La precisión limitada de la dependencia con la temperatura de  $E^\circ$  limita la precisión en la determinación de  $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$ .

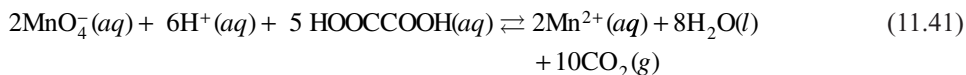
## 11.7 Relación entre la fem de célula y la constante de equilibrio

Si se permite que proceda una reacción redox hasta alcanzar el equilibrio,  $\Delta G = 0$ , de forma que  $E = 0$ . Para el estado de equilibrio, el cociente de reacción  $Q = K$ . Por tanto,

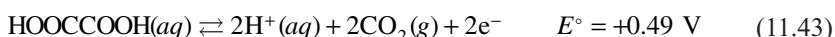
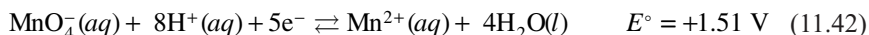
$$E^\circ = \frac{RT}{nF} \ln K \quad (11.40)$$

La Ecuación (11.40) muestra que una medida del potencial de la célula en estado estándar, para el que  $a_i = 1$  para todas las especies de la reacción redox, permite la determinación de  $K$  para la reacción global. Pese a que este enunciado es cierto, no es práctico ajustar todas las actividades al valor uno. La determinación de  $E^\circ$  se discute en la siguiente Sección.

Las medidas electroquímicas proporcionan una vía poderosa para determinar la constante de equilibrio en una célula electroquímica. Para determinar  $K$ , se debe separar la reacción global en semirreacciones de reducción y oxidación, y también determinar el número de electrones transferidos. Por ejemplo, consideremos la reacción



Las semirreacciones de oxidación y reducción son



Para eliminar los electrones en la ecuación global, se debe multiplicar la primera ecuación por 2, y la segunda ecuación se debe multiplicar por 5; al hacerlo,  $E^\circ$  permanece inalterada. Sin embargo,  $n$  se ve afectado por los multiplicadores. En este caso  $n = 10$ . Por tanto,

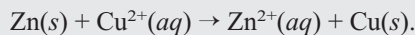
$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -10 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times (1.51 \text{ V} + 0.49 \text{ V}) = -1.93 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (11.44)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{1.93 \times 10^2 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 778$$

Como este resultado muestra, el equilibrio corresponde a una conversión esencialmente completa de reactantes a productos. El Problema Ejemplo 11.5 muestra los mismos cálculos para la celda de Daniell.

#### PROBLEMA EJEMPLO 11.5

Para la célula Daniell  $E^\circ = 1.10 \text{ V}$ . Calcule  $K$  para la reacción

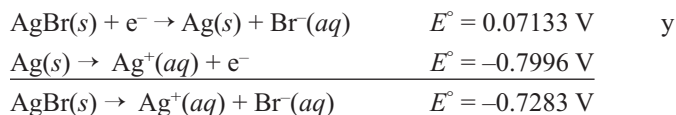


**Solución**

$$\begin{aligned} \ln K &= \frac{nF}{RT} E^\circ = \frac{2 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times 1.10 \text{ V}}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} \\ &= 85.63 \\ K &= 1.55 \times 10^{37} \end{aligned}$$

Nótese que la constante de equilibrio calculada en el Problema Ejemplo 11.5 es tan grande que no podría haberse medido determinando las actividades de  $a_{\text{Zn}^{2+}}$  y  $a_{\text{Cu}^{2+}}$  por métodos espectroscópicos. Esto requeriría una técnica de medida que fuera precisa en más de 30 órdenes de magnitud en la actividad. En contraste, la constante de equilibrio en una célula electroquímica se puede determinar con alta precisión usando solamente un voltímetro.

Un ejemplo más del uso de las medidas electroquímicas para determinar constantes de equilibrio, es la constante de solubilidad para sales débilmente solubles. Si se puede generar la reacción global correspondiente a la disolución combinando los potenciales de semicélulas, entonces se pueden calcular las constantes de solubilidad a partir de sus potenciales. Por ejemplo, se pueden combinar las siguientes reacciones de semicélula para calcular el producto de solubilidad de AgBr.



$$\ln K_{ps} = \frac{nF}{RT} E^\circ = \frac{1 \times 96485 \text{ C mol}^{-1} \times (-0.7283 \text{ V})}{8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = -28.35$$

El valor de la constante de equilibrio es  $K_{ps} = 4.88 \times 10^{-13}$ .



**PROBLEMA EJEMPLO 11.6**

Una célula de concentración consta de dos semicélulas idénticas, excepto en la actividad de los componentes redox. Consideremos dos semicélulas basadas en la reacción  $\text{Ag}^+(aq) + e^- \rightarrow \text{Ag}(s)$ . La semicélula de la izquierda contiene  $\text{AgNO}_3$  con actividad unidad, y la semicélula de la derecha tiene la misma concentración de  $\text{AgNO}_3$ , pero se le ha añadido suficiente  $\text{NaCl}(aq)$  para precipitar completamente el ion  $\text{Ag}^+(aq)$  como  $\text{AgCl}$ . Escriba una ecuación para la reacción global de la célula. Si la fem de esta célula es 0.29 V, ¿cuál es la  $K_{ps}$  para  $\text{AgCl}$ ?

**Solución**

La reacción global es  $\text{Ag}^+(aq, a = 1) \rightarrow \text{Ag}^+(aq, a)$ . En la semicélula de la derecha tenemos el equilibrio  $\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag}^+(aq, a_\pm) + \text{Cl}^-(aq, a_\pm)$ , de forma que  $a_{\text{Ag}^+} a_{\text{Cl}^-} = a_\pm^2 = K_{ps}$ . Como las reacciones de las semicélulas son las mismas,  $E^\circ = 0$  y

$$E = -\frac{0.05916 \text{ V}}{n} \log_{10} \frac{a_\pm}{1} = -\frac{0.05916}{1} \log_{10} \sqrt{K_{ps}} = -\frac{0.05916 \text{ V}}{2} \log_{10} K_{ps}$$

$$\log_{10} K_{ps} = -\frac{2E}{0.05916} = -\frac{2 \times (0.29 \text{ V})}{0.05916 \text{ V}} = -9.804$$

$$K_{ps} = 1.6 \times 10^{-10}$$

## 11.8 Determinación de $E^\circ$ y de los coeficientes de actividad usando una célula electroquímica

El principal problema para determinar los potenciales estándar está en el conocimiento del valor del coeficiente de actividad  $\gamma_\pm$  para una concentración de soluto dada. La mejor estrategia es llevar a cabo medidas del potencial de célula a bajas concentraciones, donde  $\gamma_\pm \rightarrow 1$ , en lugar de que la actividad sea casi la unidad, donde  $\gamma_\pm$  difiere apreciablemente de uno. Consideremos una célula electroquímica consistente en las semicélulas  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  y  $\text{ENH}$  a 298 K. La reacción es  $\text{Ag}^+(aq) + 1/2\text{H}_2(g) \rightarrow \text{Ag}(s) + \text{H}^+(aq)$  y  $Q = (a_{\text{Ag}^+})$ . Suponemos que el ion  $\text{Ag}^+$  proviene de la disociación de  $\text{AgNO}_3$ . Recordemos que no se puede medir directamente la actividad de un ion individual. Se debe calcular a partir de la actividad medida  $a_\pm \gamma$  y haciendo uso de la definición  $a_\pm^2 = a_+^+ a_-^-$ . En este caso,  $a_\pm^2 = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{NO}_3^-}$  y  $a_\pm = a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{NO}_3^-}$ . Similarmente,  $\gamma_\pm = \gamma_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\text{NO}_3^-}$  y  $m_{\text{Ag}^+} = m_{\text{NO}_3^-} = m_\pm = m$  y  $E$  viene dado por

$$E = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} + \frac{RT}{F} \ln(m/m^\circ) + \frac{RT}{F} \ln \gamma_\pm \quad (11.45)$$

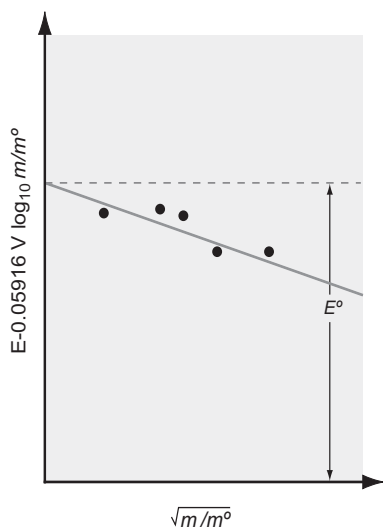
A concentraciones suficientemente bajas, la ley límite de Debye–Hückel es válida y  $\log \gamma_\pm = -0.5090 \sqrt{m_\pm}$  a 298 K. Usando esta relación, la Ecuación (11.45) se puede reescribir en la forma

$$E - 0.05916 \text{ V} \log_{10}(m/m^\circ) = E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - (0.05916 \text{ V})(0.5090) \sqrt{(m/m^\circ)} \quad (11.46)$$

$$= E^\circ_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - 0.03011 \sqrt{(m/m^\circ)}$$

El primer miembro de esta ecuación se puede determinar a partir de medidas y representarlo como una función de  $\sqrt{(m/m^\circ)}$ . El resultado se muestra en la Figura 11.7. Una extrapolación de la línea que mejor se ajusta a los datos a  $m = 0$  da  $E^\circ$  en la intersección con el eje vertical. Una vez que se ha determinado  $E^\circ$ , se puede usar la Ecuación (11.45) para calcular  $\gamma_\pm$ .

Las células electroquímicas proporcionan un método poderoso para determinar los coeficientes de actividad, porque los potenciales de célula se pueden medir más precisa y fácilmente que las propiedades coligativas tales como la disminución del punto de congelación o la elevación del punto de ebullición. Nótese que pese a que se usó la ley límite de Debye–Hückel para determinar  $E^\circ$ , no es necesario usarla para calcular los coeficientes de actividad, una vez que se conoce  $E^\circ$ .



**FIGURA 11.7**  
El valor de  $E^\circ$  y el coeficiente de actividad se pueden determinar representando el primer miembro de la Ecuación (11.46) frente a la raíz cuadrada de la molalidad.

## 11.9 Nomenclatura de las células y tipos de células electroquímicas

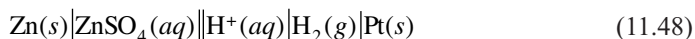
Es útil usar una notación abreviada para describir una célula electroquímica. Esta notación incluye todas las especies implicadas en la reacción de la célula, y los límites de las fases de la célula, que se representan mediante una línea vertical. Como veremos más tarde en esta Sección, los electrodos metálicos aparecen al final de esta notación y la semicélula en la que ocurre la oxidación se escribe a la izquierda y la semicélula en la que ocurre la reducción se escribe a la derecha.

Brevemente, discutimos una pequeña contribución adicional al potencial de la célula que deriva de las diferentes velocidades de difusión de los iones grandes y pequeños en un campo eléctrico. Conforme procede una reacción electroquímica, en un tiempo dado, los iones que se difunden rápidamente a través de una unión líquida, como los  $H^+$ , viajarán más lejos que los iones que se difunden lentamente, como el  $Cl^-$ . En el estado estacionario, se forma una capa dipolar en esta unión, y se igualan las velocidades de transferencia de iones a través de esta capa dipolar. Este efecto cinético da lugar a un pequeño **potencial de unión** entre los dos líquidos de composición o concentración diferentes. Tal potencial de unión se elimina en gran medida mediante un puente salino. Una interfase con la que se elimina el potencial de unión se indica mediante un par de líneas verticales.

Por ejemplo, la notación abreviada de la célula Daniell conteniendo un puente salino, es



y una célula construida con una semicélula  $Zn/Zn^{2+}$  y el electrodo de hidrógeno estándar se describe por

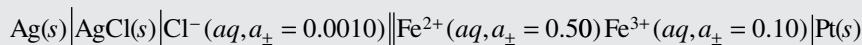


La reacción global en esta célula es  $Zn(s) + 2H^+(aq) \rightarrow Zn^{2+}(aq) + H_2(g)$ . Por convenio, se usa una línea simple para indicar una interfase líquido-líquido en la cual pueda ocurrir una transferencia de carga. En general, en una célula tal, las disoluciones están físicamente separadas por una membrana porosa, para evitar la mezcla de las disoluciones. En ese caso, no se elimina el potencial de unión.

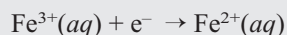
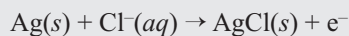
Las reacciones de semicélula y global se pueden determinar a partir de la notación abreviada de la siguiente forma. Se transfiere un electrón del electrodo del extremo izquierdo en la notación abreviada al electrodo del extremo derecho, a través del circuito externo. Entonces se calcula el número de electrones para ajustar la reacción de la semicélula. En el Problema Ejemplo 11.7 se ilustra el procedimiento.

### PROBLEMA EJEMPLO 11.7

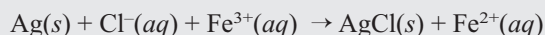
Determine las reacciones de semicélula y la global para la célula



**Solución**

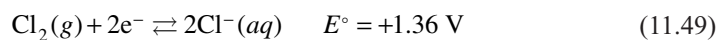


La reacción global es

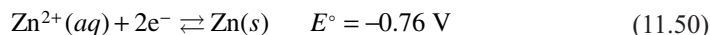


Solamente después de calcular el potencial de célula se aclara si es espontánea la reacción o su inversa.

Hemos discutido varios tipos de semicélulas. El electrodo de hidrógeno estándar implica el equilibrio entre un gas y una especie disuelta. Un segundo ejemplo es el electrodo de  $Cl_2/Cl^-$ , en el que la reacción de reducción es



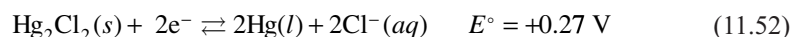
Otro tipo de semicélula frecuentemente utilizado implica a un metal y a un ion metálico en disolución. Las dos semicélulas de la célula Daniell son de esta categoría.



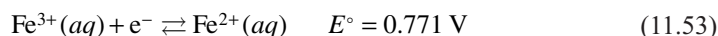
Varias semicélulas constan de un metal, una sal insoluble conteniendo el metal y una disolución acuosa conteniendo el anión de la sal. Dos ejemplos de este tipo de semicélulas son las semicélulas de Ag–AgCl en las que la reacción de reducción es



y el electrodo de calomelanos (cloruro mercurioso), que se usa frecuentemente como electrodo de referencia en las células electroquímicas:



En algunas semicélulas de oxidación–reducción, ambas especies están presentes en disolución, y el electrodo es un conductor inerte, tal como el Pt, que permite que se efectúe una conexión eléctrica con la disolución. Así en la semicélula  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , la reacción de reducción es



**T A B L A 11.3**

### La serie electroquímica

Reductores más fuertes (El metal se oxida con menos facilidad)
Oro (potencial de reducción más +)
Platino
Paladio
Plata
Rodio
Cobre
Mercurio
(Hidrógeno; potencial de reducción cero por convenio)
Plomo
Estaño
Níquel
Hierro
Cinc
Cromo
Vanadio
Manganeso
Magnesio
Sodio
Calcio
Potasio
Rubidio
Cesio
Litio (potencial de reducción más negativo)
Reductores menos fuertes (El metal se oxida más fácilmente)

## 11.10 La serie electroquímica

Las Tablas 11.1 y 11.2 (véase el Apéndice B, Tablas de datos) relaciona los potenciales de reducción de las semicélulas comúnmente usadas. La fem de una célula construida con dos de esas semicélulas con más potenciales de reducción estándar  $E_1^\circ$  y  $E_2^\circ$ , vienen dadas por

$$E_{\text{célula}}^\circ = E_1^\circ - E_2^\circ \quad (11.54)$$

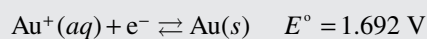
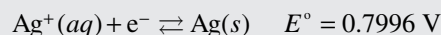
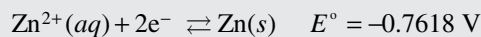
El potencial  $E_{\text{célula}}^\circ$  será positivo, por tanto,  $\Delta G < 0$ , si el potencial de reducción de la reacción 1 es más positivo que el de la reacción 2. Por tanto, la fuerza relativa de una especie como agente oxidante deriva del orden del valor numérico de su potencial de reducción en la Tabla 11.2. La **serie electroquímica** mostrada en la Tabla 11.3 se obtiene si se considera la oxidación de los metales neutros a su estado de oxidación más común. Por ejemplo, la entrada del oro en la Tabla 11.3 se refiere a la reacción de reducción



En un par redox formado a partir de dos entradas de la lista de la Tabla 11.3, en la reacción espontánea las especies situadas en la parte alta de la tabla se reducirán y las especies situadas en la parte baja se oxidarán. Por ejemplo, esta lista predice que la reacción espontánea en el par cobre–cinc es  $\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$ , y no la reacción inversa.

### PROBLEMA EJEMPLO 11.8

Para la reducción del ion permanganato,  $\text{MnO}_4^-$  a  $\text{Mn}^{2+}$ , en una disolución ácida,  $E^\circ$  es +1.51 V. Las reacciones de reducción y los potenciales estándar para  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  y  $\text{Au}^+$  son:



¿Cuál de esos metales será oxidado por el ion  $\text{MnO}_4^-$ ?

**Solución**

Los potenciales de célula suponiendo la reducción del ion permanganato y la oxidación del metal son

$$\text{Zn: } 1.51 \text{ V} + 0.761 \text{ V} = 2.27 \text{ V} > 0$$

$$\text{Ag: } 1.51 \text{ V} - 0.7996 \text{ V} = 0.710 \text{ V} > 0$$

$$\text{Au: } 1.51 \text{ V} - 1.692 \text{ V} = -0.18 \text{ V} < 0$$

Si  $E^\circ > 0$ ,  $\Delta G < 0$ . Sobre la base del signo del potencial de célula, concluimos que solamente Zn y Ag serán oxidados por el ion  $\text{MnO}_4^-$ .

## 11.11 Termodinámica de baterías y células de combustible

Las baterías y las células de combustible son células electroquímicas diseñadas para maximizar la ratio entre la potencia de salida y el peso o volumen de la célula. Las **baterías** contienen los reactantes necesarios para realizar la reacción electroquímica global, mientras que las **células de combustible** se diseñan para aceptar un flujo continuo de reactantes del medio circundante. Las baterías que no pueden recargarse se denominan baterías primarias, mientras que las recargables se denominan baterías secundarias.

Es útil comparar la cantidad relativa de trabajo que se puede producir mediante una reacción electroquímica con el trabajo que produciría una máquina térmica que usara la misma reacción global. El trabajo eléctrico máximo viene dado por

$$w_{\text{eléctrico}} = -\Delta G = -\Delta H \left( 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \right) \quad (11.55)$$

mientras que el trabajo máximo disponible en una máquina térmica reversible operando entre  $T_1$  y  $T_2$  es

$$w_{\text{térmico}} = q_{\text{cal}} \varepsilon = -\Delta H \left( \frac{T_h - T_c}{T_h} \right) \quad (11.56)$$

donde  $\varepsilon$  es la eficiencia de un motor de calor reversible (véase Sección 5.2). Para comparar el trabajo máximo térmico y eléctrico, usamos la reacción global de la familiar batería de plomo-ácido usada en los coches. Para esta reacción,  $\Delta G^\circ = -376.97 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta H^\circ = -227.58 \text{ kJ mol}^{-1}$  y  $\Delta S^\circ = 501.1 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ . Suponiendo  $T_1 = 600 \text{ K}$ ,  $T_2 = 300 \text{ K}$  y que la batería opera a  $300 \text{ K}$ , entonces

$$\frac{w_{\text{eléctrico}}}{w_{\text{térmico}}} = 3.31 \quad (11.57)$$

Este cálculo muestra que se produce mucho más trabajo en la reacción electroquímica que en la reacción térmica. Esta comparación no tiene en cuenta que la batería de plomo-ácido se puede recargar, mientras que la reacción térmica solamente puede funcionar una vez.

## 11.12 Electroquímica de las baterías comúnmente usadas

La batería de plomo-ácido fue inventada en 1859 y todavía se usa ampliamente en automóviles. Debido a que la potencia requerida para arrancar el motor de un automóvil es del orden de un kilowatio, la capacidad de la corriente de la batería debe ser del orden de un centenar de amperios. Adicionalmente, la batería debe ser capaz de 500 a 1500 ciclos de

recarga desde una descarga profunda. En la recarga de las baterías, el producto de reacción en forma sólida se debe reconvertir en reactante, también en forma sólida. Como el sólido en general tiene una estructura cristalina y densidad diferentes, la conversión induce estrés mecánico en el ánodo y en el cátodo, que últimamente dan lugar a una desintegración parcial de esos electrodos. Éste es el principal factor limitante de los ciclos carga–descarga que puede tolerar una batería.

Los electrodos en la batería de plomo–ácido constan de polvo de Pb, PbO y PbSO<sub>4</sub> finamente divididos, soportados por un armazón de Pb. Los electrodos están situados en un recipiente que contiene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Las reacciones de la célula en el cátodo y ánodo son



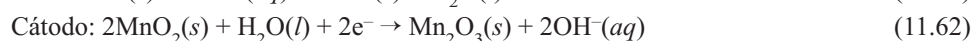
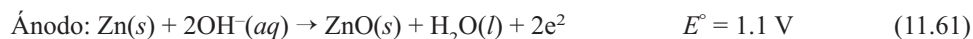
y la reacción global es



En las reacciones precedentes, la flecha apuntando hacia la derecha indica la dirección de descarga y en dirección opuesta indica la carga.

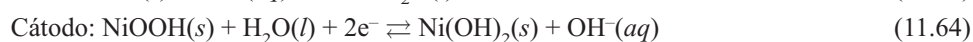
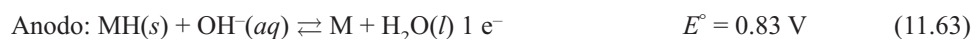
Se requieren seis de estas células para una batería que proporcione un potencial nominal de 12 V. La batería de plomo–ácido es muy eficiente, más de un 90% de la carga eléctrica empleada para cargar la batería está disponible en la parte de descarga del ciclo. Esto significa que reacciones como la electrolisis del agua juegan un papel mínimo en la carga de la batería. Sin embargo, sólo cerca de un 50% del plomo de la batería se convierte en PbO<sub>2</sub> y PbSO<sub>4</sub>. Debido a que el Pb tiene una gran masa atómica, esta convertibilidad limitada que disminuye la potencia por unidad de peso es una ventaja para la batería. Las reacciones parásitas también dan lugar a una autodescarga de la célula sin flujo de corriente por el circuito externo. Para la batería de plomo–ácido, la capacidad disminuye por la autodescarga en aproximadamente 0.5% por día.

Otra batería también frecuentemente empleada es la célula alcalina, de la que se muestra un esquema en la Figura 11.8. Se indican los elementos individuales. En esta célula el ánodo es polvo de cinc y el cátodo está en forma de pasta de MnO<sub>2</sub> mezclada con polvo de carbón para aportar conductividad. Como electrolito se usa KOH. Las reacciones del ánodo y del cátodo son



$$E^\circ = -0.76 \text{ V}$$

La batería de hidruro metálico níquel se emplea en los vehículos que se basan en el uso de un motor dc (corriente continua) para conducir por la ciudad y uno de combustión para la autovía. Un fabricante usa 38 módulos de 6 células, cada una de ellas con un voltaje nominal de 1.2 V y un voltaje total de 274 V para alimentar el vehículo. La capacidad del paquete de baterías es ~1800 W-h. Las reacciones del ánodo y el cátodo son



$$E^\circ = 0.52 \text{ V}$$

El electrolito es KOH(aq), y la reacción global es

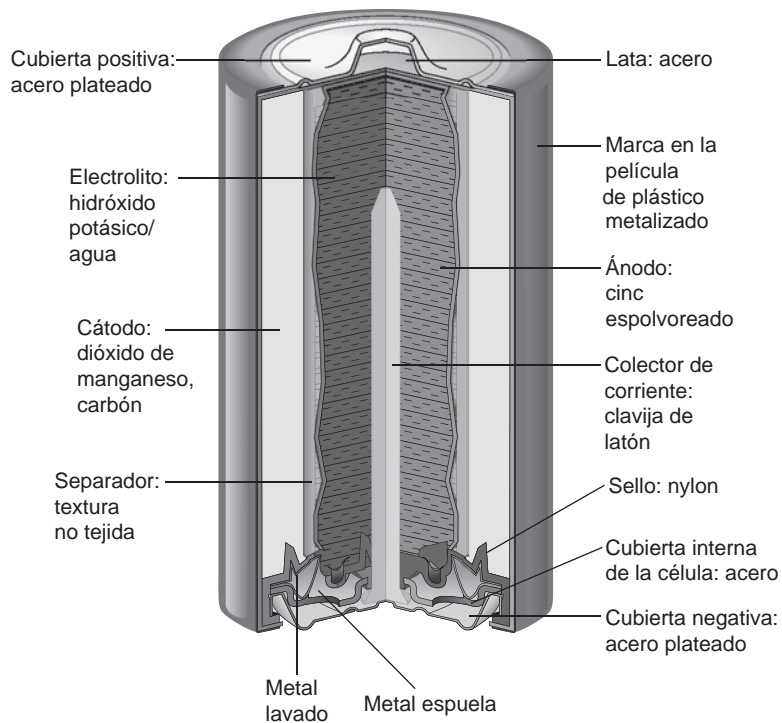


donde M designa una aleación que puede contener V, Ti, Zr, Ni, Cr, Co y Fe.

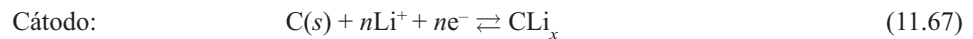
Las baterías de ion litio son de particular interés por dos razones. Debido a que el potencial de célula es elevado (~3.7 V), una sola célula produce casi el mismo voltaje que tres baterías alcalinas en serie. Adicionalmente, como el litio tiene una baja masa atómica y un potencial de célula grande, la densidad de energía (A h kg<sup>-1</sup>) de una célula de litio es ma-

FIGURA 11.8

Diagrama esquemático de una célula alcalina.



yor que la de un acumulador de plomo, en un factor de  $\sim 15$ . Las baterías recargables de litio tienen las siguientes reacciones de semicélula:



Las flechas derecha e izquierda indican las direcciones de carga y descarga, respectivamente. La reacción global es



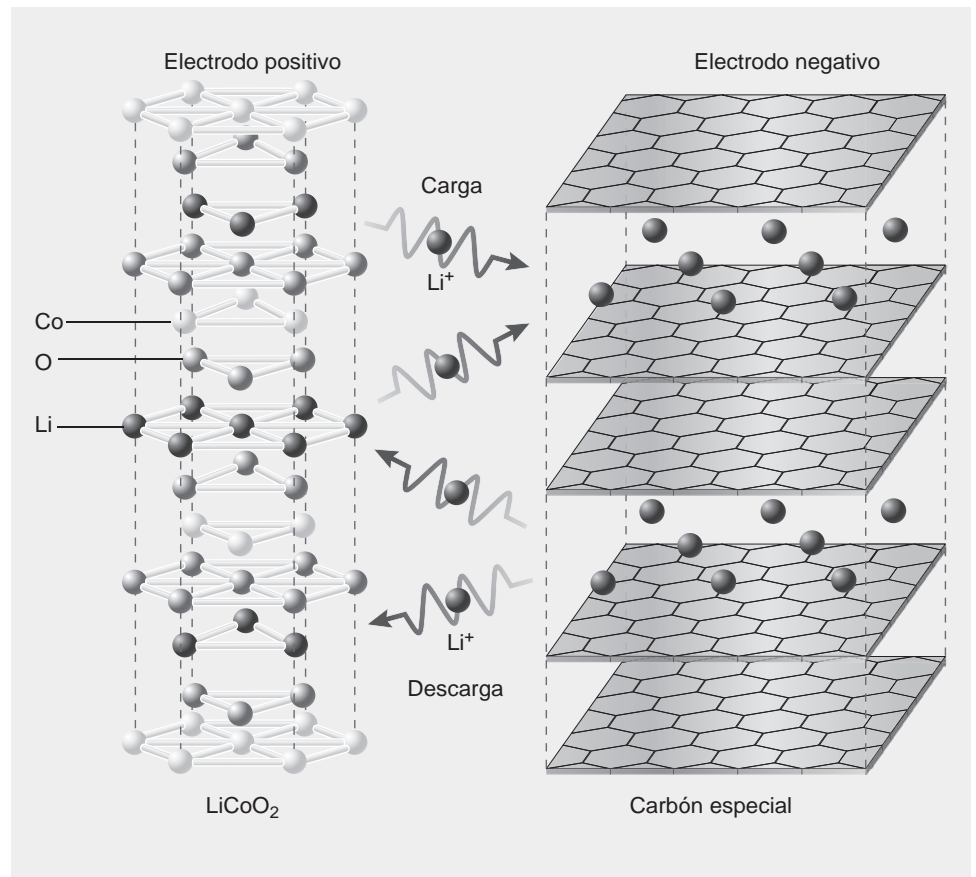
y la batería cargada totalmente tiene un potencial de célula de  $\sim 3.7$  V. La estructura de  $\text{LiCoO}_2(s)$  y  $\text{CLi}_x$  se muestran esquemáticamente en la Figura 11.9.  $\text{CLi}_x$  designa a los átomos de Li intercalados entre hojas de grafito; no es un compuesto estequiométrico.

### 11.13 Células de combustible

La principal ventaja de las células de combustible sobre las baterías es que se pueden realimentar continuamente y no requieren un tiempo de pausa para la recarga. En las células de combustible se usan varias tecnologías. La mayoría están todavía en estado de investigación y desarrollo, y sólo está disponible como tecnología liberada las células de combustible de ácido fosfórico. Todas las células de combustible usan corrientemente  $\text{O}_2$  o aire como oxidante y como combustible  $\text{H}_2$ , metano o  $\text{H}_2$  producido rectificando hidrocarburos o alcoholes. El objetivo de muchas de las investigaciones en curso es desarrollar células de combustible de oxidación directa de metanol. Debido a que el metanol es un líquido con una densidad de energía que sólo es la mitad de la gasolina, almacenar el combustible es un reto de ingeniería mucho menor que almacenar  $\text{H}_2$  gaseoso. Una aplicación primitiva de esta tecnología fueron las microcélulas de combustible que desplazaron a las baterías en los computadores y teléfonos celulares. Con una densidad de energía que es un orden de

FIGURA 11.9

El voltaje de la célula en una batería de litio se genera por el movimiento del litio entre un lugar en la superficie de  $\text{LiCoO}_2$  y una posición intercalada entre hojas de grafito.



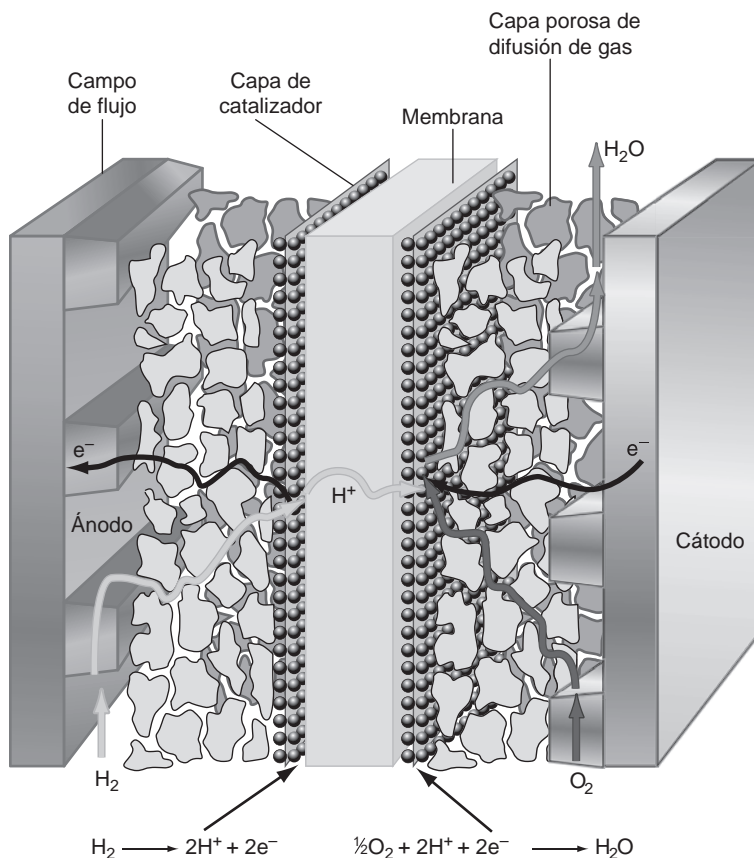
magnitud mayor que en las baterías disponibles con el mismo volumen, las células de combustible tienen mayor incidencia alimentando a dispositivos manuales. La discusión siguiente está limitada a la tecnología más conocida, la **célula de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC)**.

La célula de combustible de membrana de intercambio de protones usa  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  como reactantes y fueron originalmente usadas por la NASA en los vuelos espaciales *Gemini* de los años 60. Los principios de esta tecnología no han cambiado en los años transcurridos. Sin embargo los avances de la tecnología han aumentado significativamente la potencia generada por unidad de peso, así como por unidad de área de los electrodos. En la Figura 11.10 se muestra un esquema de un PEMFC simple y las reacciones de semicélula relevantes. El ánodo y cátodo tienen canales que transportan  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  al catalizador y a la membrana. Una capa de difusión intermedia asegura la distribución uniforme de los reactantes y la separación de los gases del agua formada en la reacción. La membrana está envuelta con un catalizador (usualmente Pt o aleaciones de Pt) que facilita la formación de  $\text{H}^+$  y la reacción entre  $\text{O}_2$  y  $\text{H}^+$ . Las unidades individuales se pueden agrupar para formar una pila de modo que el potencial de la pila es un múltiplo del potencial de la célula individual.

El corazón de esta célula de combustible es la membrana de intercambio de protones, que funciona como un electrolito sólido. Esta membrana facilita el paso de  $\text{H}^+$  desde el ánodo al cátodo en el circuito interno, y también evita que los electrones y los iones negativos se muevan en dirección opuesta. La membrana debe ser fina ( $\sim 10\text{--}100\ \mu\text{m}$ ) para permitir un transporte rápido de la carga a densidades de corriente razonablemente elevadas y no debe ser reactiva a los potenciales presentes en la célula. Las membranas más usadas son formas poliméricas del ácido perfluorosulfónico. Esas membranas son muy conductoras si están completamente hidratadas. En la Figura 11.11 se describe la estructura interna de dichas membranas. En la Figura 11.11a se ilustra cómo facilita la membrana el transporte de  $\text{H}^+$ . Describe las membranas como constituidas por cavidades

FIGURA 11.10

Diagrama esquemático de una célula de combustible de membrana de intercambio de protones. Se muestran las reacciones de semicélula. Los canales en el ánodo y en el cátodo facilitan el suministro de  $O_2$  y  $H_2$  a la célula y llevan el producto de la reacción  $H_2O$ . La capa de difusión de gas asegura que los reactantes estén uniformemente distribuidos en la superficie de la membrana.



esféricas, o micelas invertidas de  $\sim 4$  nm de diámetro, conectadas por canales cilíndricos de  $\sim 1$  nm de diámetro. El interior de las cavidades y los canales están formados por grupos  $SO_3^-$ . El esqueleto  $-CF_2-$  del polímero proporciona rigidez, hace que las membranas sean no reactivas y aumenta la acidez de los grupos terminales  $SO_3^-$ . Los  $H^+$  cargados positivamente pueden migrar a través de esta red bajo la influencia del gradiente de potencial eléctrico en la membrana que deriva de las reacciones de la semicélula. En contraste, las especies cargadas negativamente en una cavidad no pueden migrar a través de la red, debido a que son repelidas por los grupos  $SO_3^-$  cargados negativamente en los estrechos canales que conectan las cavidades adyacentes. La Figura 11.11b da una descripción más realista de la red interconectada de cavidades y canales.

La electroquímica de las dos reacciones de semicélula que se muestran en la Figura 11.10 es bien conocida. Los principales retos en la fabricación de una célula de combustible basada en la reacción global  $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$  están relacionados con el mantenimiento de un potencial de célula elevado con la necesaria salida de corriente. Se han seguido varias estrategias para mejorar el rendimiento de las células de combustible de membrana de intercambio de protones. La optimización de la interfase entre el elemento de difusión de gas y la membrana ha sido el área de progreso más importante. El uso de poros y materiales finamente divididos permite maximizar el área de la superficie de los electrodos por unidad de volumen de célula de combustible. La integración cuidadosa del catalizador y la superficie de la membrana también permite minimizar la cantidad del costoso catalizador basado en Pt. Un objetivo futuro es desarrollar las condiciones operativas que no requieren  $H_2$  altamente puro. Corrientemente, se necesita elevada pureza a causa de que trazas ( $\sim 50$  ppm) de CO envenenan la superficie del catalizador de Pt y lo vuelven inactivo para la disociación de  $H_2$ . Las células de combustible que operan a temperaturas por encima de  $100^\circ C$  son menos sensibles al envenenamiento por CO. Sin embargo, la operación a esas temperaturas requiere membranas de intercambio protónico que usan líquidos iónicos diferentes del agua, para mantener una alta conductividad.



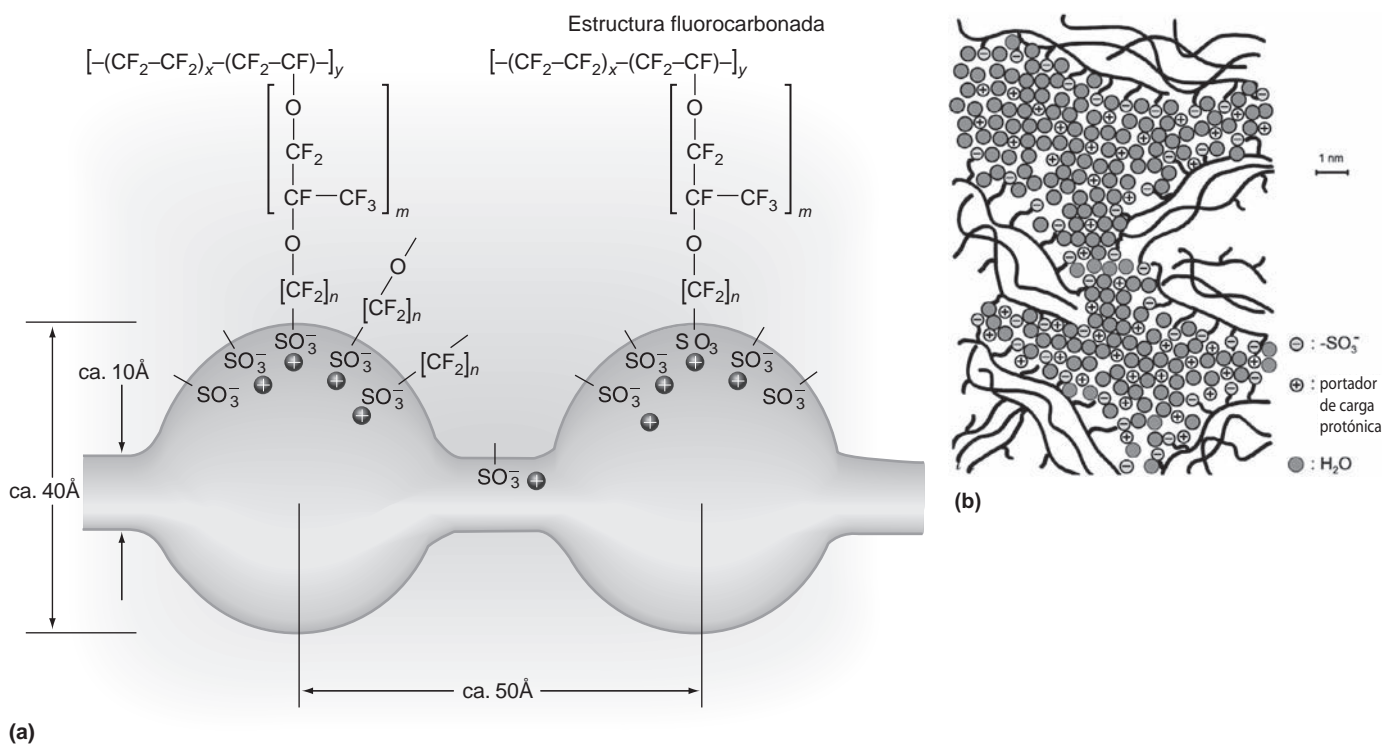


FIGURA 11.11

Diagrama de la membrana de intercambio de protones, indicando los grupos funcionales presentes en las cavidades y en los canales de conexión. [Parte (a) tomada con permiso de C. H. Hamann *et al.*, *Electrochemistry*, Figure 7.6, page 297, Wiley-VCH, New York, 1998; part (b) "A proton exchange membrane". K. D. Kreuer, *Hydrocarbon Membranes*, chapter 33 in W. Vielstich *et al.*, Eds., *Handbook of Fuel Cells*, Volume 3, *Fuel Cell Technology and Applications*, Part 1, Figure 1, page 423, John Wiley and Sons, Ltd, 2003. Cortesía del Dr. Klaus-Dieter Kreuer, Maier Department, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung.]

## SUPLEMENTO

## 11.14 Electroquímica a escala atómica

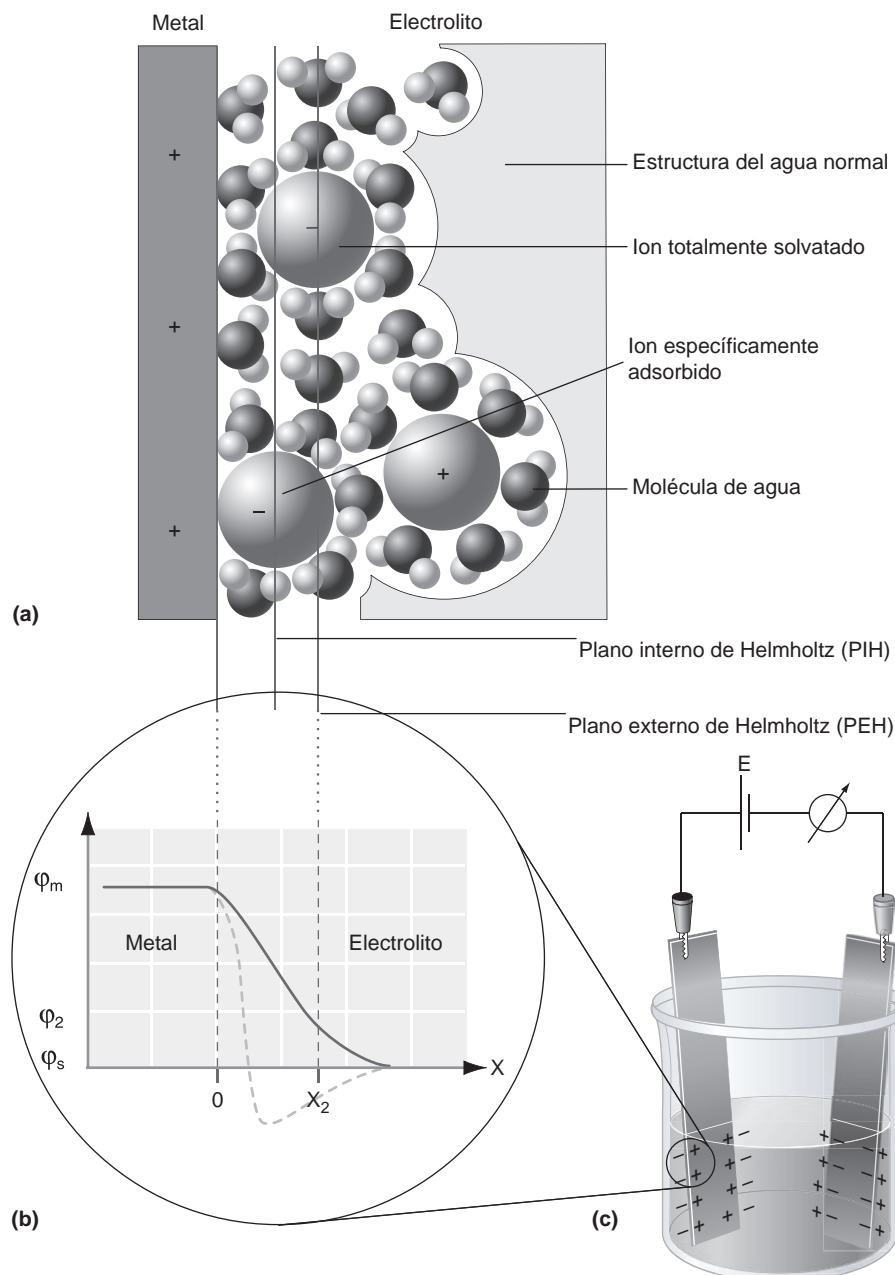
La reacción de semicélula  $\text{Cu}^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}(s)$  solamente describe un proceso global. ¿Qué se conoce de esta reacción a escala atómica? Para enfocar la cuestión nos referimos a un artículo de revisión de Dieter Kolb [*Surface Science* 500 (2002), 722–740].

Primeramente describimos la estructura de la interfase entre la disolución y el electrodo de metal de una célula electroquímica, que se conoce como la doble capa eléctrica. En buena aproximación, la interfase se puede modelar como un condensador de placas paralelas, como se describe en la Figura 11.12a. En esta figura, la placa cargada positivamente es el electrodo de metal y la placa negativa la forman los iones negativos que están rodeados de sus capas de solvatación. Hay dos tipos de iones negativos en la interfase que se distinguen por las interacciones que mantienen en esta región. Específicamente los iones enlazados son aquellos que forman un enlace químico con uno o más átomos metálicos de la superficie del electrodo. Ejemplos de iones enlazados específicamente son  $\text{Cl}^-$  y  $\text{Br}^-$ . Para estos iones es ventajoso formar enlaces con la superficie, porque las moléculas de agua en sus capas de solvatación no están tan fuertemente ligadas como los iones positivos, tales como  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ . En estos iones falta la parte de la capa de solvatación dirigida hacia los átomos del electrodo a los que el ion está enlazado. El plano que pasa por el centro de los iones específicamente adsorbidos se conoce como plano interno de Helmholtz. El segundo tipo de iones que se encuentran próximos al electrodo cargado consisten en iones totalmente solvatados, que se llaman iones no adsorbidos específicamente. El plano que pasa a través del centro de los iones no adsorbidos específicamente se conoce como plano externo de Helmholtz. Los iones positivos totalmente solvatados se encuentran fuera de la doble capa eléctrica.

Como se muestra en la Figura 11.12b, la caída del potencial eléctrico entre el electrodo de metal y la disolución de electrolito ocurre en una distancia muy pequeña, de aproximadamente 3 nm, resultando un campo eléctrico en la doble capa eléctrica de  $3 \times 10^7 \text{ V cm}^{-1}$ . Debido a que la carga que puede ser acomodada en la superficie del electrodo por los iones adsorbidos específicamente y no específicamente es del orden de 0.1–0.2 electrones por átomo de metal en la superficie, la doble capa eléctrica tiene una gran capacidad, del orden de  $20\text{--}50 \mu\text{C cm}^{-2}$ . Para una diferencia de potencial típica entre el electrodo y la disolución de  $\sim 1 \text{ V}$ , la energía almacenada en el condensador interfacial puede ser de  $150 \text{ kJ kg}^{-1}$ . Como esta densidad es muy

FIGURA 11.12

(a) Doble capa eléctrica, mostrando los iones adsorbidos específica y no específicamente y moléculas de agua y los planos de Helmholtz interno y externo. (b) Variación del potencial eléctrico en la doble capa eléctrica que tiene un espesor  $\sim 3$  nm. Se pueden ver dos líneas que pasan a través del centro de un ion adsorbido no específicamente y a través de un ion adsorbido específicamente. (c) La célula electroquímica. Se indica la parte que se muestra muy ampliada en los apartados (a) y (b). [Cortesía del Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]



elevada, los condensadores electroquímicos se pueden usar para proporcionar energía eléctrica de reserva en la eventualidad de un fallo en la potencia de los dispositivos electrónicos. Nótese en la Figura 11.12b que el potencial eléctrico tiene una caída al valor medio de la disolución a una distancia de aproximadamente 5 nm. Todos los aspectos importantes de una reacción electroquímica ocurren en esta región inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo.

Habiendo descrito la estructura de la disolución adyacente a la superficie de los electrodos, ¿qué puede decirse acerca de la estructura de la superficie del electrodo a escala atómica? Mucho de lo que sabemos de la estructura de la superficie del electrodo a escala atómica se ha conocido usando el microscopio de efecto túnel de barrido (STM, *Scanning Tunneling Microscope*) discutido en el Capítulo 16, y se anima al lector a revisar este material antes de proseguir. En un STM, un punzón de metal se sitúa a 0.5–2 nm de una superficie conductora, y a esas distancias los electrones pueden pasar por efecto túnel del punzón a la superficie. La corriente túnel cae exponencialmente con la distancia punzón–superficie. Usando elementos piezoeléctricos, se varía la altura del punzón cuando se barre la superficie para mantener la corriente túnel en un valor constante, típicamente 1 nA. El voltaje aplicado al elemento piezoeléctrico normal a la superficie es una medida directa de

FIGURA 11.13

Descripción esquemática de un STM. Los elementos piezoeléctricos marcados con  $x$  e  $y$  se usan para el barrido con el punzón paralelo a la superficie y el elemento  $z$  se usa para variar la distancia punzón-superficie. La ampliación muestra una imagen muy magnificada de la región entre el final del punzón y la superficie. La línea de trazos es un corte a través de un mapa de contorno de la superficie resultante de la medida. [Cortesía del Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

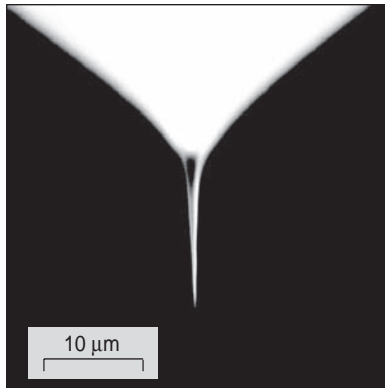
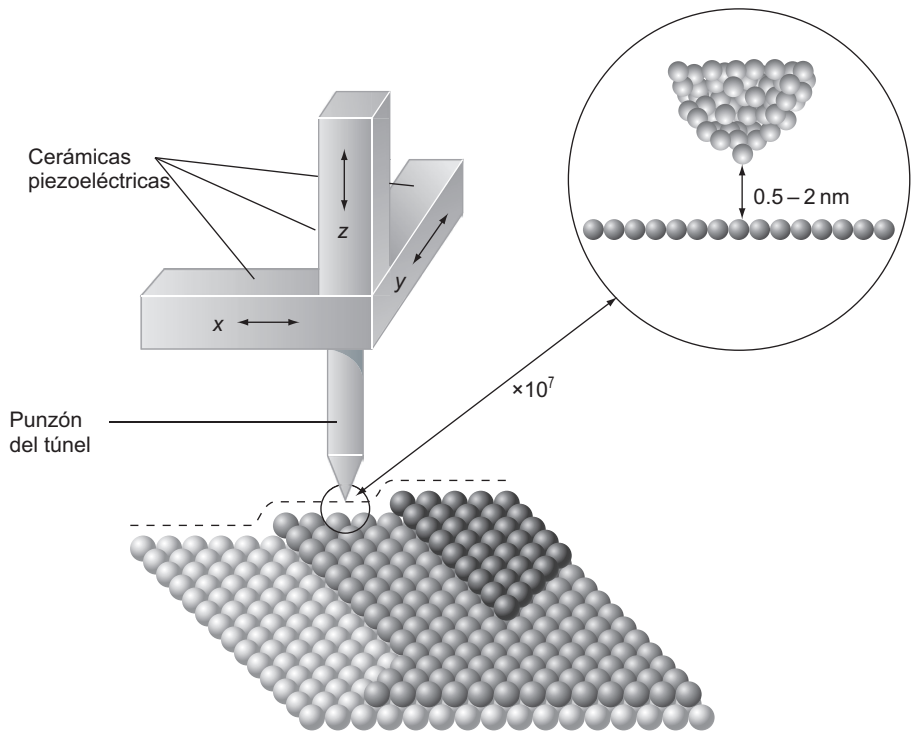


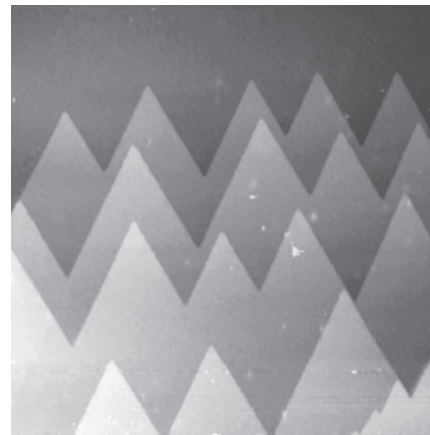
FIGURA 11.14

Se pueden preparar punzones STM muy estilizados usando agua fuerte electroquímico. En un STM electroquímico, el mango del punzón se reviste de un material aislante para suprimir la conducción óhmica entre el punzón y la superficie a través de la disolución de electrolito. [Cortesía del Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

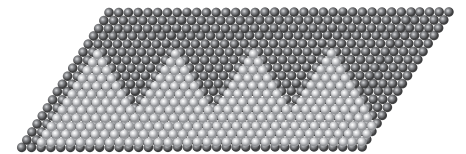
la altura sobre la superficie a un punto paralelo a ella. Esos valores de voltaje se usan para construir un mapa topográfico de la superficie. En la Figura 11.13 se muestra una descripción esquemática de un STM.

En un STM electroquímico, el punzón se reviste de un material aislante, excepto la vecindad inmediata a la región del efecto túnel, como se ilustra en la Figura 11.14, para evitar el paso de corriente del punzón a la superficie a través de la disolución de electrolito conductora.

La estructura de una superficie electroquímica en un entorno electroquímico depende de las posibles reacciones que el electrodo pueda sufrir en la disolución, y el potencial aplicado. Para un material como el platino, que no se oxida fácilmente, es posible, mediante una cuidadosa preparación, obtener un electrodo que sea virtualmente idéntico al que se espera de



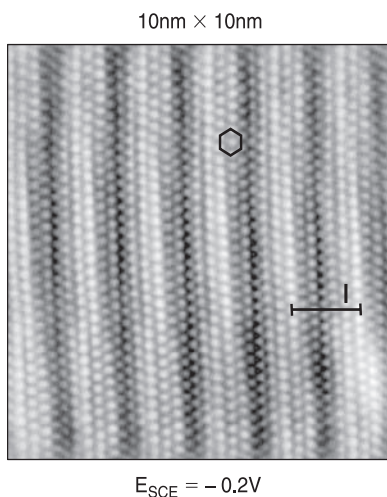
(a) 1000 nm × 1000 nm



(b)

FIGURA 11.15

(a) Una imagen 1000nm × 1000nm STM de un electrodo de platino bien preparado mostrando una capa muy empaquetada de átomos de platino en la superficie. La imagen muestra varias terrazas apiladas, cuya altura difiere en una capa atómica. (b) Modelo de bolas mostrando la estructura de capas atómicas subyacente en la imagen (a). Sólo se observan en (a) los bordes de los escalones en los que el borde consta de una fila de átomos muy empaquetados. Nótese el desplazamiento lateral de las sucesivas terrazas cada vez más altas, que son características del apilado en planos de una red cúbica centrada en las caras. [Imagen (a) cortesía del Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]



**FIGURA 11.16**

Una imagen  $10\text{nm} \times 10\text{nm}$  de un electrodo de oro bien preparado. Cada punto corresponde a un átomo de Au individual. La capa más superior sufre una reconstrucción para formar una capa muy empaquetada de simetría hexagonal, indicada con el hexágono. Debido a que esta capa hexagonal no coincide con la red cuadrada subyacente, el plano de la superficie está pandeado con la unidad marcada con  $l$  repetida. En la parte inferior,  $E_{\text{SCE}}$  indica que el potencial se mide relativo al electrodo de calomelanos estándar, para el que la reacción de la semicélula es  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ . [Cortesía del Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

**FIGURA 11.17**

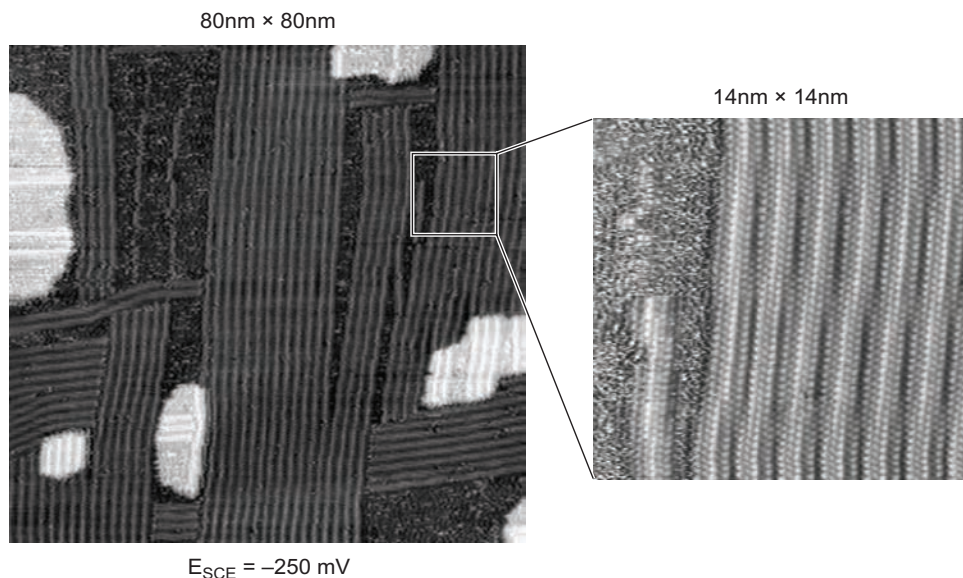
Imágenes STM de un electrodo de oro en el que la reconstrucción de la capa superior no es completa. Las áreas claras son islas de Au. Nótese que la reconstrucción procede según las dos direcciones perpendiculares. Esto ocurre porque la estructura de red subyacente tiene simetría cuadrada. [Cortesía del Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

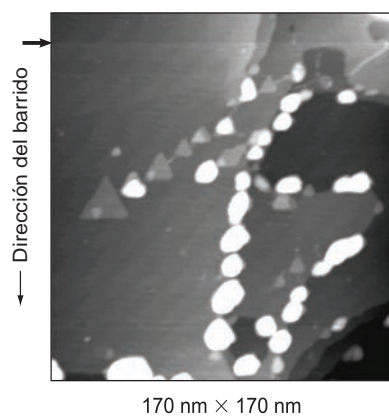
la estructura cristalina del material del electrodo. Un ejemplo de este caso ideal se muestra en la Figura 11.15a para una superficie del electrodo de platino. La gran mayoría de los átomos de platino de los electrodos están en sus posiciones de red ideales. Un número mucho más pequeño están localizados en los escalones que aparecen en los bordes de las grandes terrazas que forman las estructuras de largo alcance de la superficie. En la Figura 11.15b se muestra el detalle de la disposición de los átomos de platino en el borde de la terraza. Pese a que los átomos de los escalones son una minoría del total de átomos de la superficie, juegan un papel significativo en los procesos electroquímicos, como mostraremos más adelante.

En el caso del electrodo de platino, la superficie corresponde al plano empaquetado más densamente de la red cúbica centrada en las caras, que tiene la energía superficial más baja. ¿Cuál es la estructura a nivel atómico de la superficie de un electrodo si el plano de la superficie no es el de energía superficial más baja? La Figura 11.16 muestra un ejemplo de este caso. La superficie de oro consta de una disposición cuadrada de átomos de Au en lugar de capas empaquetadas con la energía más baja, que tiene simetría exagonal. Para minimizar su energía, la superficie de más arriba sufre una reconstrucción a una capa empaquetada con la estructura mostrada en la Figura 11.15b. Debido a que la capa superficial hexagonal y la red cuadrada subyacente no tienen la misma simetría, la capa superior del electrodo está pandeada.

El proceso en el que la superficie del electrodo sufre la reconstrucción descrita anteriormente se puede imaginar con un STM electroquímico, como se muestra en la Figura 11.17. Las áreas claras en esta imagen son islas de oro, alrededor de las cuales debe girar la reconstrucción. Debido a la simetría cuadrada de las capas subyacentes, la reconstrucción procede en dos dominios a lo largo de dos direcciones orientadas formando un ángulo de  $90^\circ$  entre sí. Nótese los defectos en las capas reconstruidas que derivan de un meandro de una parte reconstruida de un dominio, defectos que derivan a través de la intersección de dos dominios de orientación diferente, así como los defectos debidos a las islas de Au presentes en la superficie.

Volvamos a la influencia de los defectos de la superficie en las reacciones electroquímicas. Si un electrodo de Au se sumerge en una disolución de  $\text{CuSO}_4$ , y se ajusta apropiadamente el potencial, el Cu se depositará en el electrodo, como se describe en la reacción  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ . ¿Cómo crece la capa de Cu sobre la superficie de Au? La respuesta la proporciona la imagen STM mostrada en la Figura 11.18. La etapa inicial de la película de Cu es la formación de pequeñas islas de Cu que están exclusivamente localizadas en los ejes de los escalones de la superficie subyacente de Au. Esto se puede comprender teniendo en cuenta que el número de coordinación del átomo de Cu en los sitios del oro en el borde del escalón es mayor que en la porción plana de la superficie. Cuanto más cobre se deposita, las islas inicialmente formadas crecen en forma lateral y eventualmente emergen para formar una capa uniforme.





**FIGURA 11.18**

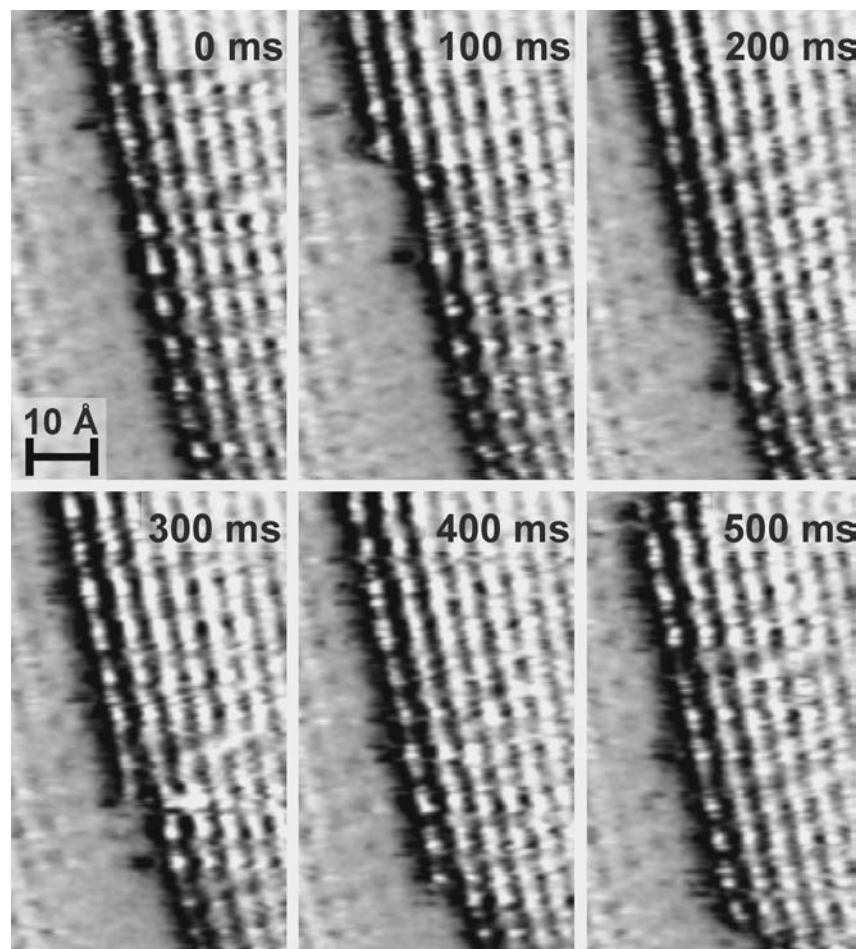
Imagen de un electrodo de oro en el que se ha depositado electroquímicamente una pequeña cantidad de cobre. Nótese que el Cu se deposita en forma de pequeñas islas que están ancladas al borde de escalones del electrodo de oro subyacentes. La deposición se inicia en la flecha horizontal de la figura. En este punto, el potencial del electrodo crece hasta el valor que permite que tenga lugar la reacción  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{s})$ . [Cortesía del Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, University of Ulm.]

Se pueden formular varias conclusiones importantes relativas al crecimiento de las películas de metal depositadas electroquímicamente a partir de estos estudios. El hecho de que se observe crecimiento de las islas en lugar de deposición al azar de átomos de Cu, indica que los átomos de Cu inicialmente adsorbidos, tienen una movilidad paralela a la superficie. Se difunden a través de la región limitada de la superficie hasta que encuentran el eje de una isla. Como los sitios de estos ejes tienen un número de coordinación más elevado que los sitios de la terraza, se ligan fuertemente y no se difunden más. La otra conclusión que se puede esbozar es que la película de metal crece en una capa cada vez. No se nuclea una segunda capa hasta que la capa subyacente está casi completada. El crecimiento capa a capa asegura que se forme una película cristalina y compacta.

Como muestra la deposición de Cu sobre un electrodo de oro, los bordes de los escalones juegan un papel central en la formación de las capas depositadas electroquímicamente. Pese a que poco numerosos, los defectos superficiales tales como los bordes de los escalones o sitios vacantes juegan un papel importante en la química de un amplio rango de procesos químicos, incluyendo el craqueo catalítico del petróleo y la corrosión de metales.

La microscopía de efecto túnel de barrido electroquímico ha proporcionado nuevos puntos de vista de los procesos subyacentes a nivel atómico en las disoluciones electroquímicas de un electrodo metálico. Para llevar a cabo estos estudios, se construyó un STM que permitía obtener 25 imágenes por segundo. Una comparación de las imágenes obtenidas con un espaciado temporal muy pequeño permite que los investigadores sigan el proceso. [O. Magnussen *et al.*, *Electrochimica Acta*, 46 (2001), 3725–3733]. Se observó una forma de crecimiento en la que los átomos individuales se añaden a una sola fila del borde de una terraza, como se muestra en la Figura 11.19.

Sin embargo, se observó un segundo e inesperado modo de crecimiento y disolución en el que segmentos enteros de una fila pueden crecer o disolverse colectivamente. Ajustando

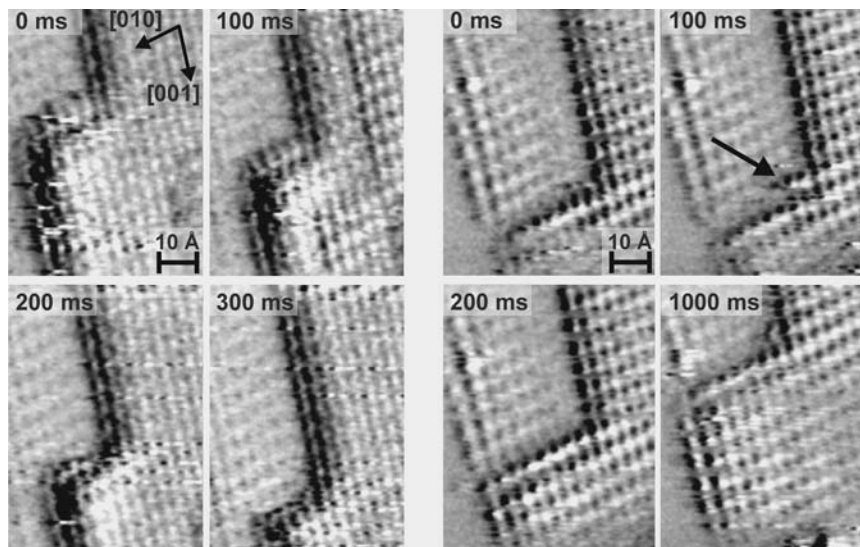


**FIGURA 11.19**

Se muestra una serie de imágenes tomadas en los intervalos de tiempo indicados cuando el Cu se deposita electroquímicamente sobre un electrodo de cobre. Nótese como crece una fila individual en el borde de la terraza superior desde la primera hasta la última imagen. [Foto cortesía del Profesor Dr. Rolf Jurgen Behm/University of Ulm. Magnussen *et al.*, “In-Situ Atomic-Scale Studies of the Mechanisms and Dynamics of Metal STM”, Figure 1, *Electrochimica Acta* 46 (2001), 3725–3733, p. 3727.]

FIGURA 11.20

Ejemplos de la eliminación concertada de todo o de escalones múltiples en un electrodo de cobre: (a) disolución y (b) crecimiento. Los tiempos a los que se adquirieron las imágenes son relativos al que se muestra en la primera imagen. [Foto cortesía del Profesor Dr. Rolf Jurgen Behm/University of Ulm. Magnussen *et al.*, “In-Situ Atomic-Scale Studies of the Mechanisms and Dynamics of Metal STM”, Figure 2, *Electrochimica Acta* 46 (2001), 3725–3733.]



ligeramente el potencial de electrodo, se puede iniciar bien el crecimiento de Cu o su disolución. La Figura 11.20a muestra una secuencia de imágenes de la disolución del electrodo y la Figura 11.20 muestra una secuencia de la deposición de Cu sobre el electrodo. En ambos casos, se depositan de una vez filas o segmentos de fila, en lugar de átomo a átomo como se describe en la Figura 11.19.

El electrodo de Cu tiene una simetría cuadrada en este caso, y se podría suponer que el crecimiento y la disolución ocurren con igual probabilidad en una de las dos direcciones, formando un ángulo de  $90^\circ$  entre sí. Sin embargo, las imágenes de la Figura 11.20 indican que no es el caso. El crecimiento o disolución ocurren solamente en la dirección etiquetada como (001) y no en la (010). Este comportamiento es consecuencia de la estructura a nivel atómico de los iones  $\text{Cl}^-$  del electrolito HCl, adsorbidos específicamente. Esta estructura se muestra en la Figura 11.21, y consta de una red cuadrada que tiene una longitud de célula unidad más grande que la red de Cu subyacente, y está rotada  $45^\circ$  con respecto a la red de Cu.

La capa de  $\text{Cl}^-$  adsorbido elimina la equivalencia de las direcciones (010) y (001) según se muestra en la Figura 11.22. Las roscas formadas en los bordes de los escalones a lo largo de esas dos direcciones tienen estructura diferente. Por tanto, es de esperar que tengan diferente reactividad en el proceso/disolución. Como muestran estos experimentos, los iones específicamente adsorbidos juegan un papel central en una reacción electroquímica.

La posibilidad de usar STM para comprobar que un electrodo es cristalino y tiene una baja densidad de defectos ha facilitado la interpretación de los resultados experimentales obtenidos mediante las técnicas electroquímicas clásicas. Un ejemplo es la voltametría cíclica, en la que el potencial del electrodo se varía linealmente con el tiempo para a continuación invertir el potencial y volver al valor inicial. Conforme se varía el potencial se mide la corriente del electrodo. Debido a que el área de una representación de la corriente frente al tiempo es la carga eléctrica, la voltametría cíclica proporciona un camino para identificar regiones de potencial en las que se transfiere una cantidad significativa de carga hacia o desde el electrodo. Ésas son las regiones en las que proceden las reacciones electroquímicas. Un ejemplo de voltamograma cíclico para la deposición de menos de una monocapa de Cu sobre un electrodo de oro se muestra en la Figura 11.23.

Los estudios STM muestran que el Cu puede formar una estructura ordenada de baja densidad sobre la superficie que tiene una cobertura saturada en 0.67 de una monocapa, y una estructura de una monocapa que tiene la misma estructura de la del electrodo de Au subyacente. La deposición de metal comienza a ocurrir a un potencial de 0.4 V y la superficie está totalmente cubierta cuando el potencial ha bajado hasta 0 V. La deposición corresponde a una corriente positiva en la Figura 11.23 (la dirección de barrido es de derecha a izquierda en la figura), y la disolución corresponde a una corriente negativa (izquierda a derecha en la figura). Se observan dos picos bien definidos en ambas direcciones de creci-

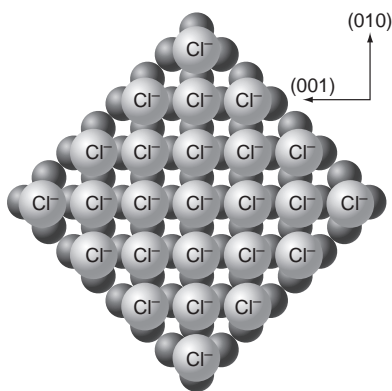
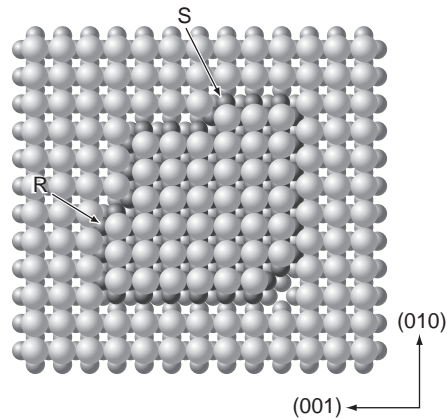


FIGURA 11.21

Como los iones  $\text{Cl}^-$  son grandes no pueden formar la misma estructura que la superficie de Cu subyacente. En lugar de ello, forman una red cuadrada que está girada  $45^\circ$  con respecto a la célula unidad de cobre.

FIGURA 11.22

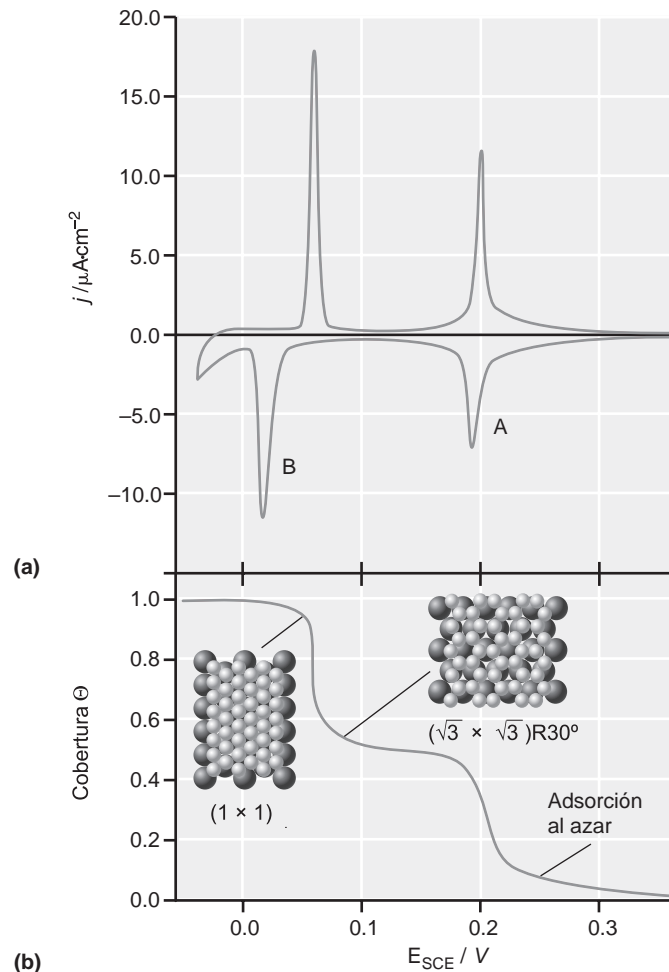
Los enroscados formados en los bordes de los escalones según las direcciones (010) y (001) tienen estructura una diferente. Esto explica la diferente reactividad observada según esas direcciones, como se muestra en la Figura 11.20. Los pequeños círculos gris oscuro denotan los átomos de Cu y los círculos grandes gris claro denotan los iones  $\text{Cl}^-$  adsorbidos específicamente [Cortesía del Profesor Dr. Rolf Jürgen Behm/University of Ulm.]



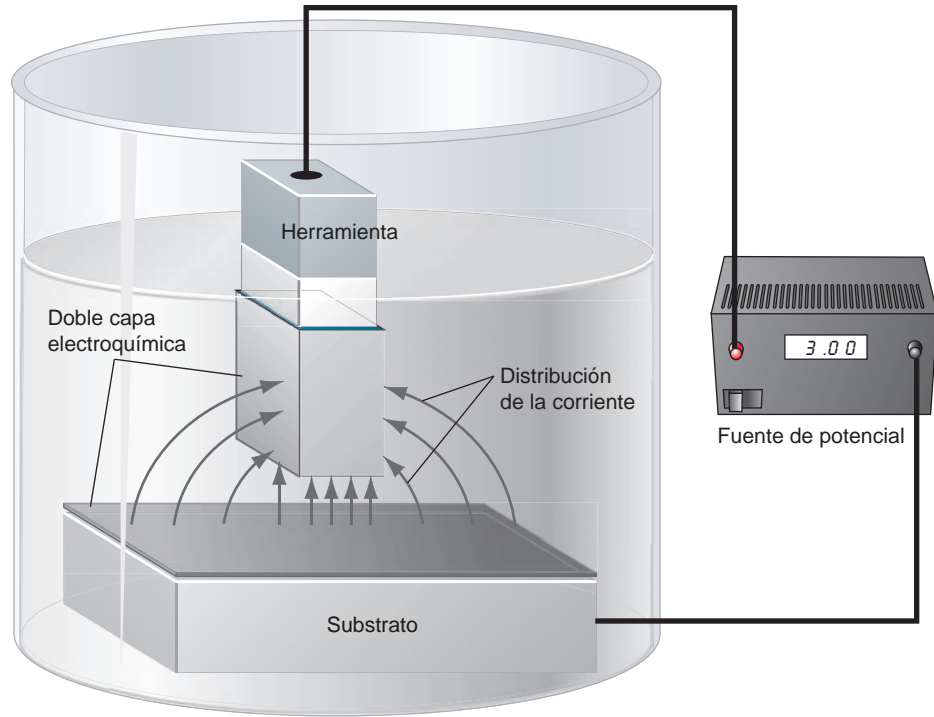
miento y disolución. La fem asociada a esos picos se puede usar para calcular  $\Delta G_f^\circ$  asociado a la formación de átomos de Cu enlazados químicamente a los sitios de la superficie de Au característicos de las diferentes geometrías de las dos fases de Cu ordenadas. Ambos picos se dan a un potencial menor que el necesario para depositar cobre sobre un electrodo de cobre, debido a que los átomos de Cu están más fuertemente enlazados a los sitios de la superficie en la superficie de Au que en la de cobre. Nos referimos a una deposición bajo potencial para resaltar que el potencial es menor que el esperado para un material depositado sobre sus propias redes. La combinación de la determinación estructural a nivel atómico proporcionado por STM y la relación  $I-V$  proporcionada por la voltametría cíclica es muy adecuada para comprender los procesos electroquímicos en las superficies.

FIGURA 11.23

(a) Voltametría cíclica para la deposición/disolución de Cu sobre un electrodo de un cristal único de oro bien ordenado. Midiendo el área bajo los picos, se puede determinar la cantidad total de Cu depositada o disuelta. Este resultado se representa en (b). La distancia, en voltaje, de los picos A y B desplazados en el proceso de disolución con respecto a los valores correspondientes al proceso de deposición, es una medida de la velocidad de transferencia de los electrones en el proceso. [Cortesía del Dr. D. M. Kolb, Department of Electrochemistry, Universidad de Ulm.]



**FIGURA 11.24**  
 Caminos posibles de la corriente entre una herramienta y un electrodo sumergido en una disolución de electrolito. Antes de que pueda proceder una reacción, la capacidad de la doble capa eléctrica debe alcanzar su valor total. [Reimpreso con permiso de A. L. Trimmer *et al.*, “Single-Step Electrochemical Machining of Complex Nanostructures with Ultrashort Voltage Pulses”, Figure 1, *Applied Physics Letters* 82 (19) (2003), 3327, © 2003 American Institute of Physics.]



SUPLEMENTO

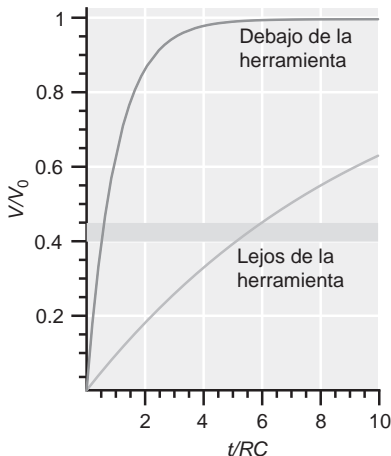
### 11.15 Uso de la electroquímica para mecanizar a nanoescala

Muchas tecnologías actuales requieren la fabricación de dispositivos en miniatura con control dimensional en la escala de micras o nanómetros. Por ejemplo, los métodos litográficos que se usan para hacer las plantillas empleadas en la fabricación de los circuitos integrados. Hasta recientemente, las técnicas de mecanizado electroquímicas no han sido capaces de proporcionar un control dimensional menor de  $10 \mu\text{m}$  por una razón relacionada con la capacidad de la doble capa eléctrica. Si se cambia el voltaje externo de una célula electroquímica, ¿Cuán lejana está la célula de alcanzar el equilibrio con respecto a la distribución de potencial? Como hemos discutido en la sección previa, la región de la doble capa eléctrica se puede modelar como un gran condensador que debe cargarse hasta el valor del nuevo potencial conforme se cambia el voltaje externo. La corriente debe fluir a través de la disolución de electrolito, que tiene una resistencia óhmica, y la célula se debe modelar como un circuito en serie  $R$ - $C$  con  $R$  igual a la resistencia eléctrica de la disolución, y  $C$  igual a la capacidad de la doble capa eléctrica.

Si se sitúa una herramienta metálica muy próxima a un electrodo, la resistencia asociada al camino de la corriente entre la herramienta y el electrodo, depende del camino, como se muestra en la Figura 11.24. Aquellos caminos inmediatamente por debajo de la herramienta tienen resistencias eléctricas pequeñas. Puede demostrarse que el voltaje independiente del tiempo en el condensador en un circuito en serie  $R$ - $C$  viene dado por

$$V(t) = V_0(1 - e^{-t/RC}) \tag{11.69}$$

En la Figura 11.25 se muestra la velocidad a la que crece  $V/V_0$  en un punto de la superficie directamente debajo de la herramienta y un punto situado en una cara de la herramienta. Por debajo de la herramienta, el potencial alcanza su valor total en un tiempo mucho menor que fuera de esta región. Hasta que el potencial no alcance el valor requerido para la reacción química de interés, la reacción no tendrá lugar. Rolf Schuster y colaboradores [*Electrochimica Acta* 48 (2003), 20] han usado este hecho para suministrar el voltaje ex-



**FIGURA 11.25**  
 Ratio  $V/V_0$  en función de  $t/RC$  para un punto debajo de la herramienta y otro delante de la herramienta en un punto en que la resistencia según el camino es 10 veces más elevada.



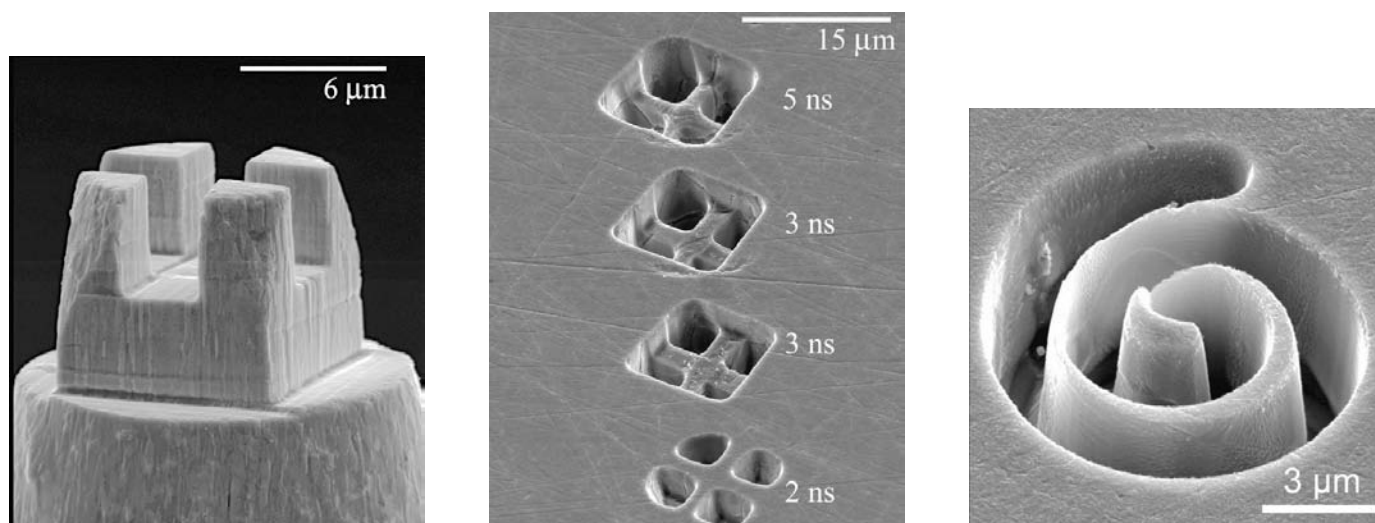


FIGURA 11.26

Resultados obtenidos usando mecanizado electroquímico de níquel en una disolución de HCl con las herramientas mostradas en la imagen de la izquierda. Nótese la dependencia de la resolución de la longitud con la duración del pulso en la imagen del centro. Las imágenes de la izquierda y del centro están tomadas con permiso de A. L. Trimmer *et al.*, *Applied Physics Letters* (2003), 82, 3327–3329; la imagen de la derecha con permiso de M. Kock *et al.*, *Electrochimica Acta*, Volume 48, Issues 20–22, 30 September 2003, pages 3213–3219, Fig. 7, p. 3218.]

terno en forma de pulso corto, en lugar de como un voltaje dc. En consecuencia, la reacción de interés ocurre directamente bajo la herramienta y lo que se extiende fuera de esta región es despreciable. Por ejemplo, si la reacción de disolución en la que un material se retira de la pieza de trabajo solamente tiene lugar a potenciales más elevados que el indicado por la barra horizontal de la Figura 11.25, sólo tendrá lugar bajo la herramienta con un pulso suficientemente corto. Nótese que si se aplica un potencial dc en lugar de un pulso, la reacción no se localizará.

En la Figura 11.26 se muestran ejemplos de formas que se han generado de esta manera, por disolución de metales. Se ha obtenido una resolución de  $\sim 20$  nm usando pulsos de 200-ps de duración.

#### SUPLEMENTO

### 11.16 Potenciales de semicélula absolutos

Los potenciales de célula relacionados en las Tablas 11.1 y 11.2 (véase Apéndice B, Tablas de datos) son medidas relativas al electrodo de hidrógeno estándar. Debido a que una célula electroquímica consta de dos semicélulas, cualquier referencia común a los potenciales de semicélula se cancela cuando se calcula el potencial de célula. Por esta razón, las constantes de equilibrio, coeficientes de actividad y dirección del cambio espontáneo se pueden calcular sin los potenciales de semicélula absolutos. Sin embargo, no hay razón en principio para no determinar los potenciales de semicélula. La dificultad es diseñar un experimento apropiado para medir esta cantidad. Recordemos que poniendo una salida de un voltímetro en un electrodo y la segunda salida en la disolución no obtenemos el potencial de célula discutido en la Sección 11.2. Pese a que no son necesarios para discutir las reacciones electroquímicas, los potenciales de semicélula absolutos son útiles para formular un modelo microscópico de los procesos electroquímicos. Por ejemplo, los valores absolutos de los potenciales de semicélula permiten calcular directamente la energía de Gibbs de solvatación de un ion implicado en una reacción redox, en lugar de relegarlo al cálculo como se esbozó en la Sección 10.2. A continuación describimos un método para determinar los

potenciales de célula que formuló R. Gomer y G. Tryson [*J. Chem. Phys.* 66 (1977), 4413–4424]. La siguiente discusión supone familiaridad con el modelo de la partícula en la caja de la conducción de electrones en un metal (véanse Capítulos 15 y 16).

Consideremos la célula electroquímica mostrada esquemáticamente en la Figura 11.27. Se describe la conducción de electrones en cada electrodo metálico usando el modelo de la partícula en una caja estando llenos todos los niveles de energía hasta el nivel más alto ocupado, llamado nivel de Fermi. La distancia vertical corresponde a la energía de una carga test negativa y el eje horizontal corresponde a la distancia. La doble capa actúa como condensador, y desplaza el potencial en la disolución con relación al nivel de Fermi en la cantidad  $qV_{MS1}$  o  $qV_{MS2}$ , como se muestra en la Figura 11.27. El potencial de la doble capa se describe como lineal en lugar de su variación correcta mostrada en la Figura 11.12. Para extraer un electrón de un metal del nivel de Fermi es necesario proporcionarle una cantidad de energía igual a la **función de trabajo**,  $\phi$ . La función de trabajo de un metal es análoga a la energía de ionización de un átomo, y metales diferentes tienen valores diferentes de la función de trabajo. Debido a la presencia de la doble capa en cada electrodo, un ion cargado negativamente tiene una energía más baja en el seno de la disolución que en la superficie de un electrodo.

¿Cómo reflejar las dos líneas de semicélulas en un diagrama de energía? Esta cuestión se puede responder usando el hecho de que el potencial electroquímico de un electrón en un metal es la energía de Fermi. Si dos metales se ponen en contacto, los electrones fluyen de un metal a otro hasta que el potencial electroquímico del electrón es el mismo en los dos metales. Esto es equivalente a decir que los niveles de Fermi de los dos electrodos tienen la misma energía. El equilibrio



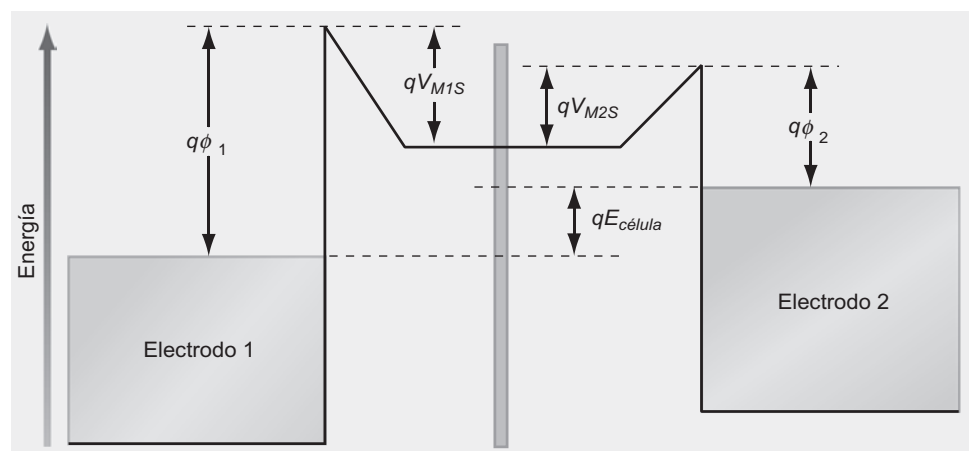
que se establece separadamente en cada célula determina la pendiente del potencial eléctrico en la doble capa y, por tanto, desplaza el nivel de Fermi de cada electrodo metálico con relación a la energía en el seno de la disolución. Por tanto, los niveles de Fermi de los dos electrodos están exactamente desplazados en la energía de Gibbs:

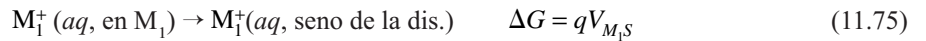
$$\Delta G = -eE_{célula} \quad (11.71)$$

¿Cómo se puede definir un potencial de semicélula absoluto que sea consistente con el diagrama de energía de la Figura 11.27? Para responder a esta cuestión, hay que calcular el trabajo reversible y, por tanto, la energía de Gibbs asociada a la reacción de semicélula  $M^{n+}(aq) + ne^{-} \rightarrow M(s)$ . Por simplicidad, suponemos que  $n = 1$ . Debido a que  $G$  es una función de estado, se puede elegir cualquier camino conveniente entre los estados inicial del átomo metálico en el sólido y el estado final del ion en el seno de la disolución y el electrón en el nivel de Fermi del electrodo. Descomponiendo este proceso global en las etapas individuales mostradas en las siguientes ecuaciones se simplifica el análisis. Se indica  $\Delta G$  asociada a cada etapa.

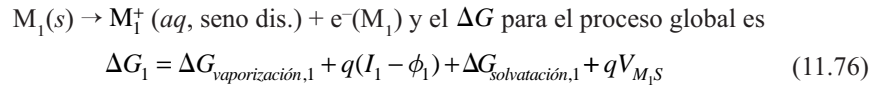
FIGURA 11.27

Un diagrama de energía para una célula. Se muestran las energías asociadas a diferentes potenciales eléctricos como producto de una carga test (negativa en este caso) y la diferencia de potencial. La barra vertical en el centro indica una unión por puente salino. La disminución de la energía en la superficie de la disolución de cada electrodo se debe a la doble capa eléctrica.





Nótese que en la etapa final, el ion solvatado en el electrodo se transfiere a través de la doble capa a la disolución. El proceso global es



La ecuación análoga para el proceso 2 es

$$\Delta G_2 = \Delta G_{\text{vaporización},2} + q(I_2 - \phi_2) + \Delta G_{\text{solvatación},2} + qV_{M_2S} \quad (11.77)$$

Si las dos semicélulas están en equilibrio,  $\Delta G_1 = \Delta G_2$  y

$$(\Delta G_1^{\text{vap}} - \Delta G_2^{\text{vap}}) + (\Delta G_1^{\text{sol}} - \Delta G_2^{\text{sol}}) + q(I_1 - I_2) = q(V_{M_2S} - \phi_2) - q(V_{M_1S} - \phi_1) \quad (11.78)$$

$$= qE_{\text{célula}}$$

La igualdad entre  $q(V_{M_1S} - \phi_1) - q(V_{M_2S} - \phi_2)$  con  $qE_{\text{célula}}$  se deduce del diagrama de energía mostrado en la Figura 11.27.

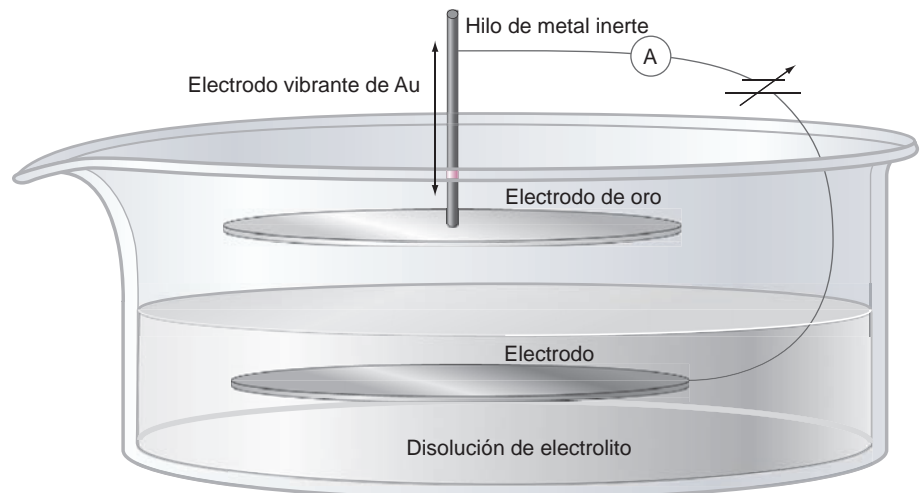
La ecuación (11.78) muestra que una definición plausible de cada uno de los potenciales de semicélula, en términos de los parámetros físicos del problema viene dadas por

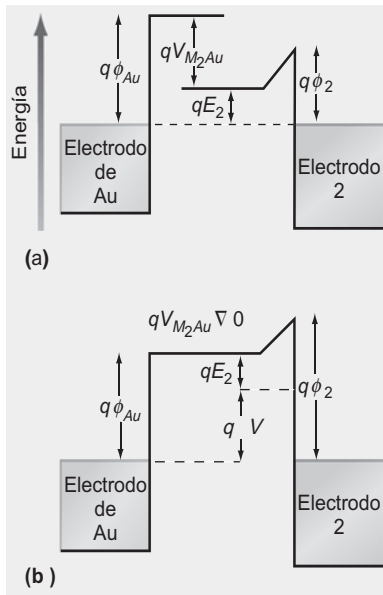
$$E_1 = V_{M_1S} - \phi_1 \quad \text{y} \quad E_2 = V_{M_2S} - \phi_2 \quad (11.79)$$

Nótese que el potencial de semicélula no es la diferencia del potencial eléctrico entre el electrodo y el seno de la disolución. Solamente si se define el potencial de esta forma será  $E = E_1 + E_2$ , como puede verse en la Figura 11.27.

Pese a que la Ecuación (11.79) define un potencial de semicélula absoluto, los valores numéricos para la semicélula solamente se pueden determinar si se conocen  $V_{MS}$  y  $\phi$ . Nótese que la función de trabajo en la Ecuación (11.79) no es la función de trabajo en aire o en el vacío, sino la función de trabajo en la disolución. El valor de  $\phi$  variará en estos diferentes entornos debido a las capas moleculares adsorbidas en la superficie del metal. Como se discute en la Sección 11.2,  $V_{MS}$  no se puede medir directamente usando un voltímetro y una sonda insertadas en la disolución. Sin embargo,  $V_{MS}$  se puede medir sin contacto con la disolución usando el montaje experimental mostrado esquemáticamente en la Figura 11.28.

FIGURA 11.28  
Aparato usado para determinar  
potenciales de semicélula absolutos.





**FIGURA 11.29** Diagramas de energía usados para explicar cómo se pueden determinar los potenciales de semicélula absolutos, mediante el experimento ilustrado en la Figura 11.28. (a) El voltaje variable en serie con el hilo es igual a cero. (b) El voltaje variable se ajusta de forma que el flujo de corriente en el circuito externo es igual a cero.

El electrodo de interés se sumerge en la disolución de electrolito. Un electrodo de referencia (en este caso oro) en forma de placa plana se orienta a la superficie de la disolución de electrolito. Se elige oro porque se conoce la función de trabajo en el aire. El Au y los electrodos metálicos se conectan mediante un hilo metálico y se inserta una fuente de voltaje en el hilo. El electrodo de oro se monta de tal forma que su distancia a la superficie del electrolito se puede variar de forma periódica. El diagrama de energía mostrado en la Figura 11.29 se utiliza para comprender cómo se puede usar el montaje experimental para medir  $V_{MS}$ . Conectando el electrodo a la disolución con el electrodo de oro en el aire, sus niveles de Fermi se igualan, como se muestra en la Figura 11.29a. Nótese que no hay potencial de doble capa en el electrodo en el aire. La diferencia de potencial eléctrico del electrodo de oro y la superficie del electrolito se designa mediante  $V_{M_2Au}$ .

Debido a la conexión mostrada en la Figura 11.28, el electrodo de Au y la doble capa electroquímica del electrodo sumergido forman un condensador que se carga debido a la diferencia de potencial entre las dos placas que proviene de igualar los niveles de Fermi en los electrodos. Primero consideraremos el caso en el que el voltaje ajustable de la Figura 11.28 se iguala a cero. En la Figura 11.29a se muestra la diferencia de potencial entre la superficie del electrolito y el electrodo de oro paralelo. Cuando se hace vibrar la placa de oro, cambia la capacidad y, por tanto, fluye una corriente alterna por el circuito externo cuando el condensador se carga y descarga alternativamente. A continuación ajustamos cuidadosamente el voltaje variable en el hilo cuando el electrodo de Au vibra hasta que no se detecte paso de corriente en el circuito externo. Si no fluye corriente, la diferencia de voltaje entre el electrodo de Au y la superficie del electrolito debe ser igual a cero. Este caso corresponde al diagrama de energía de la Figura 11.29b. La corriente nula debe corresponder a la condición

$$\Delta V = V_{M_2Au} \quad (11.80)$$

Nótese que en este experimento,  $V_{MS}$  se puede determinar experimentalmente sin insertar una sonda en el líquido. Como se conoce  $\phi_{Au}$ , se puede calcular  $E_2 = V_{M_2Au} - \phi_{Au}$  y por tanto, se puede determinar el potencial de semicélula absoluto.

Usando este método, Gomer y Tryson [*J. Chem. Phys.* 66 (1977), 4413–4424] determinaron que el potencial de semicélula absoluto del electrodo de hidrógeno estándar es  $E_{SHE}^\circ = -4.73 \pm 0.05$  V. Una vez que se conoce este valor, se pueden determinar los potenciales de semicélula absolutos de todos los demás potenciales de semicélula, sumando  $-4.73$  V a los valores de las Tablas 11.1 y 11.2 (véase Apéndice B, Tablas de datos). La discusión precedente ha omitido la referencia a una capa dipolar pequeña que existe en la superficie de una disolución acuosa, debido a la orientación preferencial de los dipolos del agua en la interfase aire-agua. Pese a la magnitud de este dipolo no se puede medir directamente, y los cálculos indican que su magnitud es  $\sim 50$  mV. Este valor se ha tenido en cuenta para obtener el resultado  $E_{SHE}^\circ = -4.73 \pm 0.05$  V.

Una vez que son conocidos los potenciales de semicélula absolutos, se puede calcular la cantidad importante (por otro lado inaccesible experimentalmente)  $\Delta G_{solvatación}$ . De las Ecuaciones (11.72) a (11.75), la relación entre el potencial de semicélula y los parámetros energéticos de esas ecuaciones es

$$E_{semicélula} = -\frac{1}{q}(\Delta G_{vaporización} + \Delta G_{solvatación} + Iq) \quad (11.81)$$

Esta ecuación permite que se determine  $\Delta G_{solvatación}$  de un ion individual a partir del potencial de semicélula apropiado. La energía de Gibbs de solvatación calculada de esta forma está en buen acuerdo con los valores calculados a partir del modelo de Born, si los radios iónicos obtenidos de las estructuras cristalinas se corrigen con el agua de solvatación como se discute en la Sección 10.2.

## Vocabulario

ánodo	célula de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC)	función de trabajo
batería	célula electroquímica	neutro
cargado	constante de Faraday	potencial electroquímico
cátodo	ecuación de Nernst	potencial de unión
célula Daniell	electrodo de referencia	punto salino
célula de combustible	fuerza electromotriz (fem)	serie electroquímica

## Cuestiones sobre conceptos

**C11.1** ¿Cuál es la diferencia entre potencial químico y potencial electroquímico para un ion y para una especie neutra en disolución? ¿Bajo qué condiciones es igual el potencial electroquímico al potencial químico de un ion?

**C11.2** Demuestre que si  $\Delta G_f^\circ(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$  para toda  $T$ , el potencial del electrodo de hidrógeno estándar es cero.

**C11.3** Para determinar los potenciales de célula estándar, se llevan a cabo medidas en disoluciones muy diluidas en lugar de actividad unidad. ¿Por qué se hace así?

**C11.4** Explique por qué la magnitud del trabajo máximo disponible en una batería puede ser mayor que la magnitud de la entalpía de reacción para la reacción global.

**C11.5** La dependencia con la temperatura del potencial de una célula es sumamente pequeña. ¿Qué nos dice esto acerca de la termodinámica de la reacción de la célula?

**C11.6** ¿Por qué la capacidad de un condensador electrolítico es tan elevada, comparada con los condensadores convencionales?

**C11.7** ¿Pueden influir en las reacciones del electrodo los iones adsorbidos específicamente en la doble capa electroquímica?

**C11.8** ¿Cómo se puede concluir de la Figura 11.18 que los átomos de Cu se pueden difundir rápidamente en un electrodo de oro bien ordenado en una célula electroquímica?

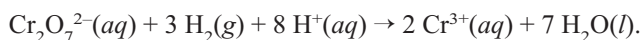
**C11.9** ¿Cómo es posible depositar Cu sobre un electrodo de Au a un potencial más bajo que el correspondiente a la reacción  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$ ?

**C11.10** ¿Por qué es posible lograr el mecanizado electroquímico de alta resolución aplicando un voltaje de pulso en lugar de un voltaje dc al electrodo que está siendo mecanizado?

## Problemas

**P11.1** Calcule  $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ$  y la constante de equilibrio a 298.15 K para la reacción  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ .

**P11.2** Calcule  $\Delta G_{\text{reacción}}^\circ$  y la constante de equilibrio a 298.15 K para la reacción



**P11.3** Usando potenciales de semicélula, calcule la constante de equilibrio a 298.15 K para la reacción  $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ . Compare la respuesta con la calculada usando los valores de  $\Delta G_f^\circ$  de la Tabla 11.1 (véase Apéndice B). ¿Cuál es el valor de  $E^\circ$  para la reacción global que hace que los dos métodos coincidan exactamente?

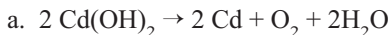
**P11.4** Para la reacción de semicélula  $\text{AgBr}(\text{s}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}(\text{s}) + \text{Br}^-(\text{aq})$ ,  $E^\circ = +0.0713\text{ V}$ . Usando este resultado y  $\Delta G_f^\circ(\text{AgBr}, \text{s}) = -96.9\text{ kJ mol}^{-1}$ , determine  $\Delta G_f^\circ(\text{Br}^-, \text{aq})$ .

**P11.5** Para la reacción de semicélula  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$ ,  $E^\circ = 10.27\text{ V}$ . Usando este resultado y  $\Delta G_f^\circ(\text{AgBr}, \text{s}) = -96.9\text{ kJ mol}^{-1}$ , determine  $\Delta G_f^\circ(\text{Cl}^-, \text{aq})$ .

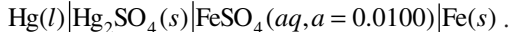
**P11.6** Buscando las reacciones de semicélula apropiadas, calcule la constante de equilibrio a 298.15 K para las siguientes reacciones:

- $4\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{O}_2$
- $4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 4\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$

**P11.7** Usando las reacciones de semicélula apropiadas, calcule la constante de equilibrio a 298.15 K para las siguientes reacciones:



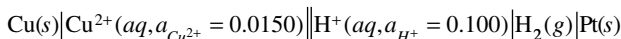
**P11.8** Considere la célula



a. Escriba la reacción global.

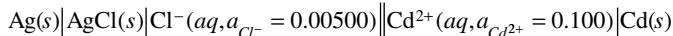
b. Calcule el potencial de la célula, la constante de equilibrio para la reacción de la célula y  $\Delta G^\circ$  a 25°C.

**P11.9** Determine las reacciones de semicélula y la reacción de célula global, calcule el potencial de célula y determine la constante de equilibrio a 298.15 K para la célula



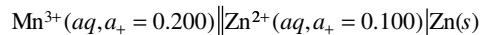
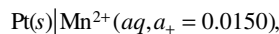
¿Es espontánea la reacción de la célula tal como está escrita?

**P11.10** Determine las reacciones de semicélula y la reacción de célula global, calcule el potencial de la célula y determine la constante de equilibrio a 298.15 K para la célula



¿Es espontánea la reacción de la célula tal como está escrita?

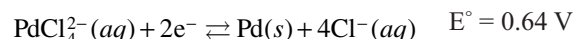
**P11.11** Determine las reacciones de semicélula y la reacción de célula global, calcule el potencial de la célula y determine la constante de equilibrio a 298.15 K para la célula



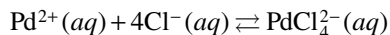
¿Es espontánea la reacción de la célula tal como está escrita?

**P11.12** El potencial de semicélula para la reacción  $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  es 11.03 V a 298.15 K cuando  $a_{\text{O}_2} = 1$ . Determine  $a_{\text{H}^+}$ .

**P11.13** Nos dan las siguientes reacciones de célula:



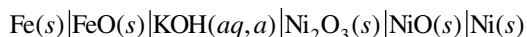
a. Calcule la constante de equilibrio para la reacción



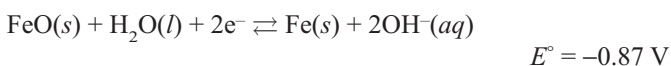
b. Calcule  $\Delta G^\circ$  para esta reacción.

**P11.14** Determine  $E^\circ$  para la reacción  $\text{Cr}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cr}$  a partir del potencial de reducción del electrón para  $\text{Cr}^{3+}$  y el potencial de reducción de tres electrones para  $\text{Cr}^{3+}$  dado en la Tabla 11.1 (véase el Apéndice B).

**P11.15** La célula acumulador de Edison se describe por



y las reacciones de semicélula son las siguientes:

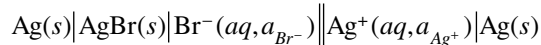


a. ¿Cuál es la reacción de la célula global?

b. ¿Cómo depende el potencial de la célula de la actividad de KOH?

c. ¿Cuánto trabajo eléctrico se puede obtener por kilogramo de materiales activos de la célula?

**P11.16** Determine  $K_{ps}$  para AgBr a 298.15 K usando la célula electroquímica descrita por



**P11.17** El potencial estándar  $E^\circ$  para una célula dada es 1.100 V a 298.15 K y  $(\partial E^\circ / \partial T)_P = -6.50 \times 10^{-5} \text{ V K}^{-1}$ . Calcule  $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$ ,  $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$  y  $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ . Suponga que  $n = 2$ .

**P11.18** Para una reacción de célula global dada,  $\Delta S^\circ_R = 17.5 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y  $\Delta H^\circ_R = -225.0 \text{ kJ}$ . Calcule  $E^\circ$  y  $(\partial E^\circ / \partial T)_P$ . Suponga que  $n = 1$ .

**P11.19** Considere la célula Daniell para las molalidades:  $\text{Zn}(s) | \text{ZnSO}_4(aq, 0.300m) || \text{CuSO}_4(aq, 0.200m) | \text{Cu}(s)$ . El coeficiente de actividad  $\gamma_{\pm}$  tiene el valor de 0.1040 para  $\text{CuSO}_4$  y 0.08350 para  $\text{ZnSO}_4$  a las concentraciones indicadas. Calcule  $E$  haciendo el coeficiente de actividad igual a la molalidad y usando los anteriores valores de  $\gamma_{\pm}$ . ¿Cuál es el error relativo si se usan las concentraciones en lugar de las actividades?

**P11.20** El potencial de semicélula estándar para la reacción  $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  es 11.03 V a 298.15 K. Calcule  $E$  para una disolución 0.500 molal de HCl para  $a_{\text{O}_2} = 1$  (a) suponiendo que la  $a_{\text{H}^+}$  es igual a la molalidad y (b) usando el coeficiente de actividad iónico medio para esta concentración,  $\gamma_{\pm} = 0.757$ . ¿Cuál es el error relativo si se usan las concentraciones en lugar de las actividades?

**P11.21** Considere la reacción de semicélula  $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . ¿En qué factor cambian  $n$ ,  $Q$ ,  $E$  y  $E^\circ$  si todos los coeficientes estequiométricos se multiplican por un factor dos? Justifique las respuestas.

**P11.22** El potencial de célula,  $E$  para  $\text{Pt}(s) | \text{H}_2(g, a_{\text{H}_2} = 1) | \text{H}^+(aq, a_{\text{H}^+} = 1) || \text{NaCl}(aq, m = 0.300) | \text{AgCl}(s) | \text{Ag}(s)$  es +0.260 V. Determine  $\gamma_{\text{Cl}^-}$  suponiendo que  $\gamma_{\pm} = \gamma_{\text{Na}^+} = \gamma_{\text{Cl}^-}$ .

**P11.23** Considere la célula Daniell, para la que la reacción total es  $\text{Zn}(s) + \text{Cu}^{2+}(aq) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + \text{Cu}(s)$ . Las concentraciones de  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{ZnSO}_4$  son  $2.500$  y  $1.100 \times 10^{-3} \text{ m}$ , respectivamente.

a. Calcule  $E$  haciendo las actividades de las especies iónicas igual a sus molalidades.

b. Calcule  $\gamma_{\pm}$  para cada una de las disoluciones de semicélula, usando la ley límite de Debye–Hückel.

c. Calcule  $E$  usando los coeficientes de actividad iónicos medios determinados en el apartado (b).

**P11.24** Considere la célula  $\text{Pt}(s) | \text{H}_2(g, 1 \text{ atm}) | \text{H}^+(aq, a = 1) | \text{Fe}^{3+}(aq), \text{Fe}^{2+}(aq) | \text{Pt}(s)$  dando que  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  y  $E^\circ = 0.771 \text{ V}$ .

a. Si el potencial de célula es 0.712 V, ¿cuál es el ratio de  $\text{Fe}^{2+}(aq)$  a  $\text{Fe}^{3+}(aq)$ ?

- b. ¿Cuál es la ratio de esas concentraciones si el potencial de la célula es 0.830 V?
- c. Calcule la fracción de hierro presente como  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  para potenciales de célula de 0.650, 0.700, 0.750, 0.771, 0.800 y 0.900 V. Represente el resultado en función del potencial de la célula.

**P11.25** Considere el par  $\text{Ox} + e^- \rightleftharpoons \text{Red}$  con las especies oxidada y reducida a actividad unidad. ¿Cuál debe ser el valor de  $E^\circ$  para esta semicélula si el reductor de esta semicélula libera hidrógeno a 1 atm de

- a. una disolución ácida con  $a_{\text{H}^+} = 1$ ?
- b. agua a  $\text{pH} = 7$ ?
- c. el hidrógeno es mejor agente reductor en disolución ácida o básica?

**P11.26** Considere la reacción de semicélula  $\text{AgCl}(\text{s}) + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ . Si  $\mu^\circ(\text{AgCl}, \text{s}) = 2109.71 \text{ kJ mol}^{-1}$  y si  $E^\circ = +0.222 \text{ V}$  para esta semicélula, calcule la energía de formación de Gibbs estándar de  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ .

**P11.27** Se han obtenido los datos de la siguiente tabla para el potencial de la célula  $\text{Pt}(\text{s})|\text{H}_2(\text{g}, f = 1 \text{ atm})|\text{HCl}(\text{aq}, m)|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$  en función de  $m$  a  $25^\circ\text{C}$ .

$m \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (V)}$	$m \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (V)}$	$m \text{ (mol kg}^{-1}\text{)}$	$E \text{ (V)}$
0.00100	0.57915	0.0200	0.43024	0.500	0.27231
0.00200	0.54425	0.0500	0.38588	1.000	0.23328
0.00500	0.49846	0.100	0.35241	1.500	0.20719
0.0100	0.46417	0.200	0.31874	2.000	0.18631

- a. Determine  $E^\circ$  usando un método gráfico.
- b. Calcule  $\gamma_{\pm}$  para HCl a  $m = 0.00100, 0.0100$  y  $0.100 \text{ mol kg}^{-1}$ .

**P11.28** Harnet y Hamer [*J. American Chemical Society* 57 (1935), 33] proporcionaron los valores del potencial de célula  $\text{Pt}(\text{s})|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}, a)|\text{PbSO}_4(\text{s})|\text{PbO}_2(\text{s})|\text{Pt}(\text{s})$  para un amplio rango de temperaturas y concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En  $1m \text{ H}_2\text{SO}_4$ , y sus resultados fueron descritos mediante  $E(\text{V}) = 1.91737 + 56.1 \times 10^{-6}t + 108 \times 10^{-8}t^2$ , donde  $t$  es la temperatura en la escala de Celsius. Calcule  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para la reacción de la célula a  $0^\circ$  y  $25^\circ\text{C}$ .

**P11.29** Entre  $0^\circ$  y  $90^\circ\text{C}$ , se describe el potencial de la célula  $\text{Pt}(\text{s})|\text{H}_2(\text{g}, f = 1 \text{ atm})|\text{HCl}(\text{aq}, m = 0.100)|\text{AgCl}(\text{s})|\text{Ag}(\text{s})$  mediante la ecuación  $E(\text{V}) = 0.35510 - 0.3422 \times 10^{-4}t - 3.2347 \times 10^{-6}t^2 + 6.314 \times 10^{-9}t^3$ , donde  $t$  es la temperatura en la escala de Celsius. Escriba la reacción de la célula y calcule  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  y  $\Delta S$  para la reacción de la célula a  $50^\circ\text{C}$ .

**P11.30** Considere la reacción  $\text{Sn}(\text{s}) + \text{Sn}^{4+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$ . Si el estaño metálico está en equilibrio con una disolución de  $\text{Sn}^{2+}$  en la que  $a_{\text{Sn}^{2+}} = 0.100$ , ¿cuál es la actividad del  $\text{Sn}^{4+}$  en equilibrio?





# Probabilidad

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 12.1 ¿Por qué probabilidad?
- 12.2 Teoría de probabilidad básica
- 12.3 Aproximación de Stirling
- 12.4 Funciones de distribución de probabilidad
- 12.5 Distribuciones de probabilidad de variables discretas y continuas
- 12.6 Caracterización de las funciones de distribución

El concepto de probabilidad es central en muchas áreas de la Química. La caracterización de grandes conjuntos de moléculas, desde las observaciones experimentales hasta las descripciones teóricas, descansa en conceptos de estadística y probabilidad. Dada la utilidad de estos conceptos en Química, se presentan en este capítulo las ideas centrales de la teoría de la probabilidad, incluyendo permutaciones, configuraciones y funciones de distribución de probabilidad. ■

---

## 12.1 ¿Por qué probabilidad?

En este punto de nuestra exploración de la Química Física, se introducen dos perspectivas límites de la materia. Una perspectiva es el punto de vista microscópico de la Mecánica Cuántica, en la que la materia se describe a través de un análisis detallado de sus componentes atómicas y moleculares. Esta aproximación es elegante en sus detalles y triunfó al describir muchas observaciones experimentales que escapaban a las descripciones clásicas de la materia. Por ejemplo, la observación de la emisión discreta del átomo de hidrógeno sólo se puede explicar usando la teoría cuántica. Tanto éxito supuso esta aproximación que se ha instalado como uno de los grandes logros del siglo XX y las ramificaciones de la perspectiva cuántica continúan siendo exploradas.

Dado el éxito de la teoría cuántica al describir aspectos de la naturaleza, más allá del alcance de la Mecánica Clásica, se podría intentar algo para despedirse de las descripciones clásicas de la materia, tales como la Termodinámica, por irrelevantes; sin embargo, no es este el caso. La perspectiva macroscópica inherente a la Termodinámica es extremadamente potente en su capacidad de predecir el resultado de los eventos químicos. La Termodinámica implica numerosas relaciones entre observables macroscópicos y relaciona medidas experimentales de las propiedades macroscópicas con las predicciones del comportamiento químico. Quizás el aspecto más impresionante de la Termodinámica es su capacidad de predecir la espontaneidad de las reacciones. Mediante la simple consideración de la diferencia de energía de Gibbs o Helmholtz entre reactantes y productos, es posible establecer con certeza si una reacción ocurrirá espontáneamente. Aún aceptando que tiene una utilidad predictiva impresionante, la Termodinámica ofrece poca ayuda cuando se quiere conocer no sólo si una reacción ocurrirá, sino por qué ocurre la reacción. ¿Cuáles son los detalles moleculares que dan lugar a la energía de Gibbs, y por qué varía esta cantidad de unas especies a las siguientes? Desgraciadamente, las respuestas a estas cuestiones están más allá de los límites descriptivos de la Termodinámica. ¿Pueden usarse las descripciones moleculares detalladas proporcionadas por la Mecánica Cuántica para formular una respuesta a estas cuestiones? Este tipo de aproximación demanda que converja la perspectiva cuántica con la termodinámica, y la unión de estas perspectivas es lo que se desarrolla en los próximos cuatro capítulos.

La Mecánica Estadística proporciona una metodología que permite la traslación de las propiedades microscópicas de la materia al comportamiento macroscópico. En esta aproximación, un sistema termodinámico se describe como una colección de unidades más pequeñas, una reducción de escala que se puede tomar a nivel atómico o molecular. Partiendo de la perspectiva microscópica, la Mecánica Estadística permite tomar las descripciones cuánticas detalladas de los átomos o las moléculas y determinar las correspondientes propiedades termodinámicas. Por ejemplo, consideremos un sistema que consta de 1 mol de HCl gaseoso. Podemos hacer uso de nuestro conocimiento de la energética cuántica de HCl y usar esta información, en combinación con la Mecánica Estadística, para determinar las propiedades termodinámicas del sistema, tales como la energía interna, capacidad calorífica, entropía y otras propiedades descritas anteriormente en este libro.

Pero permanece la cuestión de cómo de práctico será este puente estadístico. La tarea manual es considerar un único átomo o molécula y escalar esta perspectiva hasta conjuntos del orden de  $\sim 10^{23}$ ! Tal aproximación necesita una descripción cuantitativa de la Química como una colección de eventos u observables, una tarea realizada mediante la teoría de la probabilidad. Por tanto, se requieren las herramientas matemáticas de la teoría de la probabilidad antes de proceder con un desarrollo estadístico. La probabilidad es un concepto de utilidad central en la discusión de los sistemas químicos; y las herramientas matemáticas desarrolladas en esta sección encontrarán amplia aplicación en los capítulos subsecuentes.

## 12.2 Teoría de probabilidad básica

La teoría de la probabilidad se desarrolló inicialmente a finales de 1600, como formalismo matemático para describir los juegos de azar. Consistentemente con los orígenes en este campo, la mayoría de los ejemplos ilustrativos empleados en este capítulo implican los juegos de azar. Ocupando un puesto central en la teoría de la probabilidad están las **variables**, o cantidades que pueden cambiar de valor a través del curso de un experimento o serie de eventos. Un ejemplo simple es el resultado de un lanzamiento de moneda y la variable es el lado de la moneda observado después del lanzamiento de la moneda. La variable puede suponer uno de dos valores —cara o cruz— y el valor de la variable puede cambiar de una moneda lanzada a la siguiente. Las variables se pueden repartir en dos categorías: variables discretas y variables continuas.

Las **variables discretas** tienen solamente un número limitado de valores específicos. El resultado de un lanzamiento de moneda es un ejemplo excelente de una variable discreta en la que el resultado del lanzamiento puede tomar sólo uno de dos valores: cara o cruz. Como otro ejemplo, imaginemos una clase con 100 escritorios, cada uno de los cuales está numerado. Si definimos la variable *número de silla* como el número de cada silla, entonces esta variable puede tener valores en el intervalo de 1 a 100 con valores enteros. Los valores posibles que una variable puede tener se llaman colectivamente el **espacio muestral** de la variable. En el ejemplo de la silla, el espacio muestral es igual a la colección de enteros de 1 a 100, esto es,  $\{1, 2, 3, \dots, 100\}$ .

Las **variables continuas** pueden tener cualquier valor entre unos límites. Por ejemplo, la variable  $x$  que puede tener cualquier valor en el rango de  $1 \leq X \leq 100$ . La Termodinámica proporciona otro ejemplo bien conocido de variable continua: la temperatura. La escala de temperatura absoluta se extiende de 0 K a infinito, con la variable temperatura capaz de tomar cualquier valor entre estos dos límites. Para las variables continuas, se define el espacio muestral mediante los límites de la variable.

El tratamiento de la probabilidad difiere dependiendo de si la variable de interés es discreta o continua. La probabilidad para las variables discretas es matemáticamente más simple de describir; por tanto, tratamos el caso discreto primeramente y más tarde generalizaremos al caso continuo en la Sección 12.5.

Una vez que se ha definido una variable y su espacio muestral, la cuestión es en qué extensión la variable tomará un valor dado del espacio muestral. En otras palabras, estamos interesados en la **probabilidad** de que la variable tome un cierto valor. Imaginemos una lotería en la que las bolas numeradas de 1 a 50 se mezclan al azar en el interior de una máquina, y se

selecciona una única bola. ¿Cuál es la probabilidad de que la bola escogida tenga el valor uno ①? Si las probabilidades de seleccionar cualquier bola son idénticas, entonces la probabilidad de seleccionar ① es, simplemente  $1/50$ . ¿Esto significa que obtenemos ① sólo una vez cada 50 selecciones? Consideremos cada selección de bola como un experimento individual, y después de cada experimento la bola seleccionada se devuelve a la máquina y se lleva a cabo otro experimento. La probabilidad de seleccionar ① en cualquier experimento es  $1/50$ , pero si el resultado de cada experimento es independiente de los otros resultados, entonces no es inconcebible que ① no se seleccione tras 50 ensayos, o que ① se obtenga más de una vez. Sin embargo, si el experimento se lleva a cabo muchas veces, el resultado final será que el número de ① es  $1/50$ -avo del número total de ensayos. Este ejemplo simple ilustra un punto muy importante: la probabilidad de que la variable tome un valor dado se determina a partir de un número infinito de experimentos. Como científicos, no somos capaces de llevar a cabo un número infinito de experimentos; por tanto, se hace una extrapolación de las probabilidades a situaciones que implican un número limitado de experimentos con la comprensión de que las probabilidades proporcionan una esperanza aproximada de un resultado experimental.

En el ejemplo de la lotería, la probabilidad de seleccionar cualquier bola es  $1/50$ . Debido a que hay 50 bolas en total, la suma de las probabilidades de selección de cada bola individual debe ser igual a 1. Consideremos una variable,  $X$ , para la que el espacio muestral consiste en  $M$  valores denotados como  $\{x_1, x_2, \dots, x_M\}$ . La probabilidad de que la variable  $X$  tome uno de estos valores ( $p_i$ ) es:

$$0 \leq p_i \leq 1 \quad (12.1)$$

donde el subíndice indica uno de los valores contenidos en el espacio ( $i = 1, 2, \dots, M$ ). Además,  $X$  debe tomar algún valor de la muestra en un experimento dado, dictando que la suma de probabilidades sea igual a la unidad:

$$p_1 + p_2 + \dots + p_M = \sum_{i=1}^M p_i = 1 \quad (12.2)$$

En la Ecuación (12.2), la suma de probabilidades se ha indicado mediante el signo sumatorio, con los límites del sumatorio indicando que la suma se toma sobre el espacio muestral completo, desde  $i = 1$  a  $M$ . La combinación del espacio muestral,  $S = \{x_1, x_2, \dots, x_M\}$  y las correspondientes probabilidades,  $P = \{p_1, p_2, \dots, p_M\}$ , se conoce como **modelo de probabilidad** del experimento.

#### PROBLEMA EJEMPLO 12.1

¿Cuál es el modelo de probabilidad para el experimento de la lotería descrito en el texto precedente?

##### Solución

El valor de la bola que se recupera en cada experimento individual es la variable de interés y puede tomar los valores enteros de 1 a 50. Por tanto, el espacio muestral es

$$S = \{1, 2, 3, \dots, 50\}.$$

Si la probabilidad de recuperar cualquier bola individual es idéntica, y hay 50 bolas en total, entonces las probabilidades están dadas por

$$P = \{p_1, p_2, \dots, p_{50}\} \text{ con todos los } p_i = 1/50$$

Finalmente, hacemos notar que la suma de todas las probabilidades es igual a 1:

$$P_{total} = \sum_{i=1}^{50} p_i = \left(\frac{1}{50}\right)_1 + \left(\frac{1}{50}\right)_2 + \dots + \left(\frac{1}{50}\right)_{50} = 1$$

La discusión precedente describe la probabilidad asociada a un único experimento; sin embargo, hay veces en las que uno está más interesado en la probabilidad asociada a un resul-

tado dado en una serie de experimentos, esto es, la **probabilidad del evento**. Por ejemplo, imaginemos el lanzamiento de una moneda cuatro veces. ¿Cuál es la probabilidad de que se observen al menos dos caras? Todos los resultados posibles de esta serie de experimentos se muestran en la Figura 12.1. De los 16 potenciales resultados, 11 tienen al menos dos caras. Por tanto, la probabilidad de obtener al menos dos caras después de lanzar una moneda cuatro veces es  $11/16$ , esto es, el número de resultados de interés dividido por el número total de resultados.

Sea el espacio muestral asociado a una variable particular  $S$ , con  $S = \{s_1, s_2, \dots, s_N\}$ , y sea  $P_E$  la probabilidad de que el resultado de un evento de interés sea  $E$ . Finalmente, hay  $j$  valores en  $S$  correspondientes al resultado de interés. Si las probabilidades de observar cualquier valor individual son idénticas, entonces  $P_E$  viene dada por

$$P_E = \frac{1}{N} + \frac{1}{N} + \dots + \frac{1}{N} = \frac{j}{N} \tag{12.3}$$

Esta expresión establece que la probabilidad de que se dé el resultado del evento de interés es igual a la suma de las probabilidades de cada valor individual en el espacio muestral correspondiente al resultado deseado. Alternativamente, si hay  $N$  valores en el espacio muestral, y  $E$  de estos valores corresponden al evento de interés, entonces

$$P_E = \frac{E}{N} \tag{12.4}$$

**PROBLEMA EJEMPLO 12.2**

¿Cuál es la probabilidad de seleccionar un corazón en una baraja estándar de 52 cartas?

**Solución**

En una baraja de cartas estándar, cada serie tiene 13 cartas y hay cuatro series en total (corazones, picas, tréboles y diamantes). El espacio muestral consta de 52 cartas, de las cuales 13 corresponden al evento de interés (selección de un corazón). Por tanto,

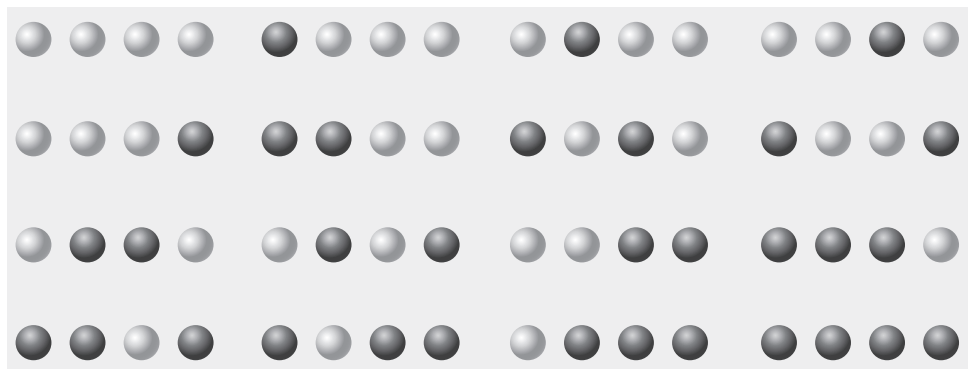
$$P_E = \frac{E}{N} = \frac{13}{52} = \frac{1}{4}$$

**12.2.1 El principio enumerador fundamental**

En los ejemplos precedentes, el número de resultados que un evento dado puede presentar se determina contando. Esta aproximación es razonable cuando se trata con pocos experimentos, pero ¿qué ocurre si lanzamos una moneda 50 veces y estamos interesados en la probabilidad de que salga cara 20 veces de los 50 lanzamientos? Claramente, escribir todos los posibles resultados y contarlos es un proceso largo y tedioso.

Un método más eficiente con el que determinar el número de disposiciones se ilustra en el siguiente ejemplo. Imagínese que es el instructor de una clase que consta de 30 estu-

**FIGURA 12.1**  
Resultados posibles tras lanzar una moneda cuatro veces. El gris oscuro significa cara y el gris claro significa cruz.



diantes y necesita reunirlos en una fila. ¿Cuántas disposiciones de los estudiantes son posibles? Hay 30 posibilidades para la selección del primer estudiante en la fila, 29 posibilidades para el segundo, y así sucesivamente hasta el último estudiante a situar en la fila. Si las probabilidades de poner cualquier estudiante son iguales, entonces el número total de formas de disponer a los estudiantes ( $W$ ) es

$$W = (30)(29)(28)\dots(2)(1) = 30! = 2.65 \times 10^{32}$$

El símbolo de exclamación (!) en esta expresión se refiere como factorial, indicando con  $n!$  el producto desde 1 a  $n$ . El resultado precedente en su forma más general se conoce como **principio enumerador fundamental**.

**PRINCIPIO ENUMERADOR FUNDAMENTAL:** Para una serie de manipulaciones  $\{M_1, M_2, \dots, M_j\}$  teniendo  $n_i$  formas de completar cada manipulación  $\{n_1, n_2, \dots, n_j\}$ , el número total de formas de llevar a cabo la serie entera de manipulaciones ( $Total_M$ ) es el producto del número de formas de llevar a cabo cada manipulación bajo la suposición de que las formas son independientes:

$$Total_M = (n_1)(n_2)\dots(n_j) \quad (12.5)$$

#### PROBLEMA EJEMPLO 12.3

¿Cuántas disposiciones de cinco cartas son posibles en una baraja estándar de 52 cartas?

##### Solución

Empleando el principio contador fundamental, cada manipulación es una carta que tenemos en la mano. Por tanto, son posibles cinco manipulaciones. Hay 52 posibles cartas que podemos recibir como nuestra primera carta, o 52 formas de completar la primera manipulación ( $n_1 = 52$ ). A continuación, hay 51 cartas posibles que podríamos recibir como segunda carta en nuestra mano, o 51 formas de completar la segunda manipulación ( $n_2 = 51$ ). Siguiendo esta lógica:

$$\begin{aligned} Total_M &= (n_1)(n_2)(n_3)(n_4)(n_5) \\ &= (52)(51)(50)(49)(48) = 311875200 \end{aligned}$$

#### PROBLEMA EJEMPLO 12.4

Con base en los posibles estados de espín para el primer estado excitado de He con la configuración electrónica  $1s^1 2s^1$ , y usando el principio contador fundamental, ¿cuántos posibles estados de espín se esperan para este primer estado excitado?

##### Solución

Como los electrones están en diferentes orbitales, no tienen el espín apareado. Por tanto, hay dos elecciones posibles para el estado de espín del primer electrón y dos posibilidades para el estado de espín del segundo electrón, de forma que

$$Total_M = (n_1)(n_2) = (2)(2) = 4$$

### 12.2.2 Permutaciones

En el ejemplo de una clase con 30 estudiantes, encontramos que hay  $30!$  formas diferentes de disponer a los estudiantes en una fila, o  $30!$  **permutaciones**. El número total de objetos que se disponen es conocido como orden de la permutación, y se denota por  $n$ , de modo que

hay un total de  $n!$  permutaciones de  $n$  objetos. Hemos supuesto que se usa la serie entera de  $n$  objetos, pero ¿cuántas permutaciones son posibles si solamente se emplea una subserie de objetos al construir la permutación? Si  $P(n, j)$  representa el número de permutaciones posible, usando una subserie de  $j$  objetos del grupo total de  $n$ ;  $P(n, j)$  es igual a

$$P(n, j) = n(n-1)(n-2)\dots(n-j+1) \quad (12.6)$$

La Ecuación (12.6) se puede reescribir haciendo notar que:

$$n(n-1)\dots(n-j+1) = \frac{n(n-1)\dots(1)}{(n-j)(n-j-1)\dots(1)} = \frac{n!}{(n-j)!} \quad (12.7)$$

Por tanto,  $P(n, j)$  está dado por la siguiente relación:

$$P(n, j) = \frac{n!}{(n-j)!} \quad (12.8)$$

#### PROBLEMA EJEMPLO 12.5

El entrenador del equipo de baloncesto tiene 12 jugadores en la lista, pero sólo pueden jugar 5 jugadores simultáneamente. ¿Cuántos conjuntos ordenados de 5 jugadores son posibles usando la lista de 12 jugadores?

##### Solución

Para este problema el orden de la permutación ( $n$ ) es 12, y el subconjunto ( $j$ ) es 5, tal que

$$P(n, j) = P(12, 5) = \frac{12!}{(12-5)!} = 95040$$

### 12.2.3 Configuraciones

En la Sección previa discutimos el número de disposiciones ordenadas o permutaciones posibles, usando un número dado de objetos. Sin embargo, muchas veces estamos interesados en el número de disposiciones *desordenadas* que son posibles. El ejemplo del equipo de baloncesto del Problema Ejemplo 12.5 es una excelente ilustración de este punto. En un juego de baloncesto, el entrenador está, generalmente, más interesado en qué cinco jugadores están en el juego en un momento dado en lugar del orden en el que entran en el juego. Una disposición desordenada de objetos se refiere como una **configuración**. De modo similar a las permutaciones, las configuraciones también se pueden construir usando todos los objetos del conjunto que se manipula ( $n$ ), o solamente un subconjunto de objetos de tamaño  $j$ . Nos referiremos a las configuraciones usando la nomenclatura  $C(n, j)$ .

Para un ejemplo conceptual de configuraciones, consideremos las cuatro bolas con distinto tono de gris mostradas en la Figura 12.2. ¿Cuántas configuraciones de tres pelotas y permutaciones asociadas se pueden hacer usando estas bolas? Las posibilidades se ilustran en la figura. Nótese que una configuración es simplemente una colección de bolas de tres tonos de gris, y que una permutación corresponde a una disposición ordenada de esas mismas bolas, tales que cada configuración tiene seis permutaciones asociadas. Se puede usar esta observación para desarrollar la siguiente relación entre configuraciones y permutaciones:

$$C(n, j) = \frac{P(n, j)}{j!}$$

donde  $C(n, j)$  es el número de configuraciones que son posibles usando un subconjunto de  $j$  objetos de un número total de  $n$  objetos. Sustituyendo la definición de  $P(n, j)$  de la Ecuación (12.8) en la expresión precedente, resulta la siguiente relación:

$$C(n, j) = \frac{P(n, j)}{j!} = \frac{n!}{j!(n-j)!} \quad (12.9)$$

FIGURA 12.2

Ilustración de las configuraciones y permutaciones usando cuatro bolas de distintos grises. La columna de la parte izquierda presenta las cuatro posibles configuraciones de tres tonos de gris, y la columna de la derecha presenta las seis permutaciones correspondientes a cada configuración.

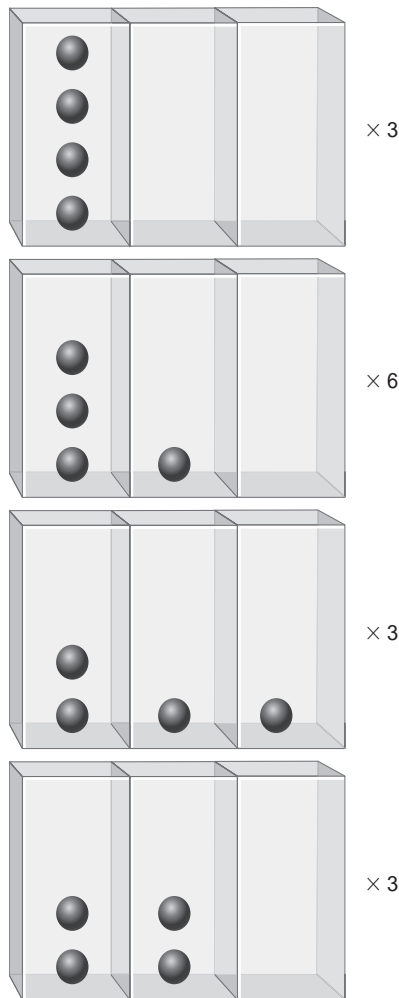


FIGURA 12.3

Las configuraciones asociadas con la disposición de cuatro partículas idénticas (bolas grises) en tres estados (rectángulos). El número de permutaciones asociadas a cada configuración está dado por los numerales a la derecha de cada configuración.



1				
2				
3				
4				

**PROBLEMA EJEMPLO 12.6**

Si usted juega a las cartas con una baraja estándar de 52 cartas, ¿cuántas posibles combinaciones de 5 cartas o “manos” hay?

**Solución**

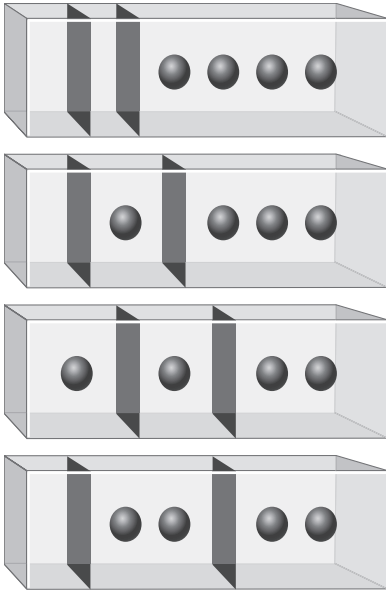
Cada “mano” de 5 cartas es una configuración o subconjunto de la baraja de 52 cartas. Por tanto,  $n = 52, j = 5$  y

$$C(n, j) = C(52, 5) = \frac{52!}{5!(52 - 5)!} = \frac{52!}{(5!)(47!)} = 25\,598\,960$$

Este resultado contrasta con las 311 875 200 permutaciones obtenidas en el Problema Ejemplo 12.3. Generalmente, los jugadores de cartas están interesados en qué cinco cartas están en su posesión, y no en el orden en el que le han llegado.

**12.2.4 Un ejemplo de enumeración: bosones y fermiones (avanzado)**

Los conceptos de permutación y configuración son extremadamente importantes en el siguiente Capítulo, pero vamos a introducir un problema de simple conteo aquí, para demostrar la conexión entre la teoría de la probabilidad y la Química. Consideremos la siguiente cuestión: ¿de cuántas formas pueden disponerse un conjunto de  $n$  partículas indistinguibles en  $x$  estados igualmente accesibles, cada estado es capaz de albergar cualquier número de partículas? Este problema de conteo se encuentra cuando se describen las partículas conocidas como **bosones**, en los que múltiples partículas pueden ocupar el mismo estado. Los fotones y las partículas de espín entero, tales como  $^4\text{He}$  son bosones, y estas partículas siguen la **estadística de Bose-Einstein**. Para describir la disposición de tales partículas sobre la colección de estados, primeramente consideremos un ejemplo manejable consistente en cuatro partículas y tres estados, como se ilustra en la Figura 12.3. En la figura, cada partícula se muestra como una bola gris, y los tres estados se muestran como rectángulos. Las cuatro posibles configuraciones tienen una colección asociada de permutaciones dadas por los numerales de la parte derecha de cada configuración. Por ejemplo, la



**FIGURA 12.4**  
Segundo modelo para la disposición de cuatro partículas/tres estados, descrito en la Figura 12.3. En este modelo, los estados corresponden a las regiones dentro de un único rectángulo creado mediante las paredes móviles (rectángulos grises).

segunda configuración con tres partículas en un estado, una en un segundo estado y ninguna en el tercer estado tiene seis permutaciones asociadas. El número total de posibles disposiciones es igual al número total de permutaciones, 15 en este ejemplo.

Otra forma de visualizar las posibles configuraciones en este ejemplo se muestra en la Figura 12.4. Aquí, las partículas están confinadas en una única caja con dos paredes móviles permitiendo tres particiones separadas. La figura muestra que hay de nuevo cuatro configuraciones posibles, idéntico al resultado mostrado en la Figura 12.3. La ventaja de esta descripción es que podemos visualizar este problema contando el número de permutaciones asociadas a una colección de seis objetos indistinguibles: cuatro partículas y dos paredes móviles. Para un número de estados dado,  $x$ , habrán  $x - 1$  paredes móviles. Combinando las paredes con las  $n$  partículas, el número total de permutaciones es

$$P_{BE} = \frac{(n + x - 1)!}{n!(x - 1)!} \quad (12.10)$$

El subíndice *BE* indica Bose-Einstein, reflejando el hecho de que lo que estamos discutiendo son bosones. Empleando la Ecuación (12.10) en nuestro ejemplo ilustrativo con  $n = 4$  y  $x = 3$ ,  $P_{BE} = 15$  consistente con el resultado del simple conteo del número de configuraciones. Este resultado se puede comprender usando los conceptos de probabilidad introducidos en este punto. Específicamente, el número total de objetos que se están manipulando es  $n + x - 1$  correspondientes a  $(n + x - 1)!$  permutaciones si las partículas y las paredes fueran distinguibles. Para dar cuenta del hecho de que las partículas y paredes son indistinguibles, dividimos por  $n!$  y  $(x - 1)!$  resultando la expresión final de  $P_{BE}$ .

El segundo tipo de partículas son **fermiones**, que son especies de espín no entero, tales como los electrones o  $^3\text{He}$ . En una colección de fermiones, cada partícula tiene una serie única de números cuánticos de modo que dos partículas no ocupan el mismo estado. Los fermiones siguen la **estadística de Fermi-Dirac**. Supongamos que tenemos  $n$  fermiones para distribuir en  $x$  estados. ¿Cuántas posibles permutaciones hay? Tenemos  $x$  elecciones posibles para situar la primera partícula,  $x - 1$  para la segunda, y así sucesivamente, de forma que el número total de disposiciones de estados está dado por

$$x(x - 1)(x - 2) \cdots (x - n + 1) = \frac{x!}{(x - n)!}$$

Sin embargo, como en el ejemplo de los bosones, las partículas son indistinguibles, requiriendo que dividamos la expresión de arriba por  $n!$  resultando

$$P_{FD} = \frac{x!}{n!(x - n)!} \quad (12.11)$$

Ya hemos encontrado esta cuantificación en el problema del Capítulo 21 cuando discutimos los símbolos de los términos, como ilustra el Problema Ejemplo 12.7.

**PROBLEMA EJEMPLO 12.7**

¿Cuántos estados cuánticos son posibles para un átomo de carbono en la configuración  $1s^2 2s^2 2p^2$ ?

**Solución**

Solamente los dos electrones de los orbitales  $p$  contribuyen a definir el número de estados, de forma que  $n = 2$ . Además, hay tres orbitales  $p$  y dos posibles orientaciones de espín en cada orbital, de forma que  $x = 6$ . Por tanto, el número total de estados cuánticos, o disposiciones de permutaciones, es

$$P_{FD} = \frac{x!}{n!(x - n)!} = \frac{6!}{2!(4!)} = 15$$



### 12.2.5 Probabilidades binomiales

La probabilidad de que ocurra un evento,  $E$ , de entre un número total de posibles resultados,  $N$ , se representa por  $P_E$  en la Ecuación (12.4). También podemos definir el **complemento** de  $P_E$  como la probabilidad de los resultados distintos del asociado al evento de interés, y denotamos esta cantidad por  $P_{EC}$ . Con esta definición,  $P_E$  y  $P_{EC}$  están relacionadas como sigue:

$$P_E + P_{EC} = 1 \quad (12.12)$$

La Ecuación (12.12) establece que la probabilidad de que ocurra el evento de interés combinada con la de que el evento no ocurra debe ser igual a la unidad, y proporciona una definición para experimentos conocidos como **ensayos de Bernoulli**. En tales ensayos, el resultado de un experimento dado será éxito (es decir, el resultado de interés) o fallo (es decir, no es el resultado de interés). El lanzamiento de una moneda es un ensayo en el que el resultado “cara” se puede considerar un éxito y “cruz” un fallo (o viceversa). Una colección de ensayos de Bernoulli se conoce como **experimento binomial** y estos simples experimentos proporcionan un marco adecuado en el que explorar las distribuciones de probabilidad. Es crítico hacer notar que en el experimento, el resultado de cada ensayo es independiente del resultado de cualquier otro ensayo. Consideremos un experimento binomial en el que una moneda se lanza cuatro veces y se formula esta pregunta: “¿Cuál es la probabilidad de obtener siempre caras (o un resultado éxito)?” Debido a que la probabilidad de éxito para cada ensayo es  $1/2$ , la probabilidad total es el producto de las probabilidades de éxito en cada ensayo:

$$P_E = \left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right)\left(\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{16}$$

Nótese que ésta es la respuesta que obtendríamos considerando todas las posibles configuraciones obtenidas cuando se lanza al aire una moneda cuatro veces, como ilustra la Figura 12.1.

En una serie de ensayos de Bernoulli en los que la probabilidad de éxito para un único ensayo es  $P_E$ , la probabilidad de obtener  $j$  éxitos en una prueba que consta de  $n$  ensayos está dado por

$$P(j) = C(n, j)(P_E)^j(1 - P_E)^{n-j} \quad (12.13)$$

El término  $(P_E)^j$  en la expresión precedente es el producto de probabilidades de los  $j$  ensayos con éxito. Debido a que se llevan a cabo  $n$  ensayos en total,  $(n - j)$  ensayos deben tener fallo, y la probabilidad de que ocurran estos ensayos está dada por  $(1 - P_E)^{n-j}$ . Pero, ¿por qué el número total de configuraciones es el que aparece en la Ecuación (12.13)? La respuesta a esta cuestión está ligada a la diferencia entre permutaciones y configuraciones. De nuevo, consideremos una serie de cuatro lanzamientos de monedas, donde el resultado de interés es la permutación exacta {Cara, Cruz, Cruz, Cara}. Si cara es un ensayo con éxito que ocurre con probabilidad  $P_E$ , entonces la probabilidad de observar esta permutación es

$$P = (P_E)(1 - P_E)(1 - P_E)(P_E) = (P_E)^2(1 - P_E)^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2\left(\frac{1}{2}\right)^2 = \frac{1}{16} \quad (12.14)$$

pero ésta es también la probabilidad de observar {Cara, Cara, Cara, Cara}. Es decir, es equivalente la probabilidad de observar un orden específico de resultados del ensayo, o una simple permutación. Si el resultado de interés es dos ensayos con éxito, que pueden ocurrir en cualquier orden, entonces deben sumarse las probabilidades de todas las posibles permutaciones correspondientes a dos ensayos con éxito, y esto se lleva a cabo con la inclusión de  $C(n, j)$  en la Ecuación (12.13).

#### PROBLEMA EJEMPLO 12.8

Imaginemos el lanzamiento de una moneda 50 veces. ¿Cuáles son las probabilidades de obtener caras 10 veces (es decir, 10 experimentos con éxito) y 25 veces?

**Solución**

El ensayo de interés consta de 50 experimentos separados; por tanto,  $n = 50$ . Primero consideramos el caso de 25 experimentos con éxito, donde  $j = 25$ . La probabilidad ( $P_{25}$ ) es

$$\begin{aligned} P_{25} &= C(n, j)(P_E)^j(1 - P_E)^{n-j} \\ &= C(50, 25)(P_E)^{25}(1 - P_E)^{25} \\ &= \left(\frac{50!}{(25!)(25!)}\right)\left(\frac{1}{2}\right)^{25}\left(\frac{1}{2}\right)^{25} = (1.26 \times 10^{14})(8.88 \times 10^{-16}) = 0.11 \end{aligned}$$

Llevando a cabo los mismos pasos para el caso en el que  $j = 10$ , obtenemos que

$$\begin{aligned} P_{10} &= C(n, j)(P_E)^j(1 - P_E)^{n-j} \\ &= C(50, 10)(P_E)^{10}(1 - P_E)^{40} \\ &= \left(\frac{50!}{(10!)(40!)}\right)\left(\frac{1}{2}\right)^{10}\left(\frac{1}{2}\right)^{40} = (1.03 \times 10^{10})(8.88 \times 10^{-16}) = 9.1 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

## 12.3 Aproximación de Stirling

Cuando calculamos  $P(n, j)$  y  $C(n, j)$ , es necesario evaluar cantidades factoriales. En los ejemplos encontrados hasta ahora,  $n$  y  $j$  eran suficientemente pequeños para que estas cantidades se evaluarán con una calculadora. Sin embargo, esta aproximación para evaluar las cantidades factoriales está limitada a números relativamente pequeños. Por ejemplo,  $100!$  es igual a  $9.3 \times 10^{157}$ , que es un número extremadamente grande y más allá del rango de muchas calculadoras. Además, estamos interesados en extender los conceptos de probabilidad que hemos desarrollado a los sistemas químicos en los que  $n \sim 10^{23}$ ! El factorial de un número tan grande está simplemente más allá de la capacidad computacional de la mayoría de calculadoras.

Afortunadamente, hay disponibles métodos de aproximación que nos permiten calcular el factorial de números grandes. El más famoso de estos métodos se conoce como **aproximación de Stirling**, que proporciona un método simple para calcular el logaritmo natural de  $N!$  Una versión simplificada de esta aproximación es

$$\ln N! = N \ln N - N \quad (12.15)$$

La Ecuación (12.15) se deduce realmente como sigue:

$$\begin{aligned} \ln(N!) &= \ln[(N)(N-1)(N-2)\dots(2)(1)] \\ &= \ln(N) + \ln(N-1) + \ln(N-2) + \dots + \ln(2) + \ln(1) \\ &= \sum_{n=1}^N \ln(n) \approx \int_1^N \ln(n) dn \\ &= N \ln N - N - (1 \ln 1 - 1) \approx N \ln N - N \end{aligned} \quad (12.16)$$

En esta deducción, se reemplaza la suma sobre  $n$  por una integración, una aproximación aceptable cuando  $N$  es grande. El resultado final se obtiene evaluando la integral entre los límites indicados. Nótese que la suposición principal inherente a esta aproximación es que  $N$  es un número grande. El principal interés de la aproximación de Stirling es cuando  $N$  es lo suficientemente grande para justificar su aplicación. El Problema Ejemplo 12.9 ilustra este punto.

**PROBLEMA EJEMPLO 12.9**

Evalue  $\ln(N!)$  para  $N = 10, 50$  y  $100$  usando una calculadora, y compare el resultado con el obtenido usando la aproximación de Stirling.

**Solución**

Para  $N = 10$  usando una calculadora podemos determinar que  $N! = 3.63 \times 10^6$  y  $\ln(N!) = 15.1$ . Usando la aproximación de Stirling:

$$\ln(N!) = N \ln N - N = 10 \ln(10) - 10 = 13.0$$

Este valor presenta un 13.9% de error relativo con respecto al resultado exacto, una diferencia sustancial. El mismo procedimiento para  $N = 50$  y 100 da lo siguiente:

$N$	$\ln(N!)$ Calculado	$\ln(N!)$ Stirling	Error (%)
50	148.5	145.6	2.0
100	363.7	360.5	0.9

El Problema Ejemplo 12.9 demuestra que hay diferencias significativas entre los resultados exacto y aproximado para  $N = 100$ . El ejemplo también demuestra que la magnitud de este error decrece conforme crece  $N$ . Para los sistemas químicos que encontraremos en los Capítulos siguientes,  $N$  será  $\sim 10^{23}$ , muchos órdenes de magnitud mayor que los valores estudiados en este ejemplo. Por tanto, para nuestros propósitos, la aproximación de Stirling representa un método elegante y suficientemente preciso para evaluar el factorial de cantidades grandes.

## 12.4 Funciones de distribución de probabilidad

Volviendo al experimento del lanzamiento de la moneda, ahora preguntamos cuál es la probabilidad de obtener un resultado dado (es decir, número de caras) después de lanzar una moneda 50 veces. Usando la Ecuación (12.13), se puede construir una tabla de probabilidad en función del número de caras con  $n = 50$  (número total de lanzamientos) y  $j =$  al número de caras (es decir, el número de lanzamiento es con éxito):

Número de caras	Probabilidad	Número de caras	Probabilidad
0	$8.88 \times 10^{-16}$	30	0.042
1	$4.44 \times 10^{-14}$	35	$2.00 \times 10^{-3}$
2	$1.09 \times 10^{-12}$	40	$9.12 \times 10^{-6}$
5	$1.88 \times 10^{-9}$	45	$1.88 \times 10^{-9}$
10	$9.12 \times 10^{-6}$	48	$1.09 \times 10^{-12}$
15	$2.00 \times 10^{-3}$	49	$4.44 \times 10^{-14}$
20	0.042	50	$8.88 \times 10^{-16}$
25	0.112		

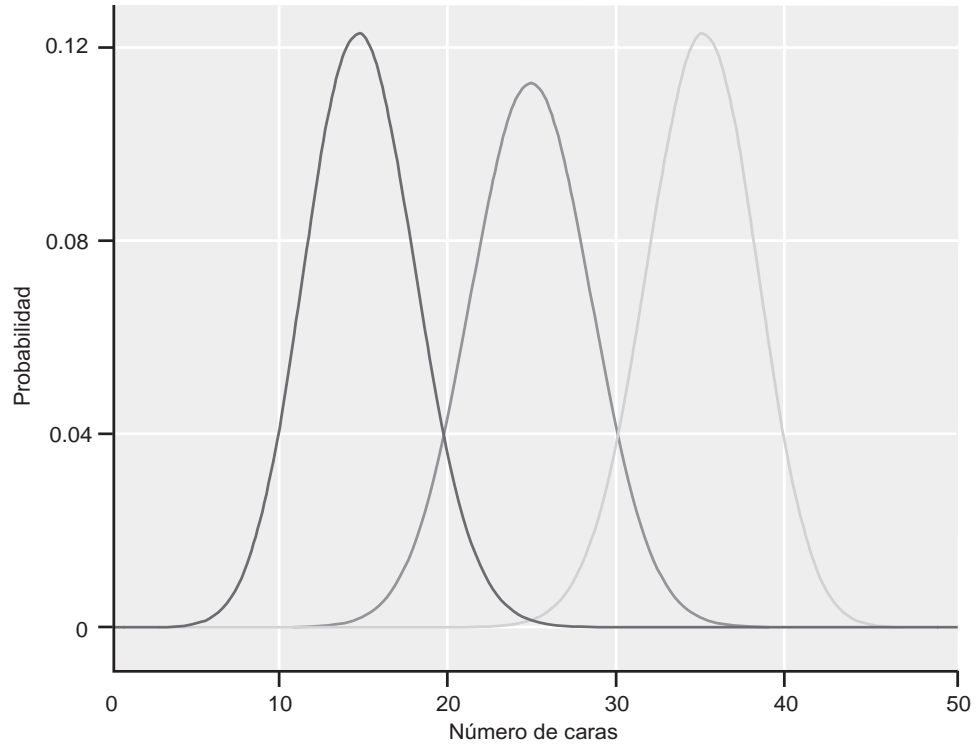
En lugar de leer todos los valores de probabilidad de una tabla, esta misma información se puede presentar gráficamente representando la probabilidad en función del resultado. Esta representación para el caso en el que  $P_E = 0.5$  (es decir, es igualmente probable que la moneda caiga de cara o de cruz) se muestra por la curva del centro de la Figura 12.5. Nótese que se predice que la probabilidad máxima es para 25 caras, es decir, este resultado es el más probable (como sugiere la intuición). Una segunda característica de esta distribución de probabilidades es que el valor real de la probabilidad correspondiente a 25 éxitos no es la unidad, sino 0.112. Sin embargo, sumando todos los resultados de las probabilidades obtenemos que

$$P_0 + P_1 + \dots + P_{50} = \sum_{j=0}^{50} P_j = 1 \quad (12.17)$$

La Figura 12.5 presenta la variación de la probabilidad del resultado de un evento en función del número de caras observadas tras el lanzamiento de una moneda 50 veces. Esta repre-

FIGURA 12.5

Representación de la probabilidad del número de caras que se observan tras el lanzamiento de una moneda 50 veces. La curva del centro representa la distribución de probabilidades para  $P_E = 0.5$ , la curva izquierda para  $P_E = 0.3$  y la curva derecha para  $P_E = 0.7$ .



sentación demuestra que se puede usar la fórmula de la probabilidad para los ensayos de Bernoulli para describir la variación o distribución de la probabilidad frente al resultado del evento. Por tanto, la expresión de la probabilidad que hemos empleado se puede entender también como la función de distribución en un experimento binomial. A partir de la Ecuación (12.13), la probabilidad de observar  $j$  ensayos con éxito entre  $n$  ensayos en total, está dada por

$$P(j) = \frac{n!}{j!(n-j)!} (P_E)^j (1 - P_E)^{n-j} \text{ donde } j = 0, 1, 2, \dots, n \quad (12.18)$$

En el experimento del lanzamiento de moneda que acabamos de discutir, se ha hecho la suposición de que la moneda podía caer bien de cara o de cruz, con igual probabilidad, tal que  $P_E = 0.5$ . ¿Qué ocurriría si se usara una moneda en la que la probabilidad de obtener la cara fuera 0.7? En primer lugar, esperaríamos que la distribución de probabilidad de los resultados ensayados varíe con respecto al caso en el que  $P_E = 0.5$ . Para el experimento en el que  $P_E = 0.7$  y  $(1 - P_E) = 0.3$ , la función de distribución  $P(j)$  se puede calcular y comparar con el caso previo, como se ilustra en la Figura 12.5. La comparación de las distribuciones de probabilidad demuestra que el resultado más probable está desplazado hacia un número grande de caras, Cara = 35 en el caso de  $P_E = 0.7$ . El resultado Cara = 15 es el más probable cuando  $P_E = 0.3$ . Un aspecto final a notar es que además de cambiar la probabilidad de Cara = 25 conforme  $P_E$  cambia de 0.5 a algún otro valor, la probabilidad del resultado más probable también aumenta. Por ejemplo, para  $P_E = 0.5$ , la probabilidad máxima es 0.112 para Cara = 25. Si  $P_E = 0.7$ , la probabilidad máxima se sitúa ahora en 0.128 para Cara = 35. Por tanto, no sólo el resultado más probable depende de  $P_E$ , sino que la probabilidad de observar el resultado más probable, también cambia con  $P_E$ .

El experimento de lanzar la moneda proporciona un ejemplo excelente de una función de distribución de probabilidad y motiva una definición más formal de tales funciones. Una **función de distribución de probabilidad** representa la probabilidad de que una variable ( $X$ ) tenga un valor dado, con la probabilidad descrita por una función

$$P(X_i) \propto f_i \quad (12.19)$$

En la Ecuación (12.19),  $P(X_i)$  es la probabilidad de que la variable  $X$  tome el valor  $X_i$  en el espacio muestral. Esta ecuación establece que el conjunto de probabilidades  $\{P(X_1), P(X_2), \dots, P(X_M)\}$  será proporcional al valor de la función de distribución evaluada para el valor correspondiente de la variable  $\{f_1, f_2, \dots, f_M\}$ . En el ejemplo del lanzamiento de la moneda, la variable *número de caras* puede tener un valor entre 0 y 50, y se empleó la Ecuación (12.13) para determinar la correspondiente probabilidad,  $P(X_i)$ , para cada valor posible de la variable. En un experimento binomial, la Ecuación (12.13) representa la función  $f$  de la Ecuación (12.19). Podemos expresar la Ecuación (12.19) como una igualdad, introduciendo una constante de proporcionalidad ( $C$ )

$$P(X_i) = Cf_i \quad (12.20)$$

Imponiendo el requerimiento de que la probabilidad total sea igual a la unidad, resulta que

$$\sum_{i=1}^M P(X_i) = 1 \quad (12.21)$$

La Ecuación (12.21) se evalúa rápidamente, para dar lugar a la constante de proporcionalidad:

$$\begin{aligned} 1 &= \sum_{i=1}^M Cf_i = Cf_1 + Cf_2 + \dots + Cf_M \\ 1 &= C(f_1 + f_2 + \dots + f_M) = C \sum_{i=1}^M f_i \\ C &= \frac{1}{\sum_{i=1}^M f_i} \end{aligned} \quad (12.22)$$

La sustitución en la expresión original de la probabilidad proporciona el resultado final:

$$P(X_i) = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^M f_i} \quad (12.23)$$

La Ecuación (12.23) establece que la probabilidad de que una variable tenga un valor dado del espacio muestral viene dada por el valor de la función de probabilidad para este resultado dividida por la suma de probabilidades de todos los resultados posibles. La Ecuación (12.23) es una expresión general de la probabilidad, y usaremos esta definición en el próximo Capítulo cuando definamos la distribución de Boltzmann, uno de los resultados centrales de la Termodinámica Estadística.

#### PROBLEMA EJEMPLO 12.10

¿Cuál es la probabilidad normalizada de recibir una carta dada de una baraja estándar de 52 cartas?

#### Solución

La variable de interés es la carta recibida, que puede ser cualquiera de las 52 cartas (esto es, el espacio muestral de la variable consta de las 52 cartas de la baraja). La probabilidad de recibir cualquier carta es la misma, de forma que  $f_i = 1$  para  $i = 1$  a 52. Con estas definiciones, la probabilidad viene a ser:

$$P(X_i) = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^{52} f_i} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{52} 1} = \frac{1}{52}$$

## 12.5 Distribuciones de probabilidad de variables discretas y continuas

Hasta aquí hemos supuesto que la variable de interés es discreta. Como tal, las distribuciones de probabilidad se pueden construir calculando la probabilidad correspondiente cuando  $X$  toma cada valor del conjunto de la muestra. Sin embargo, ¿qué ocurre si la variable  $X$  es continua? En este caso la probabilidad se define con respecto a la variable que tiene valor en una parte del dominio de  $X$ , denotado como  $dX$ . Por tanto,  $P(X)$  es la **densidad de probabilidad**, y  $P(X)dX$  es la probabilidad de que la variable  $X$  tenga un valor en el intervalo  $dX$ . En analogía con el desarrollo de las variables discretas, la probabilidad viene dada por

$$P(X)dX = C f(X)dX \quad (12.24)$$

que establece que la probabilidad  $P(X)dX$  es proporcional a alguna función  $f(X)dX$  todavía indefinida. La condición de normalización se aplica para asegurar que la probabilidad total es la unidad en el dominio de la variable ( $X_1 \leq X \leq X_2$ ):

$$\int_{X_1}^{X_2} P(X)dX = C \int_{X_1}^{X_2} f(X)dX = 1 \quad (12.25)$$

La segunda igualdad de la Ecuación (12.25) impone que

$$C = \frac{1}{\int_{X_1}^{X_2} f(X)dX} \quad (12.26)$$

La Ecuación (12.26) es idéntica al resultado de la variable discreta con la excepción de que la suma se reemplaza por la integración ya que el dominio consta de un intervalo continuo de valores de la variable. Con la definición precedente de la constante de proporcionalidad, la probabilidad se define como

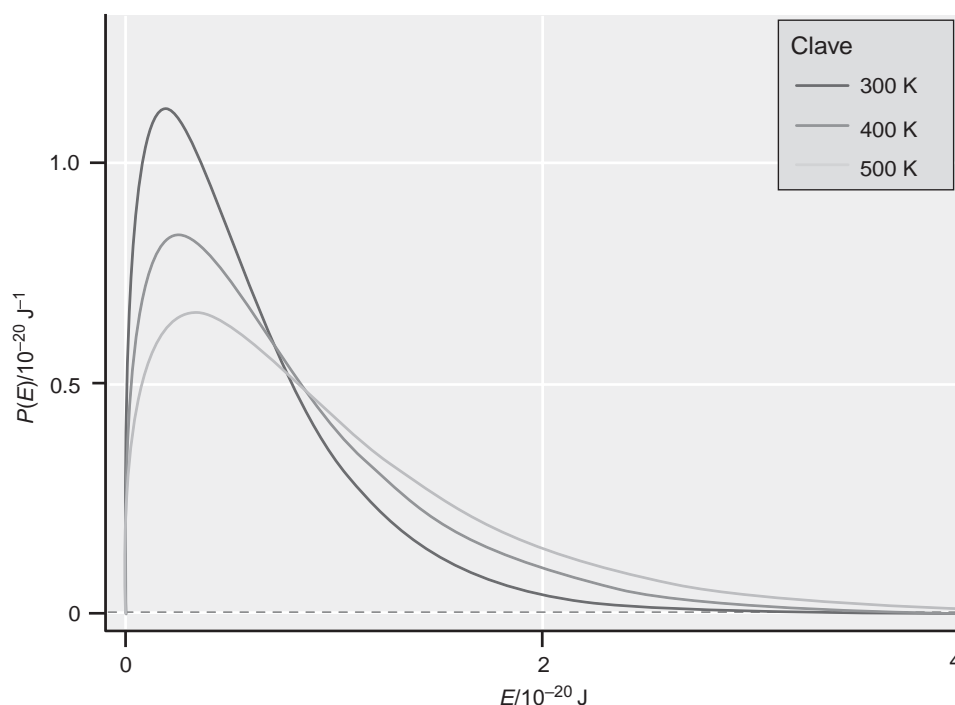
$$P(X)dX = \frac{f(X)dX}{\int_{X_1}^{X_2} f(X)dX} \quad (12.27)$$

El parecido de esta expresión con la expresión correspondiente para las variables discretas [Ecuación (12.23)] ilustra un punto importante. Cuando trabajamos con distribuciones de probabilidad correspondientes a variables continuas, se lleva a cabo una integración en el dominio de la variable. En contraste, cuando la variable es discreta, se lleva a cabo una suma. Pese a que la aproximación matemática cambia entre las variables discreta y continua, es importante comprobar que la descripción conceptual de la probabilidad permanece inalterada. Nos hemos encontrado con un ejemplo de distribución de probabilidad continua. Específicamente, la condición de normalización se aplicó al dominio espacial de la función de onda, a través de la relación.

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(x,t)\psi(x,t)dx = 1$$

El producto de la función de onda por su conjugada compleja representa la densidad de probabilidad de la posición espacial de la partícula, y es equivalente a  $P(X)$  en la Ecuación (12.24). Integrando este producto en todo el espacio, se incluyen todas las posibles posiciones de la partícula, de forma que la probabilidad de que la partícula esté en alguna parte debe ser uno.

**FIGURA 12.6**  
Distribuciones de probabilidad de la energía cinética traslacional de un gas ideal.



Como otro ejemplo de funciones de distribución implicando variables continuas, consideremos la siguiente función de distribución de probabilidad asociada a la energía cinética traslacional de las partículas de un gas ideal ( $E$ ), un tópico que discutiremos con detalle en el Capítulo 16:

$$P(E)dE = 2\pi \left( \frac{1}{\pi RT} \right)^{3/2} E^{1/2} e^{-E/RT} dE \quad (12.28)$$

En la Ecuación (12.28),  $T$  es la temperatura y  $R$  es la constante del gas ideal. La variable de interés,  $E$ , es continua en el dominio de 0 a infinito. La Figura 12.6 presenta una ilustración de esta función de distribución para tres temperaturas: 300, 400 y 500 K. Nótese que la energía correspondiente al máximo cambia con la temperatura y que la probabilidad de encontrar una partícula a energías cinéticas grandes también aumenta con la temperatura. Este ejemplo demuestra que usando las distribuciones de probabilidad se puede presentar de forma sucinta una cantidad sustancial de información sobre el comportamiento de un sistema químico.

### 12.5.1 Representación continua de variables discretas

Es teóricamente posible evaluar probabilidades que implican variables discretas mediante una suma; sin embargo, encontraremos situaciones en Capítulos posteriores donde la suma implica un número prohibitivamente grande de términos. En tales casos, tratar una variable discreta como continua, simplifica en gran medida las cosas. Sin embargo, la cuestión clave en esta aproximación es el error introducido al incluir valores de la variable discreta que no están contenidos en el conjunto de la muestra. ¿Bajo qué condiciones tales errores son aceptables? Consideremos la siguiente función de distribución de probabilidad sin normalizar:

$$P(X) = e^{-0.3X} \quad (12.29)$$

Hemos de normalizar esta distribución determinando la probabilidad total  $P_{total}$ . En primer lugar, tratamos  $X$  como una variable discreta con el espacio muestral que consta de valores enteros comprendidos entre 0 y 100, de modo que  $P_{total}$  es

$$P_{total} = \sum_{X=0}^{100} e^{-0.3X} = 3.86 \quad (12.30)$$

A continuación,  $X$  se trata como continua en el dominio de muestra  $0 \leq X \leq 100$ . La expresión correspondiente para la probabilidad total es

$$P_{total} = \int_0^{100} e^{-0.3X} dX = 3.33 \quad (12.31)$$

La única diferencia entre estas dos últimas ecuaciones es que la suma sobre los valores discretos de la variable  $X$  se ha reemplazado por la integración sobre el rango de la variable. La comparación precedente demuestra que la aproximación continua proporciona un resultado muy cercano al exacto dado por la suma. En general, si las diferencias entre los valores de la función son pequeñas con relación al dominio de interés, entonces es apropiado tratar una variable discreta como continua. Este hecho será aprovechable cuando se discutan los diferentes niveles de energía de un átomo o molécula. Específicamente, se usará la aproximación de la Ecuación (12.31) para tratar los estados traslacionales y rotacionales desde una perspectiva continua ya que la suma es impracticable. En lo que queda de este texto, se harán notar cuidadosamente las situaciones en las que la aproximación continua no sea válida.

#### PROBLEMA EJEMPLO 12.11

Determine la probabilidad total de la siguiente función de distribución:

$$P(X) = e^{-0.05X}$$

Primeramente, trate la variable  $X$  como discreta con el espacio muestral formado por los valores enteros en el rango entre 0 y 100, y entonces rehaga el cálculo tratando  $X$  como una variable continua en el intervalo  $0 \leq X \leq 100$ .

#### Solución

Éste es el mismo análisis llevado a cabo en el experimento previo, pero ahora las diferencias entre los valores de la probabilidad se puede suponer que son pequeñas en comparación a la distribución previa. Por tanto, es de esperar que los resultados discretos y continuos tengan valores muy próximos. Primeramente, tratando  $X$  como una variable discreta, tenemos

$$P_{total} = \sum_{X=0}^{100} e^{-0.05X} = 20.4$$

A continuación, tratando  $X$  como continua,

$$P_{total} = \int_0^{100} e^{-0.05X} dX = 19.9$$

La comparación de estos resultados demuestra que las diferencias entre los tratamientos discreto y continuo es más pequeña para esta distribución de “grano fino”.

## 12.6 Caracterización de las funciones de distribución

Las funciones de distribución proporcionan toda la información disponible sobre la probabilidad para un sistema dado; sin embargo, habrá veces en que no se requiera la descripción completa de la función de distribución. Imaginemos que hemos llevado a cabo una serie de experimentos en los que sólo se estudian ciertos aspectos de una distribución molecular. Las cantidades de la función de distribución de interés son componentes de la distribución que responde al experimento. Consideremos la distribución de energía cinética traslacional descrita en la Figura 12.6. ¿Cuál sería, si estuviéramos interesados, la energía cinética para la que la función de distribución de probabilidad tiene un máximo? En este caso, no es necesario el conocimiento completo de la distribución de la probabilidad. En lugar de ello, todo lo que necesitamos es una única cantidad para compararla con el experimento, o un valor



“referencia”. En esta Sección, presentamos los valores de referencia de utilidad sustancial para caracterizar las funciones de distribución.

### 12.6.1 Valores medios

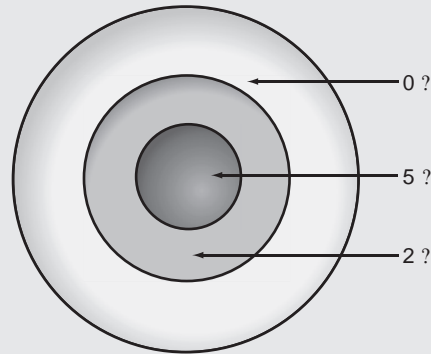
El **valor medio** de una cantidad es quizás el camino más útil —y obvio— para caracterizar una función de distribución. Consideremos una función,  $g(X)$ , cuyo valor depende de la variable  $X$ . El valor medio de esta función depende de la distribución de probabilidad asociada a la variable  $X$ . Si se conoce la distribución de probabilidad que describe la probabilidad de que  $X$  tome un valor, esta distribución se puede emplear para determinar el valor medio de la función como sigue:

$$\langle g(X) \rangle = \sum_{i=1}^M g(X_i)P(X_i) = \frac{\sum_{i=1}^M g(X_i)f_i}{\sum_{i=1}^M f_i} \quad (12.32)$$

La Ecuación (12.32) establece que para determinar el valor medio de la función  $g(X)$ , simplemente se suman los valores de esta función para cada valor del conjunto muestral,  $\{X_1, X_2, \dots, X_M\}$ , multiplicada por la probabilidad de que la variable tome ese valor. La suma en el denominador proporciona la normalización de la distribución de probabilidad. Los corchetes en forma de ángulo abrazando a  $g(X)$  (es decir,  $\langle \dots \rangle$ ) denotan el valor medio de la función, una cantidad que se refiere como **valor esperado**.

#### PROBLEMA EJEMPLO 12.12

Imaginemos que estamos en un espectáculo de atracciones y observamos un juego de dardos en el que tiramos un único dardo a la siguiente diana:



Las cantidades en euros de la figura indican la cantidad de dinero que ganaremos si alcanzamos con el dardo la parte correspondiente de la diana. La geometría de la diana es tal que el radio de los círculos aumenta linealmente entre áreas sucesivas. Finalmente, tenemos suficiente práctica en tiros de dardos como para no fallar enteramente no dando a la diana. Si cuesta 1.50 € lanzamiento de un dardo, ¿merece la pena jugar en esta atracción?

#### Solución

Suponemos que la probabilidad de acertar en cada Sección de la diana es directamente proporcional al área. Si el radio del círculo interno es  $r$ , entonces los radios del segundo y tercer círculo son  $2r$  y  $3r$ , respectivamente. El área de la curva interior,  $A_1$ , es  $\pi r^2$  y las áreas de los dos círculos más exteriores son

$$A_2 = \pi(2r)^2 - \pi r^2 = 3A_1$$

$$A_3 = \pi(3r)^2 - \pi(2r)^2 = 5A_1$$

Finalmente, el área total está dada por la suma de las áreas individuales, o  $9A_1$ , de modo que la probabilidad de alcanzar cada parte de la diana es

$$f_1 = \frac{A_1}{A_1 + A_2 + A_3} = \frac{A_1}{9A_1} = \frac{1}{9}$$

$$f_2 = \frac{A_2}{A_1 + A_2 + A_3} = \frac{3A_1}{9A_1} = \frac{3}{9}$$

$$f_3 = \frac{A_3}{A_1 + A_2 + A_3} = \frac{5A_1}{9A_1} = \frac{5}{9}$$

La suma de probabilidades es igual a 1, de forma que la distribución de probabilidad está normalizada. La cantidad de interés es el pago promedio, o  $\langle n_e \rangle$ , dado por

$$\langle n_e \rangle = \frac{\sum_{i=1}^3 n_e f_i}{\sum_{i=1}^3 f_i} = \frac{(5\text{€})\frac{1}{9} + (2\text{€})\frac{3}{9} + (0\text{€})\frac{5}{9}}{1} = 1.22\text{€}$$

La comparación del pago medio con la cantidad a pagar para tirar un dardo (1.50 €) sugiere que este juego es una actividad en la que se pierde dinero (desde la perspectiva del lanzador de dardos). Lo noticable de este ejemplo es que las cantidades “experimentales” que estamos comparando son la cantidad de dinero que tenemos que pagar y la cantidad de dinero que esperamos recibir en promedio, que es la cota de la distribución más interesante para tomar la decisión de jugar.

### 12.6.2 Momentos de la distribución

Algunos de los valores de las cotas más ampliamente usados en las distribuciones implican funciones de la forma  $x^n$  donde  $n$  es un entero. Si  $n = 1$ , la función correspondiente  $\langle x \rangle$  se denomina **primer momento** de la función de distribución, y es igual al valor medio de la distribución como discutimos anteriormente. Si  $n = 2$ ,  $\langle x^2 \rangle$  se denomina **segundo momento** de la distribución. Finalmente, la raíz cuadrada de  $\langle x^2 \rangle$  se denomina raíz cuadrática media o valor rms. Los momentos primero y segundo, así como el valor rms, son cantidades extremadamente útiles para caracterizar las funciones de distribución. En la discusión del movimiento molecular en los Capítulos 16 y 17, encontraremos que una colección de moléculas tiene una distribución de velocidades traslacionales y rotacionales. En lugar de discutir la velocidad completa o la distribución de velocidad, se utilizan los momentos de la distribución para describir el sistema de interés. Los **momentos de la distribución** se calculan fácilmente tanto en distribuciones discretas como continuas según ilustra el Problema Ejemplo 12.13.

#### PROBLEMA EJEMPLO 12.13

Consideremos la función de distribución siguiente:

$$P(x) = Cx^2 e^{-ax^2}$$

Las distribuciones de probabilidad de esta forma se encuentran cuando se describe las distribuciones de velocidad de las partículas del gas ideal. En esta función de distribución de probabilidad,  $C$  es una constante de normalización que asegura que la probabilidad total es igual a uno, y  $a$  es una constante. El dominio de interés está dado por  $\{0 \leq x < \infty\}$ . ¿Son los valores medio y rms de esta distribución los mismos?

#### Solución

Primeramente, la condición de normalización se aplica a la probabilidad:

$$1 = \int_0^{\infty} Cx^2 e^{-ax^2} dx = C \int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx$$

La integral se evalúa fácilmente usando tablas de integrales:

$$\int_0^{\infty} x^2 e^{-ax^2} dx = \frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

resultando el siguiente valor de la constante de normalización:

$$C = \frac{1}{\frac{1}{4a} \sqrt{\frac{\pi}{a}}} = \frac{4a^{3/2}}{\sqrt{\pi}}$$

Con esta constante de normalización, se pueden determinar los valores medio y rms de la función de distribución. La media es igual a  $\langle x \rangle$ , que se determina como sigue:

$$\begin{aligned} \langle x \rangle &= \int_0^{\infty} xP(x) dx = \int_0^{\infty} x \left( \frac{4a^{3/2}}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-ax^2} \right) dx \\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi a}} \end{aligned}$$

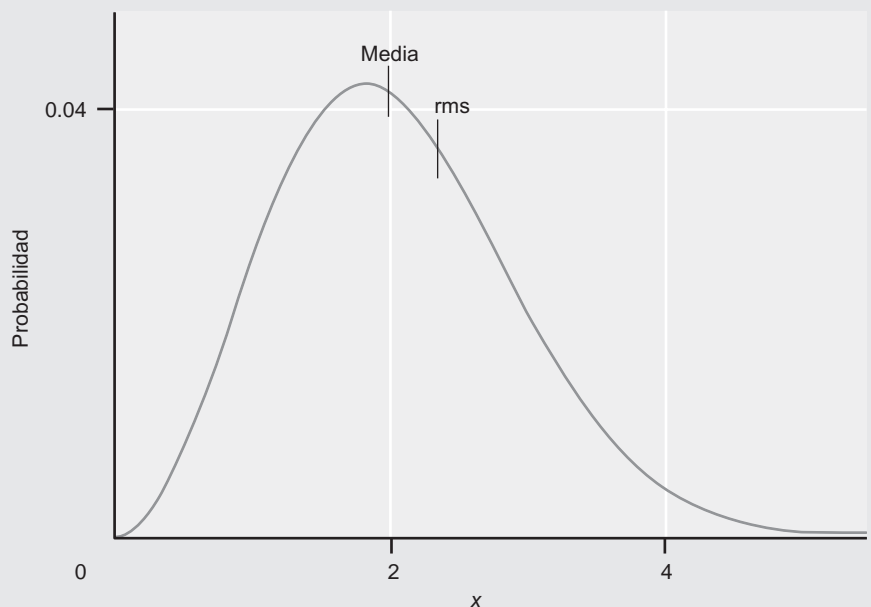
Procediendo de forma similar para el segundo momento ( $\langle x^2 \rangle$ ),

$$\begin{aligned} \langle x^2 \rangle &= \int_0^{\infty} x^2 P(x) dx = \int_0^{\infty} x^2 \left( \frac{4a^{3/2}}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-ax^2} \right) dx \\ &= \frac{3}{2a} \end{aligned}$$

El valor rms resultante es:

$$\text{rcm} = \sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3}{2a}}$$

Los valores medio y rms de la distribución no son equivalentes. La distribución normalizada y la posición de los valores medio y rms para el caso en que  $a = 0.3$  se muestran a continuación:



### 12.6.3 Varianza

La **varianza** (denotada por  $\sigma^2$ ) proporciona una medida de la anchura de una distribución. La varianza se define como el promedio del cuadrado de la desviación con respecto a la media de la distribución:

$$\sigma^2 = \langle (x - \langle x \rangle)^2 \rangle = \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle \quad (12.33)$$

Es importante recordar que el valor de la media (o primer momento) es un valor constante y no se debe confundir con la variable. La Ecuación (12.33) se puede simplificar usando las dos siguientes propiedades generales para los promedios que implican a dos funciones,  $b(x)$  y  $d(x)$ :

$$\langle b(x) + d(x) \rangle = \langle b(x) \rangle + \langle d(x) \rangle \quad (12.34)$$

$$\langle cb(x) \rangle = c\langle b(x) \rangle \quad (12.35)$$

En la segunda propiedad,  $c$  es simplemente una constante. Usando estas propiedades la expresión para la varianza es:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \langle x^2 - 2x\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle 2x\langle x \rangle \rangle + \langle x \rangle^2 \\ &= \langle x^2 \rangle - 2\langle x \rangle\langle x \rangle + \langle x \rangle^2 \\ \sigma^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \end{aligned} \quad (12.36)$$

En otras palabras, la varianza de una distribución es igual a la diferencia entre el segundo momento y el cuadrado del primer momento.

Para ilustrar el uso de la varianza como una cota, consideremos la siguiente función de distribución, que se denomina **distribución gaussiana**:

$$P(X)dX = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} e^{-(X-\delta)^2/2\sigma^2} \quad (12.37)$$

La distribución gaussiana es la “curva estilizada” de renombre en las ciencias sociales, ampliamente usada en Química y Física y bien conocida por cualquier estudiante. Es la función de distribución más importante utilizada para describir el error en las medidas experimentales. La variable  $X$  es continua en el dominio desde menos infinito a más infinito,  $\{-\infty \leq X \leq \infty\}$ . La distribución de probabilidad gaussiana tiene un máximo en  $X = \delta$ . La anchura de la distribución está determinada por la varianza  $\sigma^2$ , con un incremento de la varianza correspondiente al incremento de anchura de la distribución. La dependencia de la distribución gaussiana con la varianza se ilustra en la Figura 12.7 usando la Ecuación (12.37) con  $\delta = 0$ . Conforme la varianza de la distribución se incrementa desde  $\sigma^2 = 0.4$  hasta 2.0, la anchura de la distribución de probabilidad crece.

#### PROBLEMA EJEMPLO 12.14

Determine la varianza de la función de distribución  $P(x) = Cx^2e^{-ax^2}$ .

#### Solución

Ésta es la función de distribución empleada en el Problema Ejemplo 12.13, y para los momentos primero y segundo tenemos:

$$\langle x \rangle = \frac{2}{\sqrt{\pi a}}$$

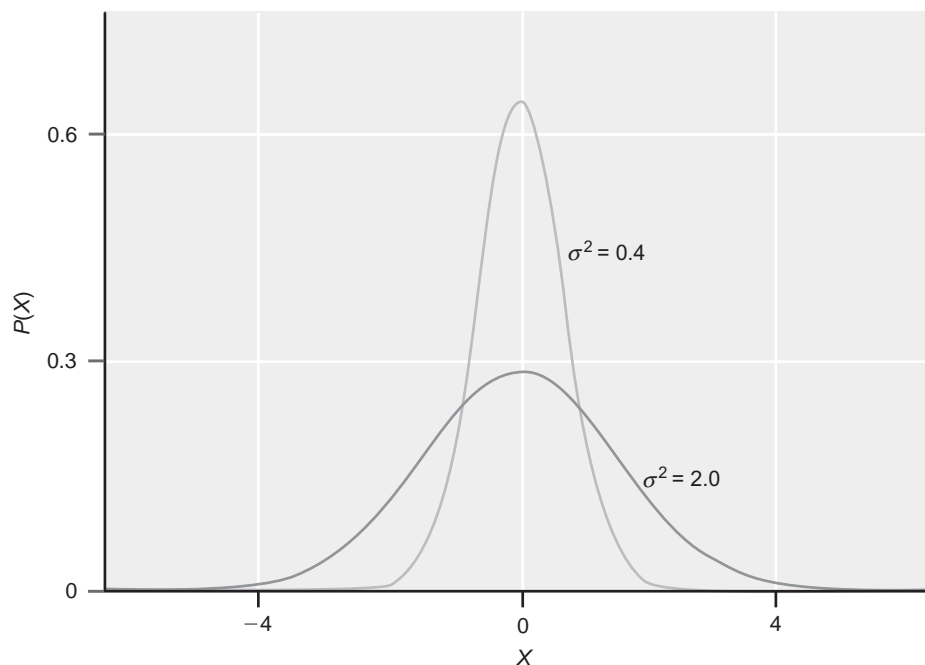
$$\langle x^2 \rangle = \frac{3}{2a}$$

Usando estos valores en la expresión de la varianza, encontramos

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2 = \frac{3}{2a} - \left( \frac{2}{\sqrt{\pi a}} \right)^2 \\ &= \frac{3}{2a} - \frac{4}{\pi a} = \frac{0.23}{a}\end{aligned}$$

FIGURA 12.7

Influencia de la varianza sobre las funciones de distribución de probabilidad gaussianas. La figura presenta la evolución de la densidad de probabilidad,  $P(X)$ , en función de la variable  $X$ . Se presentan las distribuciones para dos valores de la varianza,  $\sigma^2$ : 2.0 (curva superior) y 0.4 (curva inferior). Hacemos notar que un incremento de la varianza corresponde a un aumento de la anchura de la distribución.



## Para lecturas adicionales

Bevington, P. y D. Robinson, *Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill, New York, 1992.  
Dill, K. y S. Bromberg, *Molecular Driving Forces*. Garland Science, New York, 2003.  
McQuarrie, D., *Mathematical Methods for Scientists and Engineers*. University Science Books, Sausalito, CA, 2003.

Nash, L. K., *Elements of Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley, San Francisco, 1972.  
Ross, S., *A First Course in Probability Theory*, 3rd ed. Macmillan, New York, 1988.  
Taylor, J. R., *An Introduction to Error Analysis*. University Science Books, Mill Valley, CA, 1982.

## Vocabulario

aproximación de Stirling

bosones

complemento

configuración

densidad de probabilidad

distribución gaussiana

ensayo de Bernoulli

estadística de Bose–Einstein

estadística de Fermi–Dirac

espacio muestral

experimento binomial

función de distribución de probabilidad

fermiones

modelo de probabilidad

momentos de la distribución

primer momento

permutación

principio enumerador fundamental

probabilidad

probabilidad del evento

segundo momento

variable

variable continua

variable discreta

varianza

valor esperado

valor medio

## Cuestiones sobre conceptos

**C12.1** ¿Cuál es la diferencia entre una configuración y una permutación?

**C12.2** ¿Cuáles son los elementos de un modelo de probabilidad, y como difieren para variables discretas y continuas?

**C12.3** ¿Cómo cambia la Figura 12.2 si nos interesan dos en lugar de tres configuraciones y permutaciones de pelotas coloreadas?

**C12.4** ¿Cuál debe ser el resultado de un experimento binomial si  $P_E = 1$ ?

**C12.5** ¿Por qué es importante la normalización de la probabilidad? ¿Qué tendríamos que considerar cuando trabajamos con una distribución de probabilidad que no está normalizada?

**C12.6** ¿Qué propiedades de los sistemas atómicos y moleculares podría imaginar describir usando las distribuciones de probabilidad?

**C12.7** ¿Cuándo es más útil usar el momento elevado de una distribución de probabilidad como un valor de referencia que simplemente la media de la distribución?

## Problemas

**P12.1** Suponga que roba una carta de una baraja estándar de 52 cartas. ¿Cuál es la probabilidad de robar:

- un as de cualquier palo?
- el as de espadas?
- ¿Cómo cambia la respuesta a los apartados (a) y (b) si está permitido robar tres veces, redevolviendo la carta robada a la baraja después de cada robo?

**P12.2** Usted reparte una mano que consta de 5 cartas de una baraja estándar de 52 cartas. Determine la probabilidad de obtener las siguientes manos:

- color (cinco cartas del mismo palo).
- un rey, reina, sota, 10 y un as del mismo palo (una “escalera de color”).

**P12.3** Se lanzan un par de dados estándar. ¿Cuál es la probabilidad de observar lo siguiente:

- La suma de los dados es igual a 7?
- La suma de los dados es igual a 9?
- La suma de los dados es menor que o igual a 7?

**P12.4** Responda al Problema P12.3 suponiendo que se usan dados “cargados” de forma que el número 6 aparece el doble de veces que cualquier otro número.

**P12.5** Evalúe:

- El número de permutaciones empleando todos los objetos en un conjunto de seis.
- El número de permutaciones empleando cuatro objetos de un conjunto de seis.
- El número de permutaciones no empleando ningún objeto en un conjunto de seis.
- $P(50,10)$

**P12.6** Determine el número de permutaciones de tamaño 3 que se pueden hacer del conjunto  $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ . Escriba todas las permutaciones.

**P12.7** Determine los valores numéricos para:

- El número de configuraciones empleando todos los objetos de un conjunto de seis.
- El número de configuraciones empleando cuatro objetos de un conjunto de seis.
- El número de configuraciones no empleando ningún objeto de un conjunto de seis.
- $C(50,10)$

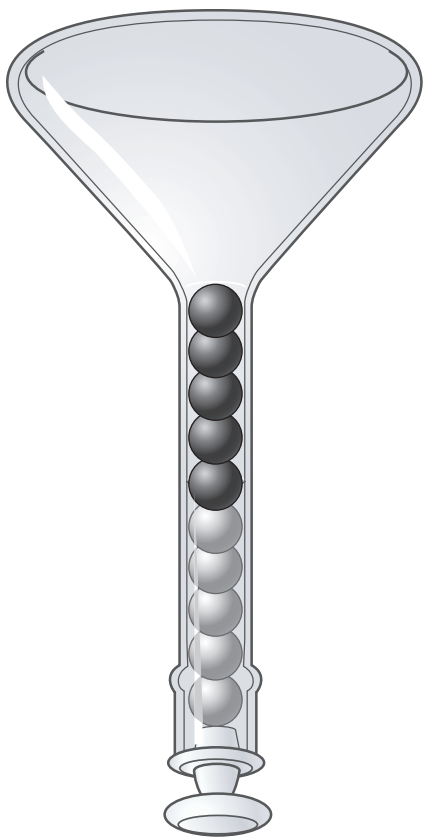
**P12.8** Los nombres de las estaciones de radio de EE.UU. constan de cuatro letras (por ejemplo, KUOW).

- ¿Cuántos nombres diferentes de estaciones de cuatro letras son posibles usando las 26 letras del alfabeto inglés?
- Las estaciones al oeste del río Mississippi deben usar la letra K como primera letra del nombre. Dado este requerimiento, cuántos nombre de estaciones diferentes son posibles si está permitida la repetición de cualquiera de las letras restantes?
- Cuántos nombres diferentes de estaciones son posibles si no está permitida la repetición de ninguna letra?

**P12.9** En el ADN aparecen cuatro bases (A, C, T y G). Suponga que la aparición de cada base en una secuencia de ADN es al azar.

- ¿Cuál es la probabilidad de observar la secuencia AAGACATGCA?
- ¿Cuál es la probabilidad de encontrar la secuencia GGGGGAAAAA?
- ¿Cómo cambia la respuesta a los apartados (a) y (b) si la probabilidad de observar A es el doble de las probabilidades usadas en (a) y (b) cuando la base precedente es G?

**P12.10** En el cuello del frasco descrito en la siguiente figura quedan cinco bolas rojas sobre cinco bolas azules. Suponga que las bolas están en el extremo del frasco, se



mueven y se invierte el frasco. ¿Cuál es la probabilidad de que vea el orden que describe la figura?

**P12.11** La lotería del estado de Washington consta de cinco bolas numeradas del 1 al 43, y una única bola numerada del 1 al 23 procedente de una máquina aparte.

- ¿Cuál es la probabilidad de obtener el premio en el que se predican correctamente las seis bolas?
- ¿Cuál es la probabilidad de predecir las cinco primeras bolas correctamente?
- ¿Cuál es la probabilidad de predecir las cinco primeras bolas en el orden exacto en el que se sacan?

**P12.12** Los fermiones y bosones muestran diferentes distribuciones estadísticas en una serie de estados cuánticos. Sin embargo, en el Capítulo 13 encontraremos la distribución de Boltzmann en la que esencialmente ignoramos la diferencia entre fermiones y bosones. Esto sólo es apropiado en el “límite diluido” donde el número de estados disponibles excede al número de partículas. Para ilustrar esta convergencia:

- Determine el número de permutaciones posibles para 3 bosones y 10 estados, y repita este cálculo para fermiones.
- Repita el cálculo del apartado (a) para 3 partículas, pero ahora con 100 estados. ¿Qué se puede resaltar respecto a la diferencia entre los dos resultados?

**P12.13** Considere los 25 jugadores de un equipo de béisbol profesional. En cualquier momento, hay 9 jugadores en el campo.

- ¿Cuántas órdenes de bateo con 9 jugadores son posibles dado que el orden de bateo es importante?
- ¿Cuántas órdenes de bateo con 9 jugadores son posibles si todas las estrellas designadas para golpear deben estar en orden de bateo en el cuarto puesto?
- ¿Cuántos equipos de campo con 9 jugadores son posibles, bajo la suposición de que la posición de los jugadores en el campo no cuenta?

**P12.14** Imagine un experimento en el que lanza al aire una moneda cuatro veces. Además, la moneda está equilibrada de forma que la probabilidad de que caiga cara o cruz es equivalente. Después de echar la moneda 10 veces, ¿cuál es la probabilidad de observar

- ninguna cara?
- dos caras?
- cinco caras?
- ocho caras?

**P12.15** Imagine que lleva a cabo el experimento de lanzar la moneda del Problema P12.14, pero, en lugar de usar una moneda regular, emplea una moneda cargada para la que la probabilidad de caer cara es dos veces mayor que la de caer cruz. Después de echar la moneda 10 veces, ¿cuál es la probabilidad de observar

- ninguna cara?
- dos caras?
- cinco caras?
- ocho caras?

**P12.16** En el Capítulo 17 modelaremos la difusión de partículas como un paseo al azar en una dimensión. En tal proceso, la probabilidad de mover un paso individual en la dirección  $+x$  o  $-x$  es igual. Imagine partir de  $x = 0$  y llevar a cabo un paseo al azar en el que se realizan 20 pasos.

- ¿Cuál es la distancia más lejana a la que la partícula puede moverse en la dirección  $+x$ ? ¿Cuál es la probabilidad de que ocurra esto?
- ¿Cuál es la probabilidad de que la partícula termine en  $x = 0$ ?
- ¿Cuál es la probabilidad de que la partícula se mueva la mitad de la distancia máxima en la dirección  $x$ ?
- Represente la probabilidad de que la partícula se mueva una distancia dada, frente a la distancia. ¿Qué distribución de probabilidad parece? ¿Está la probabilidad normalizada?

**P12.17** Simplifique las siguientes expresiones:

$$a. \frac{n!}{(n-2)!} \qquad b. \frac{n!}{\left(\frac{n!}{2}\right)^2}$$

**P12.18** Usted está en una caseta de atracciones y está considerando jugar al juego de dardos descrito en el Problema Ejemplo 12.12; sin embargo, confía en sus habilidades para lanzar dardos ya que su probabilidad de

acertar en el área del centro de la diana es tres veces mayor que la probabilidad determinada por el área. Suponiendo que la confianza en sus habilidades está garantizada, ¿es buena idea jugar?

**P12.19** La desintegración radiactiva se puede tomar como un ejercicio de teoría de la probabilidad. Imagine que tiene una colección de núcleos radiactivos en algún instante inicial ( $N_0$ ) y estamos interesados en cuántos núcleos quedan a un tiempo final ( $N$ ). Para la desintegración radiactiva de primer orden,  $N/N_0 = e^{-kt}$ . En esta expresión,  $k$  se conoce como constante de decaimiento y  $t$  es el tiempo.

- ¿Cuál es la variable de interés para describir la distribución de probabilidad?
- ¿A qué tiempo la probabilidad de que los núcleos sufran de desintegración radiactiva es 0.50?

**P12.20** En el Capítulo 13, encontraremos la distribución de energía  $P(\epsilon) = Ae^{-\epsilon/kT}$ , donde  $P(\epsilon)$  es la probabilidad de que una molécula ocupe un estado de energía dada,  $\epsilon$  es la energía del estado,  $k$  es una constante igual a  $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  y  $T$  es la temperatura. Imagine que hay tres estados de energía 0, 100 y 500  $\text{J mol}^{-1}$ .

- Determine la constante de normalización de esta distribución.
- ¿Cuál es la probabilidad de ocupar el estado de energía más alto a 298 K?
- ¿Cuál es la energía media a 298 K?
- ¿Qué estado proporciona la mayor contribución a la energía media?

**P12.21** Suponga que la probabilidad de ocupar un estado de energía dado está dado por la relación proporcionada en el Problema P12.20.

- Considere una colección de tres estados en total con la energía del primer estado localizada en  $\epsilon = 0$  y los otros en  $kT$  y  $2kT$ , respectivamente, relativos al primer estado. ¿Cuál es la constante de normalización de la distribución de probabilidad?
- ¿Cómo cambiaría la respuesta si hubieran cinco estados con  $\epsilon = kT$  además de estados únicos en  $\epsilon = 0$  y  $\epsilon = 2 kT$ ?
- Determine la probabilidad de ocupar el nivel de energía  $\epsilon = kT$  para los casos en que existen uno y cinco estados con esta energía.

**P12.22** Considere la siguiente distribución de probabilidad correspondiente a la partícula localizada entre el punto  $x = 0$  y  $x = a$ :

$$P(x)dx = C \text{sen}^2 \left[ \frac{\pi x}{a} \right] dx$$

- Determine la constante de normalización,  $C$ .
- Determine  $\langle x \rangle$ .

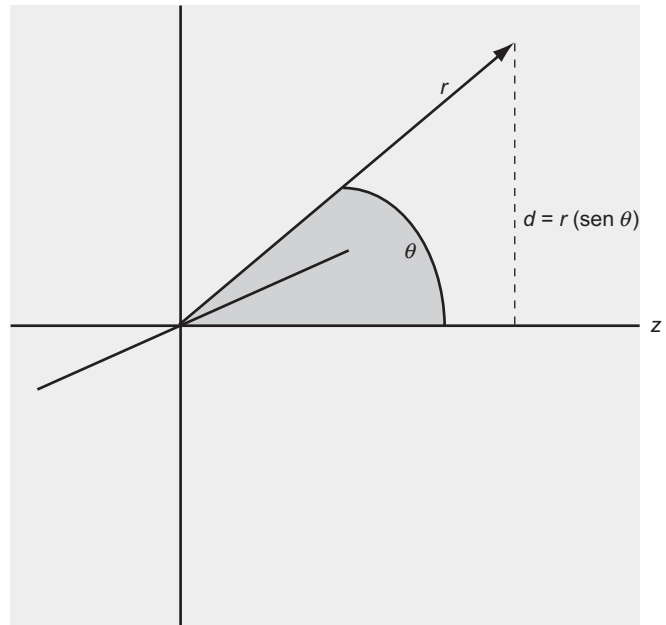
- Determine  $\langle x^2 \rangle$ .
- Determine la varianza.

**P12.23** Considere la distribución de probabilidad de las velocidades moleculares en una dimensión ( $v_x$ ) dada por

$$P(v_x)dv_x = Ce^{-mv_x^2/2kT} dv_x.$$

- Determine la constante de normalización,  $C$ .
- Determine  $\langle v_x \rangle$ .
- Determine  $\langle v_x^2 \rangle$ .
- Determine la varianza.

**P12.24** En óptica no lineal se conectan dispositivos basados en sistemas poliméricos de colorantes dopados, y la orientación espacial de las moléculas de colorante en el polímero es un parámetro importante. Estos dispositivos se construyen generalmente orientando las moléculas de colorante con un momento dipolar grande, usando un campo eléctrico. Imagine que sitúa un vector según el momento dipolar molecular, tal que la orientación molecular se puede describir por la orientación de este vector en el espacio relativo al campo aplicado (dirección  $z$ ) como se ilustra aquí:



Para la orientación molecular al azar, en torno al eje  $z$ , la distribución de probabilidad que describe la orientación molecular según el eje  $z$  está dada por  $P(\theta) = \text{sen } \theta d\theta / \int_0^\pi \text{sen } \theta d\theta$ . La orientación se cuantifica usando los momentos de  $\cos \theta$ .

- Determine  $\langle \cos \theta \rangle$  para esta distribución de probabilidad.
- Determine  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  para esta distribución de probabilidad.



# La distribución de Boltzmann

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 13.1 Microestados y configuraciones
- 13.2 Dedución de la distribución de Boltzmann
- 13.3 Dominio de la distribución de Boltzmann
- 13.4 Significado físico de la ley de distribución de Boltzmann
- 13.5 La definición de  $\beta$

Empleando conceptos estadísticos, se puede determinar la distribución más probable de energía de un sistema molecular. Esta distribución, referida como la distribución de Boltzmann, representa la configuración más probable de energía para un sistema molecular en el equilibrio y también da lugar a las propiedades termodinámicas del sistema. En este capítulo, la distribución de Boltzmann se deduce partiendo de los conceptos de probabilidad introducidos en el capítulo previo. Esta distribución se aplica entonces a algunos ejemplos elementales para demostrar cómo depende la distribución de energía en un sistema molecular de la energía disponible y el espaciado de los niveles de energía que caracterizan al sistema. Los conceptos subrayados aquí proporcionan el marco conceptual requerido para aplicar la Mecánica Estadística a sistemas moleculares. ■

## 13.1 Microestados y configuraciones

Comenzamos extendiendo los conceptos de la teoría de la probabilidad, introducidos en el capítulo previo, a los sistemas químicos. Pese a que tal extensión de la teoría de la probabilidad puede parecer difícil, el tamaño de los sistemas químicos hace que sea directa la aplicación de los conceptos estadísticos. Recuerde la discusión sobre las permutaciones y configuraciones obtenidas al lanzar una moneda cuatro veces. Los resultados posibles de este experimento se presentan en la Figura 13.1.

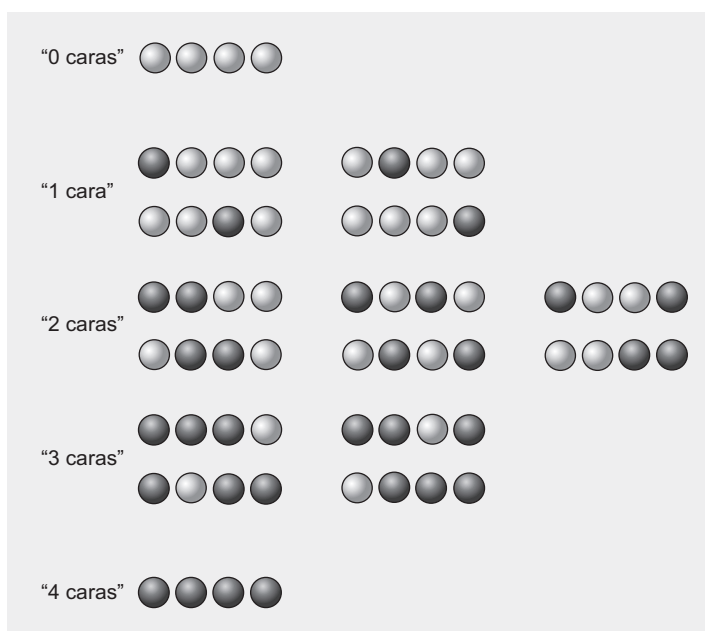
La Figura 13.1 ilustra que hay cinco posibles resultados para la prueba: desde ninguna cara a todas caras. ¿Qué resultado de esos ensayos es el más probable? Usando la teoría de la probabilidad, obtenemos que el resultado más probable será aquel que tenga más caminos que conduzcan a él. En el ejemplo del lanzamiento de la moneda, la configuración “2 caras” tiene el mayor número de caminos para alcanzar esta configuración; por tanto, la configuración “2 caras” representa el resultado más probable. En el lenguaje de la teoría de la probabilidad, la configuración con el número más grande de permutaciones será el resultado del ensayo más probable. Como discutimos en el capítulo previo, la probabilidad de esta configuración,  $P_E$ , está dada por

$$P_E = \frac{E}{N} \quad (13.1)$$

donde  $E$  es el número de permutaciones asociada con el evento de interés, y  $N$  es el número total de permutaciones posibles. Esta ecuación relativamente simple proporciona la idea clave de este capítulo entero: *el resultado configuracional más probable de una prueba es la configuración con el número más grande de permutaciones asociadas*. La aplicación de esta idea a sistemas moleculares macroscópicos viene facilitada por el hecho de que para sistemas conteniendo un gran número de unidades, una configuración tendrá muchísimas

FIGURA 13.1

Configuraciones y permutaciones posibles para una prueba de Bernoulli consistente en el lanzamiento de una moneda cuatro veces. El color gris claro indica cruz y el gris oscuro cara.



más permutaciones asociadas que cualquier otra configuración. Como tal, esta configuración será la que únicamente se observe con extensión apreciable.

La aplicación de la teoría de probabilidad a los sistemas químicos se consigue considerando la energía del sistema. En concreto, estamos interesados en desarrollar un formalismo que sea capaz de identificar la configuración más probable o distribución de energía de un sistema químico. Para empezar, consideremos un sistema "molecular" simple que consta de tres osciladores armónicos cuánticos que comparten un total de tres cuantos de energía. Los niveles de energía de los osciladores están dados por:

$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad \text{para } n = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (13.2)$$

En esta ecuación,  $h$  es la constante de Planck,  $\nu$  es la frecuencia del oscilador y  $n$  es el número cuántico asociado a un nivel de energía dado del oscilador. Este número cuántico puede tomar valores enteros partiendo de 0 y aumentando hasta el infinito; por tanto, los niveles de energía del oscilador armónico cuántico constan de una escalera o "multitud" de niveles igualmente espaciados. El nivel más bajo ( $n = 0$ ) tiene una energía de  $h\nu/2$  denominado energía del punto cero. Emplearemos una versión modificada del oscilador armónico en la que la energía del estado fundamental ( $n = 0$ ) es cero, de forma que las energías de los niveles están dadas por

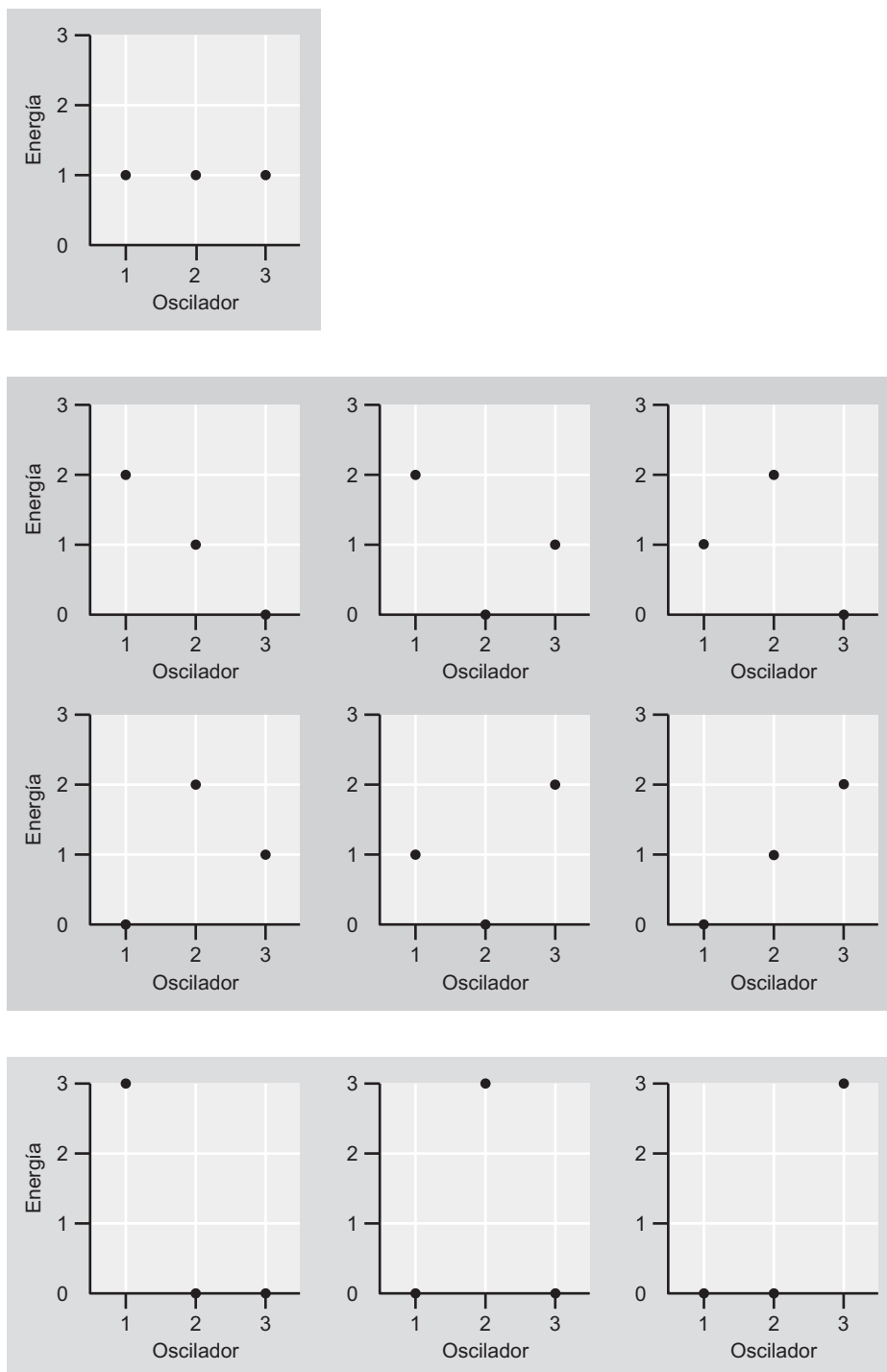
$$E_n = h\nu n \quad \text{para } n = 0, 1, 2, \dots, \infty \quad (13.3)$$

Cuando consideremos los sistemas atómicos o moleculares en los capítulos siguientes, la diferencia relativa entre los niveles de energía resulta ser la cantidad de interés relevante y se emplearán modificaciones similares. El último punto importante a destacar es que los osciladores son distinguibles. Esto es, se puede identificar cada oscilador de la colección de tres osciladores. Esta suposición debe relajarse al describir los sistemas moleculares, tales como un gas ideal debido a que el movimiento atómico o molecular prohíbe la identificación de cada partícula gaseosa. La extensión de esta aproximación a las partículas indistinguibles se consigue fácilmente; por tanto, partiendo del caso distinguible no tendremos problemas.

En este sistema ejemplo, los tres osciladores tienen la misma frecuencia, de forma que los niveles de energía de los tres son idénticos. Se sitúan tres cuantos de energía en el sistema, y la cuestión es "¿cuál es la distribución más probable de la energía?". A partir de la discusión precedente, la teoría de la probabilidad dicta que la distribución de la energía más probable corresponde a la configuración con un número mayor de permutaciones asociadas. ¿Cómo se pueden conectar los conceptos de configuración y permutación con los os-

FIGURA 13.2

Configuraciones y permutaciones asociadas implicando la distribución de tres cuantos de energía en los tres osciladores distinguibles.



ciladores y la energía? Se introducen dos definiciones centrales aquí que son útiles para efectuar esta conexión: una **configuración** es una disdistribución general de la energía disponible total del sistema, y un **microestado** es una distribución específica de la energía que describe la energía contenida en cada oscilador individual. Esta definición de configuración es equivalente a la del Capítulo 12, y los microestados son equivalentes a las permutaciones definidas previamente. Para determinar la configuración de energía más probable en el sistema ejemplo, simplemente contaremos todos los microestados posibles y los distribuiremos en las correspondientes configuraciones.

En la primera configuración descrita en la Figura 13.2, cada oscilador tiene un cuanto de energía, de forma que todos los osciladores pueblan el nivel de energía  $n = 1$ . Sólo hay

una permutación asociada a esta configuración. En términos de la nomenclatura que hemos introducido, hay un microestado correspondiente a esta configuración de energía. En la siguiente configuración ilustrada en la figura, un oscilador contiene dos cuantos de energía, un segundo contiene un cuanto de energía, y un tercero no contiene energía. A esta distribución general de energía corresponden seis disposiciones posibles; esto es, a esta configuración corresponden seis microestados. La última configuración descrita es aquella en la que los tres cuantos de energía residen en un único oscilador. Debido a que hay tres distribuciones posibles en las que un oscilador tiene los tres cuantos de energía, hay tres microestados correspondientes a esta configuración. Es importante hacer notar que la energía total de las tres disposiciones mencionadas es la misma y que la única diferencia es la distribución de la energía entre los osciladores.

¿Qué configuración de energía es de esperar que observemos? Como en el ejemplo del lanzamiento de la moneda, esperamos ver esta configuración de energía que tenga mayor número de microestados. En este ejemplo, la configuración es la segunda de las discutidas o la configuración 2, 1, 0. Si todos los microestados descritos tienen igual probabilidad de ser observados, la probabilidad de observar la configuración 2,1,0 es simplemente el número de microestados asociados a esta configuración dividido por el número total de microestados posibles

$$P_E = \frac{E}{N} = \frac{6}{6+3+1} = \frac{6}{10} = 0.6$$

Nótese que pese a que este ejemplo implica a un sistema “molecular”, los conceptos encontrados pueden generalizarse mediante la teoría de probabilidad. Cuando lanzamos una moneda o distribuimos la energía entre osciladores distinguibles, las ideas son las mismas.

### 13.1.1 Enumeración y peso de los microestados

El ejemplo de tres osciladores proporciona una aproximación para obtener la configuración más probable de la energía de un sistema químico: determinar todas las posibles configuraciones de la energía y los correspondientes microestados e identificar la configuración con mayor número de microestados. Claramente, esto sería una tarea muy laboriosa para un sistema químico de tamaño realista. Afortunadamente, hay formas de obtener una enumeración cuantitativa de los microestados asociados a una configuración dada sin “contarlos” realmente. Primero, recordemos del Capítulo 12 que el número total de permutaciones posibles para  $N$  objetos dados, es  $N!$  Para la configuración más probable 2,1,0 descrita anteriormente, hay tres objetos de interés (es decir, tres osciladores) de forma que  $N! = 3! = 6$ . Éste es exactamente el número de microestados asociados a esta configuración. Pero ¿qué hay de las otras configuraciones? Consideremos la configuración 3, 0, 0 en la que un oscilador tiene los tres cuantos de energía. Asignando los cuantos de energía a este sistema para construir cada microestado, hay tres elecciones para situar los tres cuantos de energía, y quedan dos elecciones para el cero cuantos. Sin embargo, esta última elección es redundante y no importa qué oscilador recibe primero el cero cuanto. Las dos disposiciones conceptualmente diferentes corresponden exactamente al mismo microestado y, por tanto, son indistinguibles. Para determinar el número de microestados asociado a tales distribuciones de energía, se divide el número total de permutaciones posibles por un factor que corrige el sobreconteo que para la configuración ‘3, 0, 0’ se calcula como sigue:

$$\text{Número de microestados} = \frac{3!}{2!} = 3$$

Esta expresión es simplemente la probabilidad para el número de permutaciones disponibles usando un subgrupo de un grupo global de tamaño  $N$ . Por tanto, si dos osciladores no residen en el mismo nivel de energía, entonces el número total de microestados disponible viene dado por  $N!$ , donde  $N$  es el número de osciladores. Sin embargo, si dos o más osciladores ocupan el mismo estado de energía (incluyendo el estado de energía cero), entonces necesitamos dividir por un término que corrige la sobrecuenta de las permutaciones idénticas.

ticas. El número total de microestados asociados a una configuración dada de energía, se refiere como **peso** de la configuración,  $W$  y está dado por

$$W = \frac{N!}{a_0! a_1! a_2! \dots a_n!} = \frac{N!}{\prod_n a_n!} \quad (13.4)$$

En la Ecuación (13.4),  $W$  es el peso de la configuración de interés,  $N$  es el número de unidades en las que se distribuye la energía, y los términos  $a_n$  representan el número de unidades que ocupan el  $n$ -ésimo nivel de energía. Las cantidades  $a_n$  se denominan **números de ocupación** porque describen cuántas unidades ocupan un nivel de energía dado. Por ejemplo, en la configuración 3, 0, 0 presentada en la Figura 13.2,  $a_0 = 2$ ,  $a_3 = 1$ , y todos los demás  $a_n = 0$  (con  $0! = 1$ ). El denominador de nuestra expresión del peso se evalúa tomando el producto del factorial de los números de ocupación ( $a_n!$ ), denotando este producto con el símbolo  $\Pi$  (que es análogo al símbolo  $\Sigma$  que denota la suma). La Ecuación (13.4) no se limita a nuestro ejemplo específico, sino que es una relación general que se aplica a cualquier colección de unidades distinguibles para las que hay disponible un solo estado para un nivel de energía dado. La situación en la que existen estados múltiples para una energía dada se discuten más tarde en este capítulo.

#### PROBLEMA EJEMPLO 13.1

¿Cuál es el peso asociado a la configuración correspondiente a observar 40 caras después de lanzar una moneda 100 veces? ¿Cómo es este peso comparado con el del resultado más probable?

##### Solución

Usando la expresión para el peso de la Ecuación (13.4), el lanzamiento de la moneda se puede concebir como un sistema en el que se pueden poblar dos estados: cara o cruz. Además, el número de unidades distinguibles es 100, el número de lanzamientos de la moneda. Usando estas definiciones,

$$W = \frac{N!}{a_H! a_T!} = \frac{100!}{40! 60!} = 1.37 \times 10^{28}$$

El resultado más probable corresponde a la configuración en la que se observan 50 caras, de forma que

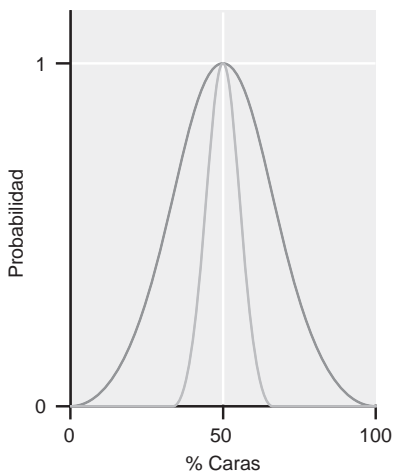
$$W = \frac{N!}{a_H! a_T!} = \frac{100!}{50! 50!} = 1.01 \times 10^{29}$$

### 13.1.2 La configuración dominante

El ejemplo de tres osciladores de la Sección precedente ilustra unas pocas ideas clave que nos guiarán en nuestro desarrollo de la distribución de Boltzmann. Específicamente, el peso es el número total de permutaciones correspondiente a una configuración dada. La probabilidad de observar una configuración viene dada por el peso de la configuración dividido por el peso total:

$$P_i = \frac{W_i}{W_1 + W_2 + \dots + W_N} = \frac{W_i}{\sum_{j=1}^N W_j} \quad (13.5)$$

donde  $P_i$  es la probabilidad de observar la configuración  $i$ ,  $W_i$  es el peso asociado a esta configuración y el denominador representa la suma de pesos de todas las posibles configuraciones. La Ecuación (13.5) predice que la configuración con el mayor peso tendrá la probabilidad más grande de ser observada. La configuración con mayor peso se refiere como **configuración dominante**.



**FIGURA 13.3**  
Comparación de la probabilidad relativa (probabilidad/probabilidad máxima) para los resultados de un ensayo de lanzamiento de moneda en el que el número de lanzamientos es 10 (línea gris oscuro) y 100 (línea gris claro). El eje  $x$  es el porcentaje de lanzamientos que son caras. Nótese que todos los ensayos tienen una probabilidad máxima de 50% de caras; sin embargo, conforme crece el número de lanzamientos, la distribución de probabilidad se centra más en torno a este valor, como se evidencia por la disminución de la anchura de la distribución.

Dada la definición de configuración dominante, la cuestión que se deriva es cuán dominante es esta configuración relativa a las demás configuraciones. Una respuesta conceptual a esta pregunta la suministra el experimento en el que una moneda se lanza 10 veces. ¿Cuán probable es el resultado de cuatro caras relativo al de cinco caras? Pese a que el resultado de  $n_H = 5$  tiene el mayor peso, el peso para  $n_H = 4$  es de valor comparable. Por tanto, observar la configuración  $n_H = 4$  no es nada sorprendente. Pero, ¿qué ocurre si la moneda se lanza 100 veces? ¿Cómo es la probabilidad del resultado  $n_H = 40$  con relación a la de  $n_H = 50$ ? Esta cuestión fue repondida en el Problema Ejemplo 13.1 y el peso de  $n_H = 50$  fue significativamente mayor que  $n_H = 40$ . Conforme crece el número de lanzamientos, la probabilidad de observar caras el 50% de las veces crece con relación a cualquier otro resultado. En otras palabras, la configuración asociada a la observación del 50% de caras se hace la configuración más dominante conforme crece el número de lanzamientos de la moneda. Una ilustración de esta evolución se presenta en la Figura 13.3 donde se muestra el peso relativo asociado a la observación de un cierto porcentaje de caras tras lanzar una moneda 10 y 100 veces. La figura demuestra que tras 10 lanzamientos, todavía es apreciable la probabilidad relativa de observar algo distinto de cinco caras. Sin embargo, conforme el número de lanzamientos de la moneda crece, la distribución de probabilidad se estrecha de forma que el resultado final de 50% de caras se hace cada vez más dominante. Tomando este argumento para tamaños asociados a los conjuntos moleculares, imaginémosnos llevar a cabo ¡un número de Avogadro de lanzamientos de monedas! Dada la tendencia ilustrada en la Figura 13.3, es de esperar que la probabilidad sea un pico muy estrecho para el 50% de caras. En otras palabras, conforme el número de experimentos del ensayo crece, la configuración del 50% de caras no sólo llegará a ser la más probable, sino que el peso asociado a esta configuración llegará a ser el más grande con mucho y la probabilidad de observar otro resultado será minúscula. Está claro, la configuración más probable evoluciona hasta ser la configuración dominante conforme el tamaño del sistema aumenta.

#### PROBLEMA EJEMPLO 13.2

Consideremos una colección de 10000 partículas, cada una de las cuales es capaz de poblar uno de los tres niveles de energías  $0$ ,  $\epsilon$  y  $2\epsilon$  y siendo la energía total disponible  $5000\epsilon$ . Con la restricción de que el número total de partículas y la energía total sean constantes, determine la configuración dominante.

#### Solución

Con una energía total constante, sólo es independiente una de las poblaciones de los niveles de energía. Tratando el número de partículas en el nivel de energía más elevado ( $N_3$ ) como la variable independiente, el número de partículas en los niveles de energía intermedio ( $N_2$ ) y más bajo ( $N_1$ ) vienen dadas por

$$N_2 = 5000 - 2N_3$$

$$N_1 = 10000 - N_2 - N_3$$

Debido a que el número de partículas de un nivel de energía dado, debe ser mayor que o igual que 0, las ecuaciones precedentes demuestran que  $N_3$  puede estar en el rango de 0 a 2500. Dado el tamaño de las poblaciones del estado, es más conveniente calcular el logaritmo natural del peso asociado a cada configuración de energía en función de  $N_3$  usando la Ecuación (13.4) en la siguiente forma:

$$\ln W = \ln \left( \frac{N!}{N_1! N_2! N_3!} \right) = \ln N! - \ln N_1! - \ln N_2! - \ln N_3!$$

Cada término se puede evaluar usando la aproximación de Stirling. Los resultados de este cálculo se presentan en la Figura 13.4. Esta figura demuestra que  $\ln(W)$  tiene un valor máximo en  $N_3 \approx 1200$  (o 1162 siendo precisos). La dominancia de esta configuración se ilustra también en la Figura 13.4, donde el peso de las configuraciones correspondientes a los valores permitidos de  $N_3$  se compara con el

de la configuración dominante. Incluso para este sistema relativamente simple que tiene sólo 10000 partículas, el peso es un pico muy estrecho para la configuración correspondiente a la configuración dominante.

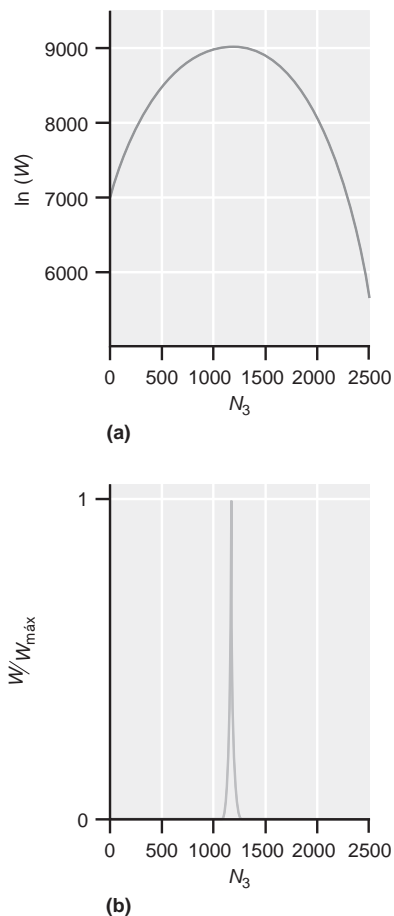


FIGURA 13.4

Ilustración de la configuración dominante para un sistema que consta de 10000 partículas repartidas en tres niveles de energía con valores 0,  $\epsilon$ , y  $2\epsilon$  como se discute en el Problema Ejemplo 13.2. El número de partículas que pueblan el nivel de energía más elevado es  $N_3$ , y las configuraciones de energía están caracterizadas por la población de este nivel. (a) La variación del logaritmo natural del peso,  $\ln(W)$ , para las configuraciones de energía en función de  $N_3$ , demostrando que  $\ln(W)$  tiene un máximo en  $N_3 \approx 1200$ . (b) Variación del peso asociado a una configuración dada con respecto a la configuración dominante. El peso tiene un pico estrecho en torno a  $N_3 \approx 1200$  correspondiendo a la configuración dominante de la energía.

## 13.2 Deducción de la distribución de Boltzmann

Conforme crece el tamaño de un sistema, un único resultado configuracional llega a tener un peso relativo tal que sólo se observa esta configuración. En este límite, ya no tiene sentido definir todas las posibles configuraciones, y sólo es de interés el resultado asociado a la configuración dominante. Es conveniente disponer de un método que indentifique esta configuración directamente. La inspección de las Figuras 13.3 y 13.4 revela que la configuración dominante se puede determinar como sigue. Debido a que la configuración dominante tiene asociado el mayor peso, cualquier cambio en la configuración se reflejará en una reducción de peso. Por tanto, la configuración dominante se puede identificar localizando el pico de la curva correspondiente al peso, en función del **índice configuracional**, denotado por  $\chi$ . Debido a que  $W$  será grande para sistemas moleculares, es más conveniente trabajar con  $\ln W$ , y el criterio de búsqueda de la configuración dominante será

$$\frac{d \ln W}{d \chi} = 0 \quad (13.6)$$

Esta expresión es una definición matemática de la configuración dominante y establece que si un espacio de configuración se sigue la evolución de  $\ln W$  en función del índice configuracional, se observará un máximo que corresponderá a la configuración dominante. En la Figura 13.5 se presenta una descripción gráfica del criterio de búsqueda.

La distribución de energía asociada a la configuración dominante se conoce como **distribución de Boltzmann**. Comenzamos nuestra deducción de esta distribución tomando logaritmos naturales del peso, usando la expresión del peso desarrollada previamente y aplicando la aproximación de Stirling:

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \ln \prod_n a_n! \\ &= N \ln N - \sum_n a_n \ln a_n \end{aligned} \quad (13.7)$$

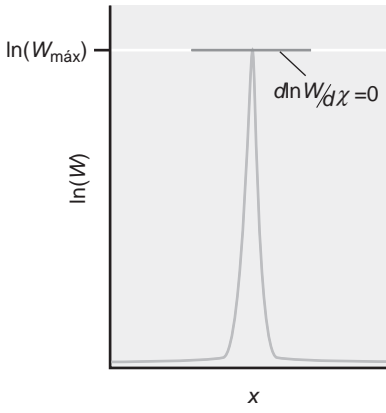
El criterio de configuración dominante requiere la diferenciación de  $\ln W$  con respecto a algún índice configuracional relevante, pero ¿cuál es ese índice? Estamos interesados en la distribución de energía entre una colección de moléculas, o el número de moléculas que reside en un nivel de energía dado. Debido a que el número de moléculas que residen en un nivel de energía dado es el número de ocupación,  $a_n$ , el número de ocupación proporciona un índice configuracional relevante. Reconociendo esto, la diferenciación de  $\ln W$  con respecto a  $a_n$  da lugar a lo siguiente:

$$\frac{d \ln W}{d a_n} = \frac{d N}{d a_n} \ln N + N \frac{d \ln N}{d a_n} - \sum_n \frac{d(a_n \ln a_n)}{d a_n} \quad (13.8)$$

Para evaluar las diferenciales parciales del segundo miembro de la Ecuación (13.8), se usan las siguientes relaciones. (Una discusión de las derivadas parciales está contenida en el Apéndice A, Suplemento de Matemáticas.) Primeramente, la suma sobre los números de ocupación es igual al número de objetos denotados por  $N$ :

$$N = \sum_n a_n \quad (13.9)$$

Esta última ecuación tiene un sentido intuitivo. Los objetos de nuestra colección deben estar en uno de los niveles de energía disponibles; por tanto, la suma sobre los números de ocupa-



**FIGURA 13.5**  
Definición matemática de la configuración dominante. Se representa el cambio del logaritmo natural del peso,  $\ln(W)$ , en función del índice de configuración  $\chi$ . Si determinamos la derivada de  $\ln(W)$  en función del índice de configuración, será igual a cero en el máximo de la curva, correspondiendo a la posición de la configuración dominante.

ción es equivalente a la enumeración de los objetos. Con esta definición, la derivada parcial de  $N$  con respecto a  $a_n$  es simplemente uno. En segundo lugar, se emplea la relación matemática:

$$\frac{d \ln x}{dx} = \frac{1}{x}$$

de forma que

$$\frac{d \ln W}{da_n} = \ln N + N \left( \frac{1}{N} \right) - (\ln a_n + 1) = -\ln \left( \frac{a_n}{N} \right) \quad (13.10)$$

La comparación de la Ecuación (13.10) con el criterio de búsqueda de la configuración dominante sugiere que si  $\ln(a_n/N) = 0$  hemos completado la búsqueda. Sin embargo, esto supone que los números de ocupación son independientes, pero la suma de los números de ocupación debe ser igual a  $N$ , obligando a que la reducción de un número de ocupación debe compensarse con el crecimiento de otro. En otras palabras, un objeto de la colección es libre de ganar o perder energía, pero la cantidad de energía correspondiente se perderá o ganará en otra parte del sistema. Podemos asegurar que el número de objetos y la energía del sistema total son constantes, requiriendo que

$$\sum_n da_n = 0 \quad \text{y} \quad \sum_n \varepsilon_n da_n = 0 \quad (13.11)$$

Los términos  $da_n$  denotan los cambios de los números de ocupación  $a_n$ . En la expresión de la derecha,  $\varepsilon_n$  es la energía asociada a un nivel de energía específico. Como no hemos requerido hasta aquí la conservación de  $N$  y de la energía, ahora incluimos estos requisitos en la deducción, introduciendo los multiplicadores de Lagrange,  $\alpha$  y  $\beta$ , como pesos de las correspondientes restricciones en la diferencial como sigue:

$$\begin{aligned} d \ln W = 0 &= \sum_n -\ln \left( \frac{a_n}{N} \right) da_n + \alpha \sum_n da_n - \beta \sum_n \varepsilon_n da_n \\ &= \sum_n \left( -\ln \left( \frac{a_n}{N} \right) + \alpha - \beta \varepsilon_n \right) da_n \end{aligned} \quad (13.12)$$

El método de los multiplicadores indeterminados de Lagrange se describe en el Suplemento de Matemáticas. Formalmente, esta técnica permite la maximización de una función que es dependiente de muchas variables que, a su vez, tienen restricciones entre ellas mismas. El paso clave de esta aproximación es determinar la identidad de  $\alpha$  y  $\beta$  haciendo notar que en la Ecuación (13.12) la igualdad sólo se satisface cuando los términos entre paréntesis son iguales a cero:

$$0 = -\ln \left( \frac{a_n}{N} \right) + \alpha - \beta \varepsilon_n \quad (13.13)$$

$$\ln \left( \frac{a_n}{N} \right) = \alpha - \beta \varepsilon_n$$

$$\frac{a_n}{N} = e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_n}$$

$$a_n = N e^{\alpha} e^{-\beta \varepsilon_n}$$

En esta coyuntura se pueden definir los multiplicadores de Lagrange. Primero se define  $\alpha$  sumando ambos miembros de la igualdad para todos los niveles de energía. Identificando que  $\sum a_n = N$ ,

$$N = \sum_n a_n = N e^{\alpha} \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n}$$

$$1 = e^{\alpha} \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n}$$

$$e^{\alpha} = \frac{1}{\sum_n e^{-\beta \varepsilon_n}} \quad (13.14)$$



Esta última igualdad es un resultado central de la Mecánica Estadística. El denominador de la Ecuación (13.14) se denomina **función de partición**,  $q$ , y se define como:

$$q = \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} \quad (13.15)$$

La función de partición representa la suma de todos los términos que describe la probabilidad asociada a la variable de interés, en este caso  $\varepsilon_n$ , o la energía del nivel  $n$ . Usando la función de partición junto con la Ecuación (13.13), la probabilidad de ocupación de un nivel de energía dado,  $p_n$ , resulta ser

$$p_n = \frac{a_n}{N} = e^\alpha e^{-\beta \varepsilon_n} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_n}}{q} \quad (13.16)$$

La Ecuación (13.16) es el resultado final de interés. Cuantitativamente describe la probabilidad de ocupación de un nivel de energía dado, de la configuración de energía dominante. Este bien conocido e importante resultado se le conoce como distribución de Boltzmann. Podemos comparar la Ecuación (13.16) con la expresión del Capítulo 12 para la probabilidad de variables discretas, definida como:

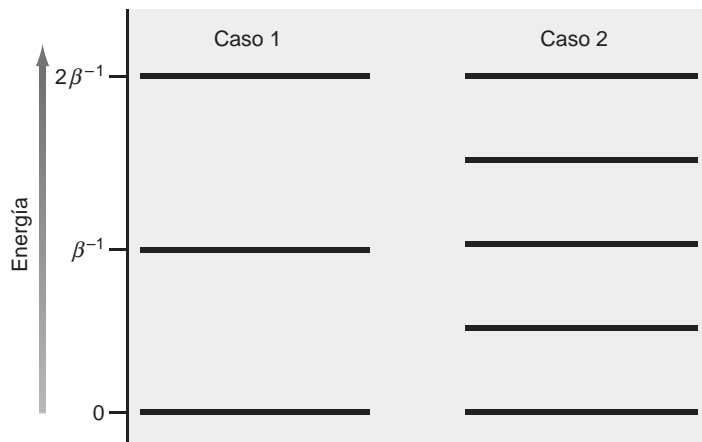
$$P(X_i) = \frac{f_i}{\sum_{i=1}^M f_i} \quad (13.17)$$

Esta comparación demuestra que la distribución de Boltzmann no es nada más que un enunciado de probabilidad, sirviendo la función de partición para normalizar la distribución de probabilidad.

La aplicación cuantitativa de la Ecuación (13.17) a un sistema molecular es todavía problemática, ya que aún tenemos que evaluar  $\beta$ , el segundo de los multiplicadores de Lagrange. Sin embargo, una discusión conceptual puede profundizar en la descripción de los sistemas moleculares de esta distribución. Imaginemos una colección de osciladores armónicos como en el ejemplo previo, pero en lugar de escribir todos los microestados e identificar la configuración dominante, ésta viene dada por la ley de distribución de Boltzmann expresada en la Ecuación (13.16). Esta ley establece que la probabilidad de observar un oscilador en un nivel de energía dado es dependiente del nivel de energía ( $\varepsilon_n$ ) como  $\exp(-\beta \varepsilon_n)$ . Debido a que el exponente debe ser adimensional,  $\beta$  debe tener unidades de energía inversa.<sup>1</sup> Recordemos que los niveles de energía del oscilador armónico (despreciando la energía en el punto cero) son  $\varepsilon_n = nh\nu$  para  $n = 0, 1, 2, \dots, \infty$ . Por tanto, nuestro ejemplo conceptual emplea osciladores donde  $h\nu = \beta^{-1}$  como se ilustra en la Figura 13.6.

FIGURA 13.6

Dos ejemplos de osciladores. En el caso 1, el espaciado de energía es  $\beta^{-1}$ , y en el caso 2 el espaciado de energía es  $\beta^{-1}/2$ .



<sup>1</sup> Este simple análisis apunta un importante resultado: que  $\beta$  está relacionada con la energía. Como demostraremos,  $1/\beta$  proporciona una medida de la energía disponible en el sistema.

Usando este valor para el espaciado de energía, se evalúan fácilmente los términos exponenciales de la distribución de Boltzmann:

$$e^{-\beta \varepsilon_n} = e^{-\beta(n/\beta)} = e^{-n} \quad (13.18)$$

La función de partición se evalúa efectuando la suma para los niveles de energía:

$$\begin{aligned} q &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n} = 1 + e^{-1} + e^{-2} + \dots \\ &= \frac{1}{1 - e^{-1}} = 1.58 \end{aligned} \quad (13.19)$$

En el último paso de este ejemplo, hemos usado el siguiente desarrollo en serie (donde  $x < 1$ ):

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots$$

Con la función de partición, la probabilidad de que un oscilador ocupe los tres primeros niveles ( $n = 0, 1$  y  $2$ ) es

$$\begin{aligned} p_0 &= \frac{e^{-\beta \varepsilon_0}}{q} = \frac{e^{-0}}{1.58} = 0.633 \\ p_1 &= \frac{e^{-\beta \varepsilon_1}}{q} = \frac{e^{-1}}{1.58} = 0.233 \\ p_2 &= \frac{e^{-\beta \varepsilon_2}}{q} = \frac{e^{-2}}{1.58} = 0.086 \end{aligned} \quad (13.20)$$

### PROBLEMA EJEMPLO 13.3

Para el ejemplo discutido, ¿cuál es la probabilidad de encontrar un oscilador en los niveles de energía  $n \geq 3$ ?

#### Solución

La distribución de Boltzmann es una distribución de probabilidad normalizada. Como tal, la suma de todas las probabilidades es igual a la unidad:

$$\begin{aligned} p_{total} &= 1 = \sum_{n=0}^{\infty} p_n \\ 1 &= p_0 + p_1 + p_2 + \sum_{n=3}^{\infty} p_n \\ 1 - (p_0 + p_1 + p_2) &= 0.048 = \sum_{n=3}^{\infty} p_n \end{aligned}$$

En otras palabras, sólo el 4.8% de los osciladores se encontrarán en niveles  $n \geq 3$ .



### 13.1 Comportamiento de la función de partición

Continuando con nuestro ejemplo conceptual formulamos la siguiente cuestión: “¿cómo varía la probabilidad de ocupación de un nivel dado con un cambio de la separación de energía entre los niveles?” En el primer ejemplo, el espaciado de energía es igual a  $\beta^{-1}$ . Una reducción del espaciado de los niveles de energía a la mitad requiere que  $h\nu = \beta^{-1}/2$ . Es importante hacer notar que  $\beta$  no ha cambiado con relación al ejemplo previo; solamente ha cambiado la separación de los niveles de energía. Con esta nueva separación de energía, los términos exponenciales de la distribución de Boltzmann son

$$e^{-\beta \varepsilon_n} = e^{-\beta(n/2\beta)} = e^{-n/2} \quad (13.21)$$

Sustituyendo esta ecuación en la expresión de la función de partición,

$$q = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n/2} = 1 + e^{-1/2} + e^{-1} + \dots + e^{-\infty} \quad (13.22)$$

$$= \frac{1}{1 - e^{-1/2}} = 2.54$$

Usando este valor para la función de partición, la probabilidad de ocupación de los tres primeros niveles ( $n = 0, 1$  y  $2$ ) que corresponde a este nuevo espaciado es

$$p_0 = \frac{e^{-\beta\epsilon_0}}{q} = \frac{e^{-0}}{2.54} = 0.394 \quad (13.23)$$

$$p_1 = \frac{e^{-\beta\epsilon_1}}{q} = \frac{e^{-1/2}}{2.54} = 0.239$$

$$p_2 = \frac{e^{-\beta\epsilon_2}}{q} = \frac{e^{-1}}{2.54} = 0.145$$

La comparación con las probabilidades del sistema previo de la Ecuación (13.20) ilustra algunos resultados de interés. En primer lugar, con el decrecimiento del espaciado de los niveles de energía, disminuye la probabilidad de ocupación del nivel de energía más bajo ( $n = 0$ ), mientras la probabilidad de ocupación de los demás niveles se incrementa. Este cambio se refleja en las probabilidades; el valor de la función de partición también ha aumentado. Ya que la función de partición representa la suma de los términos de probabilidad para todos los niveles de energía, un aumento de la función de partición refleja un incremento de la probabilidad de ocupación de los niveles de energía más elevados. Esto es, la función de partición proporciona una medida del número de niveles de energía ocupados para un valor dado de  $\beta$ .

#### PROBLEMA EJEMPLO 13.4

Para el ejemplo precedente presentado con un espaciado disminuido de los niveles de energía, ¿cuál es la probabilidad de encontrar un oscilador en los estados  $n \geq 3$ ?

##### Solución

Usamos el cálculo del ejemplo previo para obtener que

$$\sum_{n=3}^{\infty} p_n = 1 - (p_0 + p_1 + p_2) = 0.222$$

Consistente con la discusión, con la reducción del espaciado la probabilidad de ocupación de los niveles de energía más elevados ha aumentando sustancialmente.

### 13.2.1 Degeneración

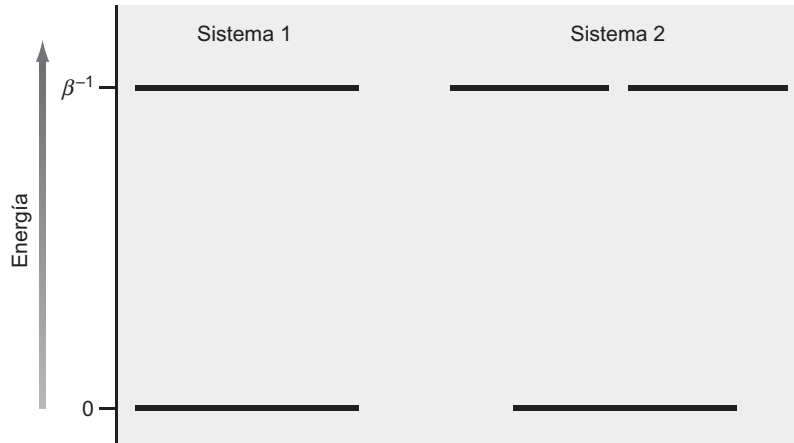
Hasta este punto, hemos supuesto que sólo está presente un estado para un nivel de energía dado; sin embargo, cuando se discuten los sistemas atómicos y moleculares, en algunas situaciones hay presentes más de un estado. Los estados múltiples para un nivel de energía dado se refieren como **degeneración**, que se incorpora a la expresión de la función de partición como sigue:

$$q = \sum_n g_n e^{-\beta\epsilon_n} \quad (13.24)$$

La Ecuación (13.24) es idéntica a la definición previa de  $q$  de la Ecuación (13.15) con la excepción de que se ha incluido el factor  $g_n$ . Este factor representa el número de estados

FIGURA 13.7

Ilustración de degeneración. En el sistema 1, hay presentes estados con energía 0 y  $\beta^{-1}$ . En el sistema 2, el espaciado de energía es el mismo, pero a la energía  $\beta^{-1}$  y hay presentes dos estados, de forma que la degeneración para esta energía es dos.



presentes en un nivel de energía dado, o degeneración del nivel. La correspondiente expresión de la probabilidad de ocupación del nivel de energía  $\epsilon_i$  viene dada por

$$p_i = \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{q} \quad (13.25)$$

En la Ecuación (13.25),  $g_i$  es la degeneración del nivel con energía  $\epsilon_i$ , y  $q$  está definida en la Ecuación (13.24).

¿Cómo influye la degeneración en la probabilidad? Consideremos la Figura 13.7 en la que se muestra un sistema que tiene estados de energía 0 y  $\beta^{-1}$  junto con un sistema similar en el que se presentan dos estados con energía  $\beta^{-1}$ . La función de partición del primer sistema es

$$q_{\text{sistema1}} = \sum_n g_n e^{-\beta \epsilon_n} = 1 + e^{-1} = 1.37 \quad (13.26)$$

Para el segundo sistema,  $q$  es

$$q_{\text{sistema2}} = \sum_n g_n e^{-\beta \epsilon_n} = 1 + 2e^{-1} = 1.74 \quad (13.27)$$

La correspondiente probabilidad de ocupación de un estado con energía  $\beta^{-1}$  para los dos sistemas viene dado por

$$P_{\text{sistema1}} = \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{q} = \frac{e^{-1}}{1.37} = 0.27 \quad (13.28)$$

$$P_{\text{sistema2}} = \frac{g_i e^{-\beta \epsilon_i}}{q} = \frac{2e^{-1}}{1.74} = 0.42$$

Nótese que la probabilidad de ocupación de un estado con energía  $\beta^{-1}$  es mayor para el sistema 2, que tiene degeneración. Este crecimiento refleja el hecho de que ahora hay disponibles dos estados para poblar a esta energía. Sin embargo, este aumento no es simplemente dos veces la del caso no degenerado (sistema 1), ya que el valor de la función de partición cambia también debido a la degeneración.

### 13.3 Dominio de la distribución de Boltzmann

El criterio de búsqueda de la distribución de Boltzmann, como se ilustra en la Figura 13.5, impone que sea una distribución de energía para la que es máximo el número de microestados correspondientes. Sin embargo, la cuestión que resta es cuán dominante es la distribución de Boltzmann. Otra vía de aproximación a esta cuestión es preguntar “¿cuál es exactamente la anchura de la curva representada en la Figura 13.5?” ¿Es suficientemente

ancha esta distribución para que con un ligero cambio de configuración resulte otra distribución de energía, diferente de la configuración dominante, pero con una probabilidad razonable de ser observada?

Consideremos un conjunto macroscópico aislado de unidades distinguibles.<sup>2</sup> La configuración dominante será la que tenga un mayor número de microestados correspondientes al peso =  $W_{máx}$ . Además, consideremos una configuración ligeramente diferente teniendo un peso =  $W$  y  $W < W_{máx}$ . Sea  $\alpha_n$  el cambio relativo del número de unidades presentes en el  $n$ -ésimo estado de energía:

$$\alpha_n = \frac{a'_n - a_n}{a_n} = \frac{\delta_n}{a_n} \quad (13.29)$$

En esta expresión,  $\delta_n$  es simplemente el cambio del número de ocupación del nivel  $a_n$ , en alguna nueva configuración (denotado por  $a'_n$ ) relativa al número de ocupación correspondiente a la configuración dominante. Al estar el sistema aislado obliga que se conserven el número de partículas y la cantidad total de energía, resultando que  $\Delta N = 0$  y  $\Delta E = 0$ . Con estas definiciones, la ratio de  $W_{máx}/W$  está dada por la siguiente ecuación:

$$\frac{W_{máx}}{W} = \frac{\prod_n a_n!}{\prod_n (a_n + \delta_n)!} = \prod_n \left( a_n + \frac{\delta_n}{2} \right)^{\delta_n} \quad (13.30)$$

La última igualdad de la Ecuación (13.30) se satisface cuando  $|\delta_n| \ll a_n$ . La ratio de pesos proporciona una medida del número de microestados asociados a la configuración modificada frente a la distribución de Boltzmann. Debido a que  $W$  es muy grande para una serie de moléculas, se usa el logaritmo natural de esta ratio:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{W_{máx}}{W}\right) &= \sum_n \ln\left(a_n + \frac{\delta_n}{2}\right)^{\delta_n} \\ &= \sum_n \delta_n \ln\left(a_n + \frac{\delta_n}{2}\right) \\ &= \sum_n \delta_n \ln a_n \left(1 + \frac{\delta_n}{2a_n}\right) \\ &= \sum_n \delta_n \ln a_n + \sum_n \delta_n \ln\left(1 + \frac{\delta_n}{2a_n}\right) \end{aligned} \quad (13.31)$$

La última igualdad de la Ecuación (13.31) se puede simplificar usando que  $\ln(1 \pm z) = \pm z$  para  $z$  pequeño. Como  $\delta_n$  representa un cambio fraccionario en los números de ocupación correspondientes a la configuración dominante,  $\delta_n/2a_n \ll 1$ . Por tanto,

$$\ln\left(\frac{W_{máx}}{W}\right) = \sum_n \delta_n \ln a_n + \sum_n \frac{\delta_n^2}{2a_n} \quad (13.32)$$

Recordando la siguiente definición, que está relacionada con el cambio relativo del número de ocupación con respecto al número de ocupación:

$$\alpha_n = \frac{\delta_n}{a_n} \quad (13.33)$$

<sup>2</sup> Una presentación completa de la siguiente deducción se da en L. K. Nash, "On the Boltzmann Distribution Law", *J. Chemical Education* 59 (1982), 824.

La sustitución de la relación precedente para  $\delta_n$  da lugar a

$$\begin{aligned}
 \ln\left(\frac{W_{\text{máx}}}{W}\right) &= \sum_n a_n \alpha_n \ln a_n + \sum_n \frac{a_n}{2} (\alpha_n^2) & (13.34) \\
 &= \sum_n a_n \alpha_n (\ln a_0 - \beta \varepsilon_n) + \sum_n \frac{a_n}{2} (\alpha_n^2) \\
 &= \sum_n a_n \alpha_n (\ln a_0) - \sum_n \beta \varepsilon_n a_n \alpha_n + \sum_n \frac{a_n}{2} (\alpha_n^2) \\
 &= \ln a_0 \sum_n a_n \alpha_n - \beta \sum_n \varepsilon_n a_n \alpha_n + \sum_n \frac{a_n}{2} (\alpha_n^2) \\
 &= \sum_n \frac{a_n}{2} (\alpha_n^2)
 \end{aligned}$$

El último paso de esta deducción se lleva a cabo haciendo que  $\Delta N = 0$  (y la primera suma es igual a cero) y  $\Delta E = 0$  (de forma que la segunda suma también es igual a cero). La desviación raíz cuadrática media de los números de ocupación relativos a los de la configuración dominante se define como:

$$\alpha_{ms} = \left[ \frac{\sum_n a_n \alpha_n^2}{N} \right]^{1/2} \quad (13.35)$$

Dada esta ecuación, la ratio de pesos correspondiente a la distribución de Boltzmann,  $W_{\text{máx}}$ , y la distribución ligeramente modificada,  $W$ , se reduce a

$$\frac{W_{\text{máx}}}{W} = e^{N\alpha_{ms}^2/2} \quad (13.36)$$

Para aplicar esta relación a un sistema químico, imaginemos que el sistema de interés es un mol de moléculas, tal que  $N = 6.022 \times 10^{23}$ . Además, el cambio fraccionario de los números de ocupación será demasiado pequeño, correspondiente a  $\alpha_{ms} = 10^{-10}$  (es decir, una parte en  $10^{10}$ ). Usando estos valores,

$$\frac{W_{\text{máx}}}{W} = e^{\frac{(6.022 \times 10^{23})(10^{-20})}{2}} \approx e^{3000}$$

La evaluación del término exponencial resultante producirá un error al sobrepasar la capacidad de su calculadora (salvo que usted tenga una buena calculadora). La ratio de pesos es un número extremadamente grande, y demuestra que un cambio diminuto de la configuración producirá una reducción significativa del peso. Claramente, la anchura de la curva, ilustrada en la Figura 13.5 es extremadamente pequeña en un sistema en el que  $N$  es del orden del número de Avogadro, y la distribución más probable es virtualmente la única distribución que se observará en un conjunto macroscópico. Del número total de microestados disponibles en un conjunto de muchas unidades, la gran mayoría de esos microestados corresponde a la configuración dominante y a un subconjunto de configuraciones que difieren de la configuración dominante en cantidades excesivamente pequeñas. De forma que las propiedades macroscópicas del conjunto serán idénticas a las de la configuración dominante. En resumen, las propiedades macroscópicas del conjunto están definidas por la configuración dominante.

## 13.4 Significado físico de la ley de distribución de Boltzmann

¿Cómo sabemos que existen otras configuraciones si la configuración dominante es todo lo que se espera ver en un sistema en equilibrio? Además, ¿son poco importantes las otras con-

figuraciones no dominantes? Los modernos experimentos son capaces de desplazar los sistemas del equilibrio y controlarlos conforme se relajan volviendo hacia él. Por tanto, existe la posibilidad de preparar experimentalmente una configuración no dominante de forma que se pueden estudiar estas configuraciones. Una respuesta conceptual imaginativa a esta cuestión la proporcionan los siguientes argumentos lógicos. Primero, consideremos el postulado central de la Mecánica Estadística:

Cada microestado posible de un conjunto de unidades aislado tiene la misma probabilidad.

¿Cómo se sabe que este postulado es cierto? Por ejemplo, imaginemos una colección de 100 osciladores que tienen 100 cuantos de energía. El número total de microestados disponibles para este sistema es del orden de  $10^{200}$ , que es un número extremadamente grande. Ahora, imaginemos que llevamos a cabo un experimento en el que se mide el contenido de energía de cada oscilador de forma que se pueden establecer los correspondientes microestados. Suponemos también que se puede realizar una medida cada  $10^{-9}$  s (1 nanosegundo) de forma que se pueden medir los microestados a una velocidad de  $10^9$  microestados por segundo. Incluso con una determinación rápida de microestados tardaríamos  $10^{191}$  s para enumerar todos y cada uno de los posibles microestados, ¡un tiempo que es mucho mayor que la edad del universo! En otras palabras, el postulado central no se puede verificar experimentalmente. Sin embargo, operaremos con la suposición de que el postulado central es cierto porque las descripciones mecanoestadísticas de los sistemas químicos han proporcionado descripciones precisas y con éxito en los sistemas macroscópicos.

Incluso si se supone la validez del postulado central, se mantiene el interrogante de su significado. Para ganar profundidad en esta cuestión, consideremos una colección grande o macroscópica de osciladores distinguibles e idénticos. Además, la colección está aislada resultando que son constantes la energía total y el número de osciladores. Finalmente, los osciladores son libres para intercambiar energía, de forma que se puede alcanzar cualquier configuración (y, por tanto, cualquier microestado). El sistema es libre para evolucionar, y se observan los siguientes hechos:

1. Todos los microestados son igualmente probables; sin embargo, hay mayor probabilidad de observar un microestado asociado a la configuración dominante.
2. Como se ha demostrado en la Sección previa, las configuraciones que tienen un número significativo de microestados sólo será infinitesimalmente diferente de la configuración dominante. Las propiedades macroscópicas del sistema serán idénticas a las de la configuración dominante. Por tanto, con probabilidad abrumadora, se observará un estado macroscópico del sistema caracterizado por la configuración dominante.
3. El control continuado del sistema produce la observación de las propiedades macroscópicas de los sistemas que aparecen inalterados, pese a que la energía se está intercambiando entre los osciladores del conjunto. Este estado macroscópico del sistema se llama **estado de equilibrio**.
4. Dados los puntos 1 a 3, el estado de equilibrio de un sistema está caracterizado por la configuración dominante.

Esta progresión lógica nos aporta una conclusión importante: *la ley de distribución de Boltzmann describe la distribución de energía asociada a los sistemas químicos en equilibrio*. En términos de probabilidad, el hecho de que todos los microestados tengan la misma probabilidad de ser observados no implica igual probabilidad de observar todas las configuraciones. Como se ilustra en la Sección 13.3, la inmensa mayoría de microestados corresponde a la distribución de Boltzmann, por tanto obliga a que la configuración más probable que se observará es la caracterizada por la distribución de Boltzmann.

### 13.5 La definición de $\beta$

El uso de la distribución de Boltzmann requiere una definición operativa de  $\beta$ , preferiblemente si esta cantidad se define en términos de variables medibles del sistema. Tal definición se puede deducir considerando la variación del peso,  $W$ , en función de la energía total contenida en un conjunto de unidades,  $E$ . Para empezar, imaginemos un conjunto de 10 osciladores que tiene sólo tres cuantos de energía total. En esta situación, la mayoría de los osciladores ocupan los estados de energía más bajos, y el peso correspondiente a la configuración dominante será pequeño. Sin embargo, conforme se deposita energía en el sistema, los osciladores irán ocupando estados de energía más elevada y el denominador de la Ecuación (13.4) se reducirá, provocando un aumento de  $W$ . Por tanto, es de esperar que  $E$  y  $W$  estén correlacionados.

La relación entre  $E$  y  $W$  se puede determinar tomando el logaritmo natural en la Ecuación (13.4):

$$\begin{aligned}\ln W &= \ln N! - \ln \prod_n a_n! & (13.37) \\ &= \ln N! - \sum_n \ln a_n!\end{aligned}$$

Estamos interesados en el cambio de  $W$  con respecto a  $E$ , una relación que requiere la diferencial total de  $W$ :

$$\begin{aligned}d \ln W &= - \sum_n d \ln a_n! & (13.38) \\ &= - \sum_n \ln a_n da_n\end{aligned}$$

El resultado de la Ecuación (13.38) se ha deducido usando la aproximación de Stirling para evaluar  $\ln(a_n!)$  y reconociendo que  $\sum_n da_n = 0$ . La simplificación de la Ecuación (13.38) se completa usando la relación de Boltzmann para definir la ratio entre el número de ocupación de un nivel de energía arbitrario,  $\varepsilon_n$ , con respecto al nivel de energía más bajo o fundamental ( $\varepsilon_0 = 0$ ):

$$\frac{a_n}{a_0} = \frac{N e^{-\beta \varepsilon_n} q}{N e^{-\beta \varepsilon_0} q} = e^{-\beta \varepsilon_n} \quad (13.39)$$

$$\ln a_n = \ln a_0 - \beta \varepsilon_n \quad (13.40)$$

En los pasos precedentes, la función de partición,  $q$  y  $N$  son iguales y simplemente se cancelan. Tomando esta expresión para  $\ln(a_n)$  y sustituyendo en la Ecuación (13.38) da lugar

$$\begin{aligned}d \ln W &= - \sum_n (\ln a_0 - \beta \varepsilon_n) da_n & (13.41) \\ &= - \ln a_0 \sum_n da_n + \beta \sum_n \varepsilon_n da_n\end{aligned}$$

La primera suma en la Ecuación (13.41) representa el cambio total de los números de ocupación, y es igual al cambio del número total de osciladores del sistema. Debido a que el sistema es cerrado con respecto al número de osciladores,  $dN = 0$  y la primera suma es también igual a cero. El segundo término representa el cambio de la energía total del sistema ( $dE$ ) que acompaña la deposición de energía en el sistema:

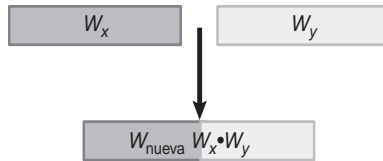
$$\sum_n \varepsilon_n da_n = dE \quad (13.42)$$

Finalmente de esta última igualdad se deduce la relación entre  $\beta$ , el peso y la energía total:

$$d \ln W = \beta dE \quad (13.43)$$

Esta última igualdad es muy notable y proporciona una profundidad significativa del significado físico de  $\beta$ . Comenzamos reconociendo que el peso se incrementa en proporción





**FIGURA 13.8**  
Dos conjuntos de unidades distinguibles, denotado por  $x$  e  $y$  se ponen en contacto térmico.

a la energía disponible del sistema, y  $\beta$  es simplemente la constante de proporcionalidad de esta relación. El análisis de las unidades de la Ecuación (13.43) también demuestra que  $\beta$  debe tener unidades de energía inversa, tal como se indujo previamente.

Asociar  $\beta$  con las variables medibles del sistema es el último paso de la deducción de una definición completa de la distribución de Boltzmann. Este paso se puede completar mediante el siguiente experimento conceptual. Imaginemos dos sistemas separados, de unidades distinguibles, en equilibrio, que tienen asociados los pesos  $W_x$  y  $W_y$ . A continuación, estos colectivos se ponen en contacto térmico, y se permite que el sistema compuesto evolucione hacia el equilibrio, como se ilustra en la Figura 13.8. Además, el sistema compuesto se aísla del medio, de forma que la energía total disponible en el sistema compuesto es la suma de la energía contenida en los colectivos individuales. El peso total del sistema combinado, inmediatamente después de establecer el contacto térmico, es el producto de  $W_x$  por  $W_y$ . Si los dos sistemas están inicialmente en condiciones de equilibrio diferentes, el peso instantáneo del sistema compuesto será menor que el peso del sistema compuesto en equilibrio. Ya que el peso compuesto aumenta conforme se aproxima al equilibrio

$$d(W_x \cdot W_y) \geq 0 \quad (13.44)$$

Esta desigualdad se puede simplificar aplicando la regla de la cadena para la diferenciación (véase el Suplemento de Matemáticas):

$$W_y dW_x + W_x dW_y \geq 0 \quad (13.45)$$

$$\frac{dW_x}{W_x} + \frac{dW_y}{W_y} \geq 0$$

$$d \ln W_x + d \ln W_y \geq 0$$

De la sustitución de la Ecuación (13.43) en la última expresión de la Ecuación (13.45) resulta

$$\beta_x dE_x + \beta_y dE_y \geq 0 \quad (13.46)$$

donde  $\beta_x$  y  $\beta_y$  son los valores correspondientes de  $\beta$  asociados a los colectivos iniciales  $x$  e  $y$ . De forma correspondiente,  $dE_x$  y  $dE_y$  indican el cambio de la energía total de los colectivos individuales. Como el sistema compuesto está aislado del medio, cualquier cambio de energía del colectivo  $x$  se debe compensar con el correspondiente cambio en el colectivo  $y$ :

$$dE_x + dE_y = 0 \quad (13.47)$$

$$dE_x = -dE_y$$

Ahora, si  $dE_x$  es positivo, entonces por la Ecuación (13.46),

$$\beta_x \geq \beta_y \quad (13.48)$$

¿Se puede interpretar el resultado precedente en términos de las variables del sistema? Esta cuestión se puede responder considerando lo siguiente. Si  $dE_x$  es positivo, la energía fluye en el colectivo  $x$  procedente del colectivo  $y$ . La Termodinámica obliga a que debido a que la temperatura es una medida de la energía cinética interna, un crecimiento de la energía irá acompañado por un aumento de la temperatura del colectivo  $x$ . También se dará una correspondiente disminución de la temperatura en el colectivo  $y$ . Por tanto, antes de establecer el equilibrio, las consideraciones termodinámicas obligan a que

$$T_y \geq T_x \quad (13.49)$$

Para que sean ciertas las Ecuaciones (13.48) y (13.49),  $\beta$  debe estar inversamente relacionada con  $T$ . Además, a partir del análisis de unidades de la Ecuación (13.43) sabemos que  $\beta$  debe tener unidades de energía inversa. Este requerimiento se cumple incluyendo una constante de proporcionalidad en la relación entre  $\beta$  y  $T$ , resultando la expresión final para  $\beta$ :

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (13.50)$$

La constante de la Ecuación (13.50),  $k$ , se denomina **constante de Boltzmann** y tiene un valor numérico de  $1.381 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ . El producto de  $k$  por el número de Avogadro es igual a  $R$ , la constante de los gases ideales ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Pese a que el julio es la unidad SI de energía, mucha información relativa a los niveles de energía moleculares se deduce de medidas espectroscópicas, generalmente expresadas en unidades de **número de ondas** ( $\text{cm}^{-1}$ ). El número de ondas es simplemente el número de ondas de un campo electromagnético por centímetro. La conversión de números de ondas a julios se efectúa multiplicando la cantidad en número de ondas por la constante de Planck,  $h$ , y la velocidad de la luz,  $c$ . En el Problema Ejemplo 13.5, los niveles de energía vibracional del  $\text{I}_2$  están dados como la frecuencia vibracional del oscilador,  $\tilde{\nu} = 208 \text{ cm}^{-1}$ . Usando esta información espectroscópica, las energías de los niveles vibracionales en julios son

$$\begin{aligned} E_n &= nhc\tilde{\nu} = n(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(208 \text{ cm}^{-1}) \\ &= n(4.13 \times 10^{-21} \text{ J}) \end{aligned} \quad (13.51)$$

A veces no es conveniente la conversión del número de ondas a julios. En tales casos, la constante de Boltzmann se puede expresar en unidades de números de onda en lugar de julios, donde  $k = 0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . En este caso, se pueden usar las cantidades espectroscópicas en número de ondas directamente cuando se evalúan las funciones de partición y otras expresiones mecanoestadísticas.

#### PROBLEMA EJEMPLO 13.5

La frecuencia vibracional del  $\text{I}_2$  es  $208 \text{ cm}^{-1}$ . ¿Cuál es la probabilidad del  $\text{I}_2$  de poblar el nivel vibracional  $n = 2$  si la temperatura molecular es  $298 \text{ K}$ ?

#### Solución

Los niveles de energía vibracional molecular se pueden modelar como osciladores armónicos; por tanto, este problema se puede resolver empleando una estrategia idéntica a la que acabamos de presentar. Para evaluar la función de partición  $q$ , el “truco” usado anteriormente fue escribir la función de partición mediante una serie y usar la expresión de la serie equivalente:

$$\begin{aligned} q &= \sum_n e^{-\beta \epsilon_n} = 1 + e^{-\beta hc\tilde{\nu}} + e^{-2\beta hc\tilde{\nu}} + e^{-3\beta hc\tilde{\nu}} + \dots \\ &= \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \end{aligned}$$

Ya que  $\tilde{\nu} = 208 \text{ cm}^{-1}$  y  $T = 298 \text{ K}$ , la función de partición es

$$\begin{aligned} q &= \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} = \frac{1}{1 - \exp\left[-\left(\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(208 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})}\right)\right]} \\ &= \frac{1}{1 - e^{-1}} = 1.58 \end{aligned}$$

Entonces se usa este resultado para evaluar la probabilidad de ocupación del segundo estado vibracional ( $n = 2$ ) del siguiente modo:

$$p_2 = \frac{e^{-2\beta hc\tilde{\nu}}}{q} = \frac{\exp\left[-2\left(\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(208 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})}\right)\right]}{1.58} = 0.086$$

El último resultado del Problema Ejemplo 13.5 resulta familiar. Trabajamos anteriormente en este Capítulo con un ejemplo idéntico en el que el espaciado de los niveles de energía era igual a  $\beta^{-1}$  (caso 1 de la Figura 13.6) y determinamos la probabilidad de

poblar los estados para los que  $n = 0, 1$  y  $2$ . Este ejemplo previo combinado con el ejemplo molecular que acabamos de presentar ilustra que el término exponencial  $\beta\varepsilon_n$  de la distribución de Boltzmann y de la función de partición se puede interpretar como un término comparativo que describe la ratio de energía necesaria para poblar un nivel dado de energía para la energía térmica disponible del sistema, cuantificada por  $kT$ . Los niveles de energía que son significativamente más altos que  $kT$  no hay probabilidad de que se pueblen, mientras que lo contrario es cierto para los niveles de energía que son bajos en relación a  $kT$ .

El Problema Ejemplo 13.5 es una extensión del empleo de la ley de distribución de Boltzmann para predecir la población relativa de los estados vibracional y rotacional y el efecto de estas poblaciones sobre las intensidades de transición vibracional y rotacional. Además, hay que destacar el papel de la distribución de Boltzmann en la espectroscopía de resonancia magnética (RMN) y además se explora en el siguiente Problema Ejemplo.

#### PROBLEMA EJEMPLO 13.6

En espectroscopía RMN, la separación de energía entre los estados de espín se crea situando los núcleos en un campo magnético. Los protones tienen dos posibles estados de espín:  $+1/2$  y  $-1/2$ . La separación de energía entre estos dos estados,  $\Delta E$ , depende de la intensidad del campo magnético, y está dada por

$$\Delta E = g_N \beta_N B = (2.82 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1}) B$$

donde  $B$  es la intensidad del campo magnético en teslas (T). También,  $g_N$  y  $\beta_N$  son el factor nuclear y el magnetón nuclear del protón, respectivamente. Los primeros espectrómetros RMN empleaban intensidades de campo magnético de aproximadamente 1.45 T. ¿Cuál es la ratio de la población entre los dos estados de espín dando esta intensidad de campo magnético y  $T = 298$  K?

#### Solución

Usando la distribución de Boltzmann, el número de ocupación de los niveles de energía está dado por

$$a_n = \frac{N e^{-\beta\varepsilon_n}}{q}$$

donde  $N$  es el número de partículas,  $\varepsilon_n$  es la energía asociada al nivel de interés, y  $q$  es la función de partición. Usando la ecuación precedente la ratio de los números de ocupación viene dada por

$$\frac{a_{1/2}}{a_{-1/2}} = \frac{\frac{N e^{-\beta\varepsilon_{1/2}}}{q}}{\frac{N e^{-\beta\varepsilon_{-1/2}}}{q}} = e^{-\beta(\varepsilon_{1/2} - \varepsilon_{-1/2})} = e^{-\beta\Delta E}$$

Sustituyendo  $\Delta E$  y  $\beta$  (y llevando cuidado en la cancelación de unidades), la ratio de los números de ocupación está dada por

$$\begin{aligned} \frac{a_{1/2}}{a_{-1/2}} &= e^{-\beta\Delta E} = \exp \left[ \frac{-(2.82 \times 10^{-26} \text{ J T}^{-1})(1.45 \text{ T})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] \\ &= e^{-(9.94 \times 10^6)} = 0.999990 \end{aligned}$$

En otras palabras, en este sistema el espaciado de energía es significativamente menor que la energía disponible ( $kT$ ) de forma que el estado de espín de energía alta está poblado en un grado significativa y es casi igual a la población del estado de energía más bajo.

## Para lecturas adicionales

Chandler, D., *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford, New York, 1987.  
 Hill, T., *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. Dover, New York, 1956.  
 McQuarrie, D., *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1973.

Nash, L. K., "On the Boltzmann Distribution Law." *J. Chemical Education* 59 (1982), 824.  
 Nash, L. K., *Elements of Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley, San Francisco, 1972.  
 Noggle, J. H., *Physical Chemistry*. HarperCollins, New York, 1996.

## Vocabulario

configuración	distribución de Boltzmann	microestado
configuración dominante	estado de equilibrio	número de ocupación
constante de Boltzmann	función de partición	número de ondas
degeneración	índice configuracional	peso

## Cuestiones sobre conceptos

**C13.1** ¿Cuál es la diferencia entre una configuración y un microestado?

**C13.2** ¿Cómo se calcula el número de microestados asociado a una configuración dada?

**C13.3** ¿Qué es un número de ocupación? ¿Cómo se usa este número para describir las distribuciones de energía?

**C13.4** Explique el significado de la distribución de Boltzmann. ¿Qué describe esta distribución?

**C13.5** ¿Qué es degeneración? ¿Puede relacionar conceptualmente la expresión de la función de partición sin degeneración con la que considera la degeneración?

**C13.6** ¿Cuál es la relación de  $\beta$  con la temperatura? ¿Cuáles son las unidades de  $kT$ ?

## Problemas

### P13.1

- ¿Cuál es el número de microestados posibles, asociados al lanzamiento de una moneda  $N$  veces sacando  $H$  veces cara y  $T$  veces cruz?
- Para una serie de 1000 lanzamientos, ¿cuál es el número total de microestados asociados a 50% de caras y 50% de cruces?
- ¿Cuánto menos probable es el resultado en el que la moneda caiga 40% caras y 60% cruces?

### P13.2

- Compruebe que el resultado más probable de una serie de  $N$  lanzamientos de moneda es  $N/2$  caras y  $N/2$  cruces, ¿cuál es la expresión de  $W_{m\acute{a}x}$  correspondiente a este resultado?
- Dada su respuesta del apartado (a), deduzca la siguiente relación entre el peso de un resultado distinto del más probable y  $W_{m\acute{a}x}$ :

$$\log\left(\frac{W}{W_{m\acute{a}x}}\right) = -H \log\left(\frac{H}{N/2}\right) - T \log\left(\frac{T}{N/2}\right)$$

- Podemos definir la desviación de un resultado dado del más probable usando un "índice de desviación",  $\alpha = (H - T)/N$ . Demuestre que el número de caras o cruces se puede expresar como  $H = (N/2)(1 + \alpha)$  y  $T = (N/2)(1 - \alpha)$ .
- Finalmente, demuestre que  $W/W_{m\acute{a}x} = e^{-N\alpha^2}$ .

**P13.3** Consideremos el caso de 10 osciladores y ocho cuantos de energía. Determine la configuración dominante de energía para este sistema identificando las configuraciones de energía y calcule los pesos correspondientes. ¿Cuál es la probabilidad de observar la configuración dominante?

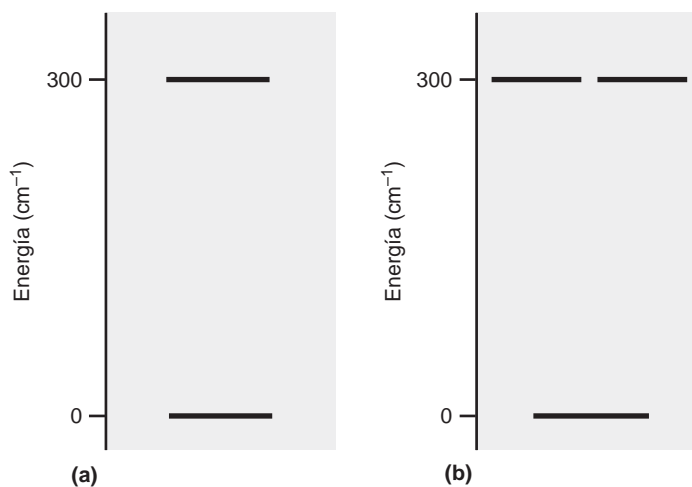
**P13.4** Determine el peso asociado a los siguientes repartos de cartas:

- Teniendo cinco cartas cualquiera
- Teniendo cinco cartas del mismo palo (conocido por "color")

**P13.5** Para un sistema de dos niveles, el peso de una distribución de energía dada se puede expresar en términos del número de sistemas,  $N$  y el número de sistemas ocupando el estado excitado,  $n_1$ . ¿Cuál es la expresión del peso en términos de estas cantidades?

**P13.6** La probabilidad de ocupación de un estado excitado dado,  $p_i$ , está dada por  $p_i = n_i/N = e^{-\beta \epsilon_i}/q$ , donde  $n_i$  es el número de ocupación del estado de interés,  $N$  es el número de partículas, y  $\epsilon_i$  es la energía del nivel de interés. Demuestre que la expresión precedente es independiente de la definición de energía del estado más bajo.

**P13.7** La presión barométrica se puede comprender usando la distribución de Boltzmann. La energía potencial asociada con una altura dada por encima de la superficie de la Tierra es  $mgh$ , donde  $m$  es la masa de la partícula de interés,  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $h$  es la altura. Usando esta definición de energía potencial, deduzca la expresión siguiente para la presión:  $P = P_0 e^{-mgh/kT}$ . Suponiendo que la temperatura permanece en 298 K, ¿qué presiones esperamos que tengan  $N_2$  y  $O_2$  en la tropopausa, el límite entre la troposfera y la estratosfera aproximadamente a 11 km por encima de la superficie de la Tierra? En la superficie de la Tierra, la composición del aire es aproximadamente 78%  $N_2$ , 21%  $O_2$  y el 1% restante es de otros gases.



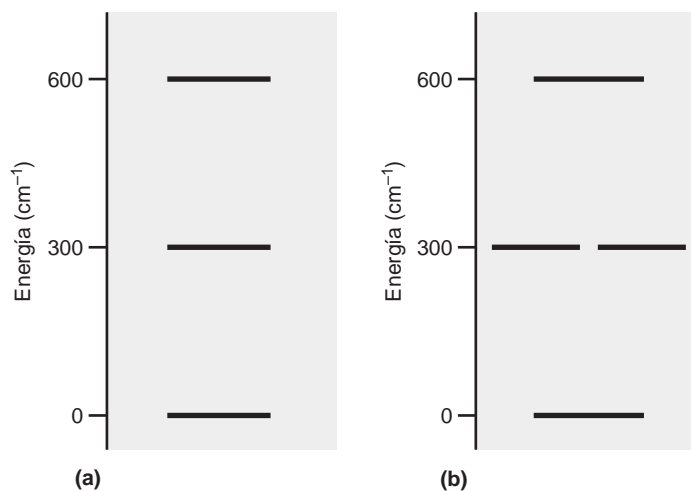
**P13.8** Consideremos los diagramas de niveles de energía siguientes:

- ¿A qué temperatura la probabilidad de ocupación del segundo nivel de energía será 0.15 para los estados descritos en la parte (a) de la figura?
- Lleve a cabo el cálculo correspondiente a los estados descritos en la parte (b) de la figura. Antes de comenzar el cálculo, ¿esperamos que la temperatura sea más alta o más baja que la determinada en el apartado (a) de este problema? ¿Por qué?

**P13.9** Consideremos los diagramas de niveles de energía siguientes, modificando los del Problema P13.8 añadiendo otro estado excitado con energía  $600 \text{ cm}^{-1}$ :

- ¿A qué temperatura la probabilidad de ocupación del segundo nivel de energía será 0.15 para los estados descritos en la parte (a) de la figura?
- Lleve a cabo el cálculo correspondiente a los estados descritos en la parte (b) de la figura.

(Pista: Puede encontrar este problema fácil de resolver numéricamente usando una hoja de cálculo como Excel.)



**P13.10** Consideremos las siguientes series de poblaciones para cuatro niveles de energía igualmente espaciados:

$\epsilon/k$ (K)	Serie A	Serie B	Serie C
300	5	3	4
200	7	9	8
100	15	17	16
0	33	31	32

- Demuestre que las series tienen la misma energía.
- Determine cuál de las series es la más probable.
- Para la serie más probable ¿es la distribución de energía consistente con la distribución de Boltzmann?

**P13.11** Una serie de 13 estados ocupados por partículas con energías de 0, 100 y 200  $\text{cm}^{-1}$ . Calcule la energía total y el número de microestados para las configuraciones de energía siguientes:

- $a_0 = 8, a_1 = 5$  y  $a_2 = 0$
- $a_0 = 9, a_1 = 3$  y  $a_2 = 1$
- $a_0 = 10, a_1 = 1$  y  $a_2 = 2$

¿Cualquiera de estas configuraciones corresponde a la distribución de Boltzmann?

**P13.12** Para una serie de niveles no degenerados con energía  $\epsilon/k = 0, 100$  y  $200 \text{ K}$ , calcule la probabilidad de ocupación de cada estado cuando  $T = 50, 500$  y  $5000 \text{ K}$ .

Conforme la temperatura continúa creciendo, las probabilidades alcanzarán un valor límite. ¿Cuál es el valor límite?

**P13.13** Consideremos una colección de moléculas en la que cada molécula tiene dos niveles de energía no degenerados que están separados por  $6000\text{ cm}^{-1}$ . Las medidas de la población de los niveles demuestran que hay 8 veces más moléculas en el estado fundamental que en el estado superior. ¿Cuál es la temperatura de la colección?

**P13.14** El núcleo de  $^{13}\text{C}$  es una partícula de espín  $1/2$  como es un protón. Sin embargo, el desdoblamiento de energía para un campo de intensidad dada es aproximadamente  $1/4$  de la energía de un protón. Usando un imán de  $1.45\text{ T}$  como en el Problema Ejemplo 13.6, ¿cuál es la ratio de poblaciones de los estados de espín excitados y el fundamental para el  $^{13}\text{C}$  a  $298\text{ K}$ ?

**P13.15** El  $^{14}\text{N}$  es una partícula de espín  $1$  de forma que los niveles de energía están a  $0$  y  $\pm\gamma B\hbar$ , donde  $\gamma$  es la razón giromagnética y  $B$  la intensidad del campo magnético. En un campo de  $4.8\text{ T}$ , el desdoblamiento de energía entre dos estados de espín cualesquiera, expresados como frecuencia de resonancia, es  $14.45\text{ MHz}$ . Determine los números de ocupación de los tres estados de espín a  $298\text{ K}$ .

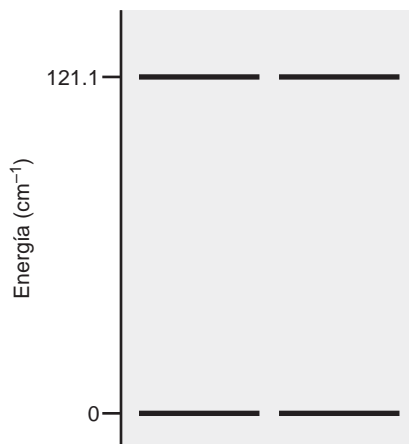
**P13.16** La frecuencia vibracional del  $\text{I}_2$  es  $208\text{ cm}^{-1}$ . ¿A qué temperatura será la población del primer estado excitado la mitad de la del estado fundamental?

**P13.17** La frecuencia vibracional del  $\text{Cl}_2$  es  $525\text{ cm}^{-1}$ . ¿Será más alta o más baja la temperatura con relación al  $\text{I}_2$  (véase el Problema P13.16) a la que la población del primer estado vibracional excitado es la mitad de la del estado fundamental? ¿Cuál es esta temperatura?

**P13.18** Determine la función de partición para los grados de libertad vibracional del  $\text{Cl}_2$  ( $\tilde{\nu} = 525\text{ cm}^{-1}$ ) y calcule la probabilidad de ocupación del primer nivel excitado vibracional a  $300$  y  $1000\text{ K}$ . Determine la temperatura a la que se observan probabilidades idénticas para el  $\text{F}_2$  ( $\tilde{\nu} = 917\text{ cm}^{-1}$ ).

**P13.19** Un sistema de dos niveles se caracteriza por una separación de energía de  $1.3 \times 10^{-18}\text{ J}$ . ¿A qué temperatura será la población del estado fundamental 5 veces mayor que la del estado excitado?

**P13.20** Se ilustran aquí los dos niveles de energía más bajos de la molécula de  $\text{NO}$ :



Determine la probabilidad de ocupación de uno de los estados de energía más altos a  $100$ ,  $500$  y  $2000\text{ K}$ .

## Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

**W13.1** En esta simulación se explora el comportamiento de la función de partición del oscilador armónico con la temperatura y la frecuencia del oscilador. Se estudia la variación de  $q$  con la frecuencia de un oscilador en el que  $\tilde{\nu} = 1000\text{ cm}^{-1}$ , y se estudia la variación de las contribuciones de los niveles individuales a la función de partición a una

temperatura dada. Además, se describe la variación de las contribuciones de los niveles a temperatura fija, pero variado la frecuencia del oscilador. Esta simulación permite profundizar en los elementos de la función de partición y la variación de esta función con la temperatura y el espaciado de los niveles de energía.

# Conjuntos y funciones de partición moleculares

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 14.1 El conjunto canónico
- 14.2 Relación de  $Q$  con  $q$  en un gas ideal
- 14.3 Niveles de energía molecular
- 14.4 Función de partición traslacional
- 14.5 Función de partición rotacional: diatómicas
- 14.6 Función de partición rotacional: poliatómicas
- 14.7 Función de partición vibracional
- 14.8 El teorema de equipartición
- 14.9 Función de partición electrónica
- 14.10 Revisión

La relación entre la descripción microscópica de las moléculas individuales y las propiedades macroscópicas de un conjunto de moléculas es un concepto central de la mecánica Estadística. En este capítulo se desarrolla la relación entre la función de partición que describe un conjunto de partículas no interactuantes y la que describe una molécula individual. Demostramos que la función de partición molecular se puede descomponer en el producto de las funciones de partición de cada grado de libertad energético y deducimos la forma funcional de esas funciones de partición. Los conceptos compendiados en este capítulo proporcionan el fundamento básico en el que reside la Termodinámica Estadística. ■

## 14.1 El conjunto canónico

Un **conjunto** se define como una colección de unidades idénticas o réplicas de un sistema. Por ejemplo, un mol de agua se puede concebir como un conjunto de un número de Avogadro de unidades idénticas de moléculas de agua. El conjunto proporciona un concepto teórico mediante el que se pueden relacionar las propiedades microscópicas de la materia con las correspondientes propiedades termodinámicas del sistema, tal como expresa el siguiente postulado:

El valor medio de una propiedad del conjunto corresponde al valor promediado en el tiempo de la correspondiente propiedad macroscópica del sistema.

¿Qué significa este postulado? Imagine las unidades individuales del conjunto muestreando el espacio de energía disponible; se mide al mismo tiempo el contenido de energía de cada unidad y se usan las energías de las unidades medidas para determinar la energía media del conjunto. De acuerdo con el postulado, esta energía será equivalente a la energía media del conjunto, medida a lo largo del tiempo. Esta idea, formulada por vez primera por J. W. Gibbs a finales de 1800, se sitúa en el corazón de la Termodinámica Estadística y se explora en este capítulo.

Para conectar los valores medios del conjunto y las propiedades termodinámicas, comenzamos imaginando una colección de copias idénticas del sistema, como se ilustra en la Figura 14.1. Estas copias del sistema se mantienen fijas en el espacio, de forma que son dis-

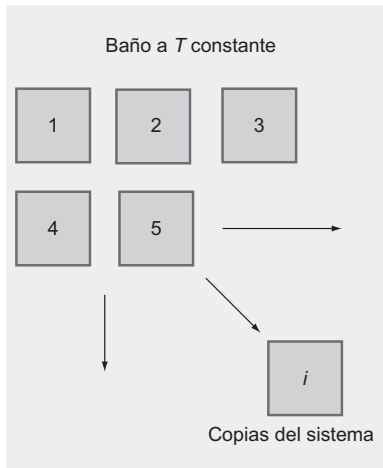


FIGURA 14.1

El conjunto canónico está compuesto por un conjunto de sistemas idénticos que tienen fija la temperatura, el volumen y el número de partículas. Las unidades están embebidas en un baño a  $T$  constante. Las flechas indican que el conjunto está compuesto por un número infinito de copias del sistema.

tinguibles. El volumen,  $V$ , la temperatura,  $T$ , y el número de partículas de cada sistema,  $N$ , son constantes. Un conjunto en el que  $V$ ,  $T$  y  $N$  son constantes se conoce como **conjunto canónico**. El término *canónico* significa “por la práctica común” debido a que éste es el conjunto que se emplea, salvo que el problema de interés disponga que se mantengan constantes otras variables. Nótese que para construir otros tipos de conjuntos pueden ser constantes otras cantidades. Por ejemplo, si  $N$ ,  $V$  y la energía se mantienen fijas, el correspondiente conjunto se denomina *microcanónico*. Sin embargo, para los propósitos de este texto es suficiente el conjunto canónico.

En el conjunto canónico, cada miembro del conjunto se introduce en un baño a temperatura tal que la energía del conjunto total es constante. Además, las paredes que definen el volumen de las unidades pueden conducir el calor, permitiendo el intercambio de energía con el medio. El reto es ligar el desarrollo estadístico presentado en el capítulo previo con una descripción estadística similar para este conjunto. Comenzamos considerando la energía total del conjunto,  $E_c$ , que está dada por

$$E_c = \sum_i a_{(c)i} E_i \quad (14.1)$$

En la Ecuación (14.1), los términos  $a_{(c)i}$  son los números de ocupación correspondientes al número de miembros del conjunto que tienen energía  $E_i$ . Procediendo exactamente como en el capítulo previo, el peso,  $W_c$ , asociado a una configuración de energía específica de los  $N_c$  miembros del conjunto, está dado por

$$W_c = \frac{N_c!}{\prod_i a_{(c)i}!} \quad (14.2)$$

Esta relación se puede usar para deducir la probabilidad de encontrar una unidad del conjunto con energía  $E_i$ :

$$p(E_i) = \frac{W_i e^{-\beta E_i}}{Q} \quad (14.3)$$

Las Ecuación (14.3) parece muy similar a la expresión de la probabilidad deducida previamente. En esta ecuación,  $W_i$  se puede interpretar como el número de estados presentes con una energía dada  $E_i$ . La cantidad  $Q$  de la Ecuación (14.3) se conoce como **función de partición canónica** y se define como sigue:

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i} \quad (14.4)$$

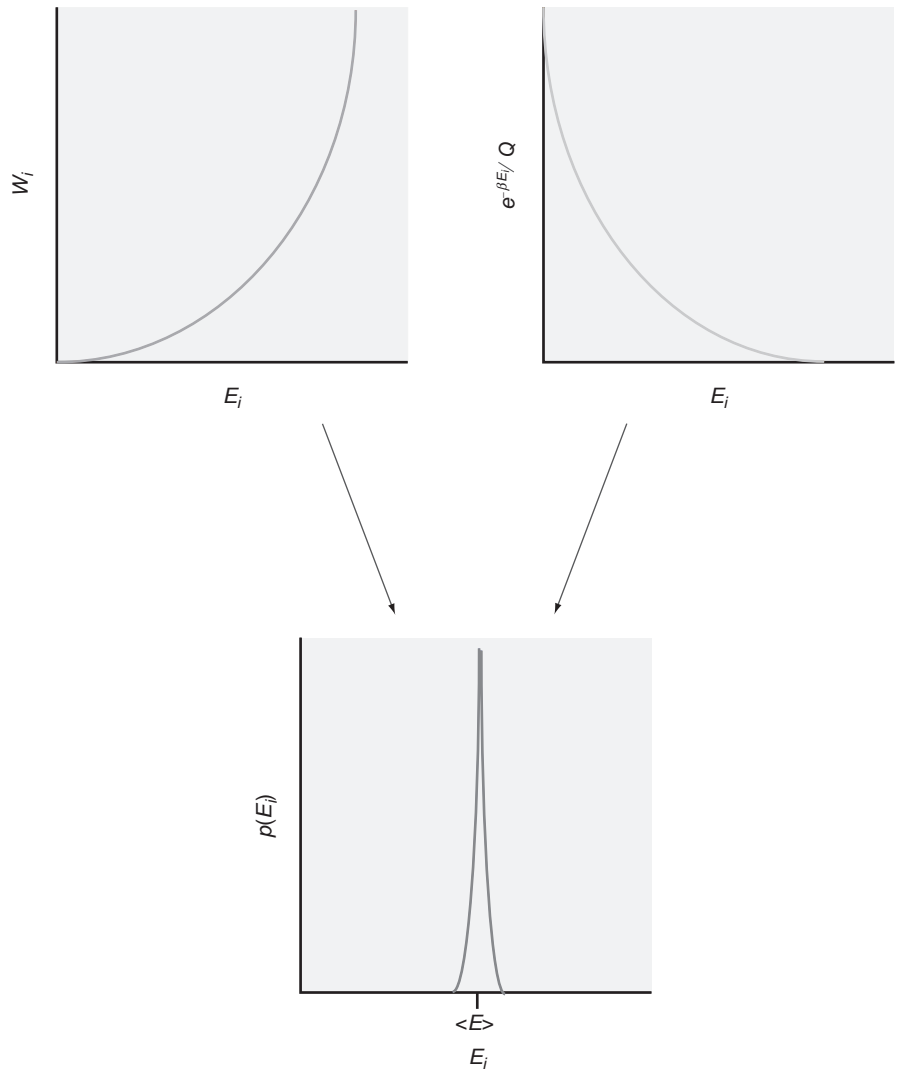
En la Ecuación (14.4), la suma se extiende a todos los niveles de energía. La probabilidad definida en la Ecuación (14.3) depende de dos factores:  $W_i$  o el número de estados presentes con una energía dada que se incrementará con la energía y un término de Boltzmann  $e^{-\beta E_i/Q}$  que describe la probabilidad de que una unidad del conjunto tenga energía  $E_i$ , que decrece exponencialmente con la energía. En la Figura 14.2 se describe el comportamiento genérico de cada término con la energía. El producto de estos términos pasa por un máximo correspondiente a la energía del conjunto medio. La figura ilustra que las unidades individuales del conjunto tendrán una energía que es igual a o extremadamente próxima a la energía media, y que serán muy raras las unidades que tengan energía lejana de ese valor. La experiencia nos dice que esto es así. Imagine una piscina de baño llena de agua, dividida en unidades de un litro. Si el termómetro de la pared de la piscina indica que la temperatura del agua es  $18^\circ\text{C}$ , hacer divisiones en la piscina no nos creará la preocupación de que el litro de agua inmediatamente debajo de su cabeza se congele espontáneamente. Esto es, la temperatura medida en una parte de la piscina es suficiente para caracterizar la temperatura del agua en cualquier parte de la piscina. La Figura 14.2 proporciona una ilustración de los aspectos estadísticos que subrayan esta expectativa.

La amplia mayoría de sistemas del conjunto tienen energía  $\langle E \rangle$ ; por tanto, las propiedades termodinámicas de la unidad son representativas de las propiedades termodinámicas



FIGURA 14.2

Para el conjunto canónico, la probabilidad de que un miembro del conjunto tenga una energía dada depende del producto de  $W_i$ , número de estados presentes con una energía dada, por la función de distribución de Boltzmann del conjunto. El producto de estos dos factores da lugar a una distribución de probabilidad que es muy aguda en torno a la energía media,  $\langle E \rangle$ .



del conjunto, demostrando la relación entre las unidades microscópicas y el conjunto macroscópico. Para disponer de esta conexión exacta matemáticamente, se debe relacionar la función de partición canónica,  $Q$ , con la función de partición que describe los miembros individuales del conjunto,  $q$ .

## 14.2 Relación de $Q$ con $q$ en un gas ideal

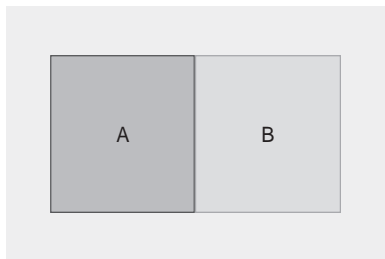


FIGURA 14.3

Un conjunto de dos unidades, A y B, en el que ambas son distinguibles.

Para relacionar la función de partición canónica,  $Q$ , con la función de partición que describe los miembros del conjunto,  $q$ , nuestra discusión se limitará a sistemas que constan de partículas “ideales” independientes en los que son despreciables las interacciones entre las partículas (por ejemplo, un gas ideal). Deducimos la relación entre  $Q$  y  $q$  considerando un conjunto compuesto de dos unidades distinguibles, A y B, como se ilustra en la Figura 14.3. Para este conjunto simple, la función de partición es

$$Q = \sum_n e^{-\beta E_n} = \sum_n e^{-\beta(\epsilon_{A_n} + \epsilon_{B_n})} \tag{14.5}$$

En esta expresión,  $\epsilon_{A_n}$  y  $\epsilon_{B_n}$  se refieren a los niveles de energía asociados a las unidades A y B, respectivamente.

Suponemos que los niveles de energía están cuantizados, de forma que se pueden indexar como 0, 1, 2, y así sucesivamente. Empleando esta idea, la Ecuación (14.5) será

$$\begin{aligned}
 Q &= \sum_n e^{-\beta(\varepsilon_A + \varepsilon_B)} = e^{-\beta(\varepsilon_{A_0} + \varepsilon_{B_0})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_0} + \varepsilon_{B_1})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_0} + \varepsilon_{B_2})} + \dots \\
 &\quad + e^{-\beta(\varepsilon_{A_1} + \varepsilon_{B_0})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_1} + \varepsilon_{B_1})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_1} + \varepsilon_{B_2})} + \dots \\
 &\quad + e^{-\beta(\varepsilon_{A_2} + \varepsilon_{B_0})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_2} + \varepsilon_{B_1})} + e^{-\beta(\varepsilon_{A_2} + \varepsilon_{B_2})} + \dots \\
 &= (e^{-\beta\varepsilon_{A_0}} + e^{-\beta\varepsilon_{A_1}} + e^{-\beta\varepsilon_{A_2}} + \dots)(e^{-\beta\varepsilon_{B_0}} + e^{-\beta\varepsilon_{B_1}} + e^{-\beta\varepsilon_{B_2}} + \dots) \\
 &= (q_A)(q_B) \\
 &= q^2
 \end{aligned}$$

El último paso de esta deducción se completa reconociendo que las unidades del conjunto son idénticas, de forma que las funciones de partición también son idénticas. Extendiendo el resultado precedente al sistema con  $N$  unidades distinguibles, la función de partición canónica se obtiene simplemente mediante el producto de las funciones de partición de las unidades

$$Q = q^N \quad \text{para } N \text{ unidades distinguibles} \quad (14.6)$$

Hasta ahora, no hemos mencionado el tamaño de los sistemas idénticos que componen el conjunto. Los sistemas pueden ser tan pequeños como se desee, incluyendo hasta una única molécula. Tomando el límite de una única molécula, se obtiene una conclusión notable: el conjunto canónico no es más que el producto de las funciones de partición molecular como se discute en el Capítulo 13. Ésta es la conexión directa entre las perspectivas microscópicas y macroscópicas que estábamos buscando. Los niveles de energía cuantizados del sistema molecular (o atómico) están embebidos en la **función de partición molecular**,  $q$ , y esta función de partición se puede usar para definir la función de partición del conjunto,  $Q$ . Finalmente,  $Q$  se puede relacionar directamente con las propiedades termodinámicas del conjunto.

La deducción precedente supone que los miembros del conjunto eran distinguibles. Éste podría ser el caso en una colección de moléculas acopladas a una superficie en la que no se mueven, pero ¿qué ocurre con esta deducción cuando el conjunto está en estado gaseoso? Claramente, el movimiento traslacional de las moléculas de gas hará imposible la identificación de cada molécula. Por tanto, ¿cómo cambia la Ecuación (14.6) si las unidades son indistinguibles? Un simple ejemplo de enumeración nos ayudará a responder a esta cuestión. Consideremos tres osciladores distinguibles (A, B y C) con un total de tres cuantos de energía, como se describe en el capítulo previo. La configuración de energía dominante fue con los osciladores situados en tres estados de energía separados, denotados por “2, 1, 0”. Los estados de energía relativa de los osciladores se pueden disponer de seis formas diferentes:

A	B	C
2	1	0
2	0	1
1	2	0
0	2	1
1	0	2
0	1	2

Sin embargo, si los tres osciladores son indistinguibles, no hay diferencia entre las disposiciones relacionadas. En efecto, sólo contaremos una disposición de la energía. Este problema lo encontramos en el Capítulo 12 cuando discutimos las partículas indistinguibles, y en tales casos el número total de permutaciones se dividió por  $N!$  donde  $N$  era el número de unidades de la colección. La extensión de esta lógica a un conjunto molecular obliga a que la función de partición canónica para partículas indistinguibles tenga la forma siguiente:

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad \text{para } N \text{ unidades indistinguibles} \quad (14.7)$$

La Ecuación (14.7) es correcta en el límite en que el número de niveles de energía disponibles es significativamente mayor que el número de partículas. Esta discusión de Mecánica Estadística está limitada a sistemas en los que esto es cierto, y la validez de este enunciado se demostrará más tarde en este capítulo. Es también importante tener en mente que la Ecuación (14.7) se limita a sistemas ideales de partículas no interactuantes, tales como las de un gas ideal.

## 14.3 Niveles de energía molecular

La relación entre las funciones de partición canónica y molecular proporciona el enlace entre las descripciones microscópicas y macroscópicas del sistema. La función de partición molecular se puede evaluar considerando los niveles de energía moleculares. Para moléculas poliatómicas, hay cuatro **grados de libertad energéticos** a considerar al construir la función de partición molecular:

1. Traducción
2. Rotación
3. Vibración
4. Electrónico

Suponiendo que los grados de libertad energéticos no están acoplados, la función de partición molecular total, que incluye todos esos grados de libertad, se puede descomponer en un producto de funciones de partición correspondientes a cada grado de libertad. Se adoptó una aproximación equivalente cuando se separó el Hamiltoniano molecular en las componentes traslacional, rotacional y vibracional. Representemos por  $\varepsilon_{Total}$  la energía asociada a un nivel de energía molecular dado. Esta energía dependerá de las energías de los niveles traslacional, rotacional, vibracional y electrónico, como sigue:

$$\varepsilon_{Total} = \varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_V + \varepsilon_E \quad (14.8)$$

Recordemos que la función de partición molecular se ha obtenido sumando sobre los niveles de energía moleculares. Usando esta expresión de la energía total y sustituyendo en la expresión de la función de partición, se obtiene la siguiente expresión:

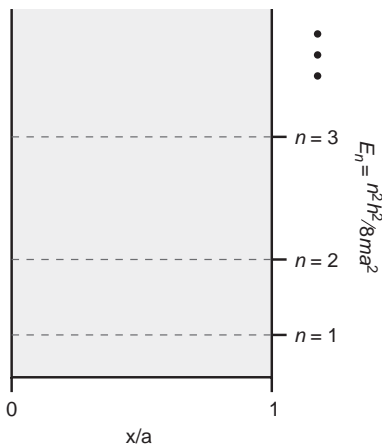
$$\begin{aligned} q_{Total} &= \sum g_{Total} e^{-\beta \varepsilon_{Total}} \\ &= \sum (g_T g_R g_V g_E) e^{-\beta(\varepsilon_T + \varepsilon_R + \varepsilon_V + \varepsilon_E)} \\ &= \sum (g_T e^{-\beta \varepsilon_T}) (g_R e^{-\beta \varepsilon_R}) (g_V e^{-\beta \varepsilon_V}) (g_E e^{-\beta \varepsilon_E}) \\ &= q_T q_R q_V q_E \end{aligned} \quad (14.9)$$

Esta relación demuestra que la función de partición molecular total es simplemente el producto de las funciones de partición de cada grado de libertad energético molecular. Usando esta definición para la función de partición molecular, las relaciones finales de interés son

$$Q_{Total} = q_{Total}^N \quad (\text{distinguible}) \quad (14.10)$$

$$Q_{Total} = \frac{1}{N!} q_{Total}^N \quad (\text{indistinguible}) \quad (14.11)$$

Todo lo que queda por deducir son las funciones de partición de cada grado de libertad, una tarea que completaremos en lo que resta de capítulo.



**FIGURA 14.4**  
Modelo de la partícula en una caja para los niveles de energía traslacionales.

## 14.4 Función de partición traslacional

Los niveles de energía traslacionales corresponden al movimiento traslacional de átomos o moléculas en un recipiente de volumen  $V$ . En lugar de trabajar directamente en tres dimensiones, primero usaremos un modelo unidimensional y después lo extenderemos a tres dimensiones. A partir de la Mecánica Cuántica, los niveles de energía de una molécula confinada en una caja están descritos por el modelo de “la partícula en una caja” como se ilustra en la Figura 14.4. En esta figura, una partícula con masa  $m$  se mueve libremente en el dominio  $0 \leq x \leq a$ , donde  $a$  es la longitud de la caja. Usando la expresión de los niveles de energía proporcionadas en la Figura 14.4, la función de partición para la energía traslacional en una dimensión es

$$q_{T,1D} = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{\beta n^2 h^2}{8ma^2}} \quad (14.12)$$

Nótese que la suma consta de un número infinito de términos. Además, no existe una expresión analítica para esta serie de forma que parece que se tiene que evaluar la suma directamente. Sin embargo, hay una forma de abordar esta tarea, aparentemente imposible, que se evidencia al considerar el espaciado entre los estados de energía traslacional, como se ilustra en el siguiente ejemplo.

### PROBLEMA EJEMPLO 14.1

¿Cuál es la diferencia de energía entre los estados  $n = 2$  y  $n = 1$  del oxígeno molecular que está restringido en una caja unidimensional que tiene una longitud de 1 cm?

#### Solución

La diferencia de energía se obtiene usando la expresión del modelo de la partícula en una caja unidimensional como sigue:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 3E_1 = \frac{3h^2}{8ma^2}$$

La masa de una molécula de  $O_2$  es  $5.31 \times 10^{-25}$  kg de forma que

$$\begin{aligned} \Delta E &= \frac{3(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})^2}{8(5.31 \times 10^{-25} \text{ kg})(0.01 \text{ m})^2} \\ &= 3.10 \times 10^{-38} \text{ J} \end{aligned}$$

Convirtiendo a unidades  $\text{cm}^{-1}$ :

$$\Delta E = \frac{3.10 \times 10^{-38} \text{ J}}{hc} = 1.57 \times 10^{-15} \text{ cm}^{-1}$$

A 298 K, la cantidad de energía térmica disponible dada por el producto de la constante de Boltzmann y la temperatura,  $kT$ , es  $208 \text{ cm}^{-1}$ . Claramente, el espaciado entre los niveles de energía traslacional es extremadamente pequeño con relación a  $kT$  a temperatura ambiente.

Debido a que son accesibles numerosos niveles de energía traslacionales a temperatura ambiente, la suma de la Ecuación (14.12) se puede reemplazar por una integración con un error despreciable:

$$q_T = \sum e^{-\beta \epsilon_n} \approx \int_0^{\infty} e^{-\beta \epsilon_n} dn \quad (14.13)$$

En esta expresión para mantener la serie de constantes en el exponente se ha sustituido:

$$\alpha = \frac{h^2}{8ma^2} \quad (14.14)$$

La integral de la Ecuación (14.13) se evalúa fácilmente :

$$q_T \approx \int_0^\infty e^{-\beta\alpha n^2} dn = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta\alpha}} \quad (14.15)$$

Sustituyendo  $\alpha$ , la **función de partición traslacional** en una dimensión es

$$q_{T,1D} = \left( \frac{2\pi m}{h^2\beta} \right)^{1/2} a \quad (14.16)$$

Esta expresión se puede simplificar definiendo la **longitud de onda de de Broglie**, o simplemente la **longitud de onda térmica**, como sigue:

$$\Lambda = \left( \frac{h^2\beta}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (14.17)$$

de forma que

$$q_{T,1D} = \frac{a}{\Lambda} = (2\pi mkT)^{1/2} \frac{a}{h} \quad (14.18)$$

La denominación de  $\Lambda$  a la longitud de onda térmica refleja el hecho de que el momento promedio de una partícula de gas,  $p$ , es igual a  $(mkT)^{1/2}$ . Por tanto,  $\Lambda$  es esencialmente  $h/p$ , o la longitud de onda de de Broglie de la partícula. La extensión del resultado unidimensional a tres dimensiones es directa. Los grados de libertad traslacional se consideran separables; por tanto, la función de partición traslacional tridimensional es el producto de las funciones de partición unidimensional para cada una de las dimensiones:

$$\begin{aligned} q_{T,3D} &= q_{T_x} q_{T_y} q_{T_z} \\ &= \left( \frac{a_x}{\Lambda} \right) \left( \frac{a_y}{\Lambda} \right) \left( \frac{a_z}{\Lambda} \right) \\ &= \left( \frac{1}{\Lambda} \right)^3 a_x a_y a_z \\ &= \left( \frac{1}{\Lambda} \right)^3 V \end{aligned}$$

$$q_{T,3D} = \frac{V}{\Lambda^3} = (2\pi mkT)^{3/2} \frac{V}{h^3} \quad (14.19)$$

donde  $V$  es el volumen y  $\Lambda$  es la longitud de onda térmica [Ecuación (14.17)]. Nótese que la partición traslacional es función de  $V$  y  $T$ . Recuérdese la discusión del Capítulo previo en el que la función de partición se describió conceptualmente proporcionando una medida del número de estados de energía disponibles del sistema a una temperatura dada. El aumento de  $q_T$  con el volumen refleja el hecho de que conforme el volumen crece, el espaciado de los niveles de energía traslacional decrece de forma que hay más estados disponibles para poblar a una  $T$  dada. Dado el pequeño espaciado de energía entre los niveles de energía traslacionales con relación a  $kT$  a temperatura ambiente, podríamos esperar que a temperatura ambiente son accesibles un número significativo de estados de energía traslacional. El siguiente ejemplo proporciona un test de esto.

**PROBLEMA EJEMPLO 14.2**

¿Cuál es la función de partición traslacional para el Ar confinado a un volumen de 1 L a 298 K?

**Solución**

La evaluación de la función de partición traslacional depende de la determinación de la longitud de onda térmica [Ecuación (14.17)]:

$$\Lambda = \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{1/2} = \frac{h}{(2\pi m k T)^{1/2}}$$

La masa del Ar es  $6.63 \times 10^{-26}$  kg. Usando este valor de  $m$ , la longitud de onda térmica es

$$\begin{aligned} \Lambda &= \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}}{(2\pi(6.63 \times 10^{-26} \text{ kg})(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K}))^{1/2}} \\ &= 1.60 \times 10^{-11} \text{ m} \end{aligned}$$

Las unidades de volumen deben ser tales que la función de partición sea adimensional. Por tanto, la conversión del volumen a metros cúbicos ( $\text{m}^3$ ) se lleva a cabo como sigue:

$$V = 1 \text{ L} = 1000 \text{ mL} = 1000 \text{ cm}^3 \left( \frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} \right)^3 = 0.001 \text{ m}^3$$

La función de partición es simplemente el volumen dividido por el cubo de la longitud de onda térmica:

$$q_{T,3D} = \frac{V}{\Lambda^3} = \frac{0.001 \text{ m}^3}{(1.60 \times 10^{-11} \text{ m})^3} = 2.44 \times 10^{29}$$

La magnitud de la función de partición traslacional determinada en el Problema Ejemplo 14.2 ilustra que hay disponibles un gran número de estados de energía de traslación a temperatura ambiente. De hecho, el número de estados accesibles es aproximadamente  $10^6$  veces mayor que el número de Avogadro, ilustrando que es razonable la suposición de que hay disponibles muchos más estados con relación a unidades del conjunto (Sección 14.2).

## 14.5 Función de partición rotacional: diatómicas

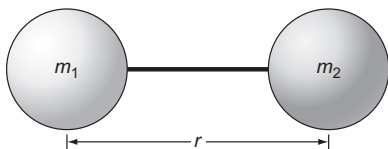
Una molécula **diatómica** consta de dos átomos unidos por un enlace químico, como se ilustra en la Figura 14.5. Al tratar el movimiento rotacional de las moléculas diatómicas, se emplea la aproximación del rotor rígido en el que la longitud de enlace se supone que permanece constante durante el movimiento rotacional y se desprecian efectos tales como la distorsión centrífuga.

Al deducir la función de partición rotacional, se ha usado una aproximación similar. En la aproximación del rotor rígido, la descripción mecanocuántica de los niveles de energía rotacional de las moléculas diatómicas impone que la energía de un estado rotacional dado,  $E_J$ , es dependiente del número cuántico rotacional,  $J$ :

$$E_J = BJ(J+1) \text{ donde } J = 0, 1, 2, \dots \quad (14.20)$$

donde  $J$  es el número cuántico correspondiente al nivel de energía rotacional y puede tomar valores enteros empezando en cero. La cantidad  $B$  es la **constante rotacional** y está dada por

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I} \quad (14.21)$$



**FIGURA 14.5**

La representación esquemática de una molécula diatómica consta de dos masas ( $m_1$  y  $m_2$ ) unidas por un enlace químico con la separación de los centros atómicos igual a la longitud de enlace,  $r$ .

donde  $I$  es el momento de inercia, que es igual a

$$I = \mu r^2 \quad (14.22)$$

En la expresión del momento de inercia,  $r$  es la distancia que separa los dos centros atómicos y  $\mu$  es la masa reducida, que para una diatómica que consta de átomos que tienen masas  $m_1$  y  $m_2$  es igual a

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (14.23)$$

Debido a que las moléculas diatómicas difieren dependiendo de las masas de los átomos de la molécula y de la longitud de enlace, el valor de la constante rotacional depende de la molécula. Usando la expresión precedente para la energía rotacional, la función de partición rotacional se puede construir sustituyendo simplemente en la forma general de la función de partición molecular:

$$q_R = \sum_J g_J e^{-\beta h c B J(J+1)} \quad (14.24)$$

En esta expresión, las energías de los niveles incluidos en la suma están dados por  $hcBJ(J+1)$ . Sin embargo, nótese que la expresión para la función de partición rotacional contiene un término adicional,  $g_J$ , que representa el número de estados rotacionales presentes para un nivel de energía dado, o degeneración del nivel de energía rotacional. Para determinar la degeneración, referimos al modelo mecánico cuántico de la vibración y rotación de moléculas y la discusión del rotor rígido y la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$H\psi = E\psi \quad (14.25)$$

Para el rotor rígido, el Hamiltoniano ( $H$ ) es proporcional al cuadrado del momento angular total dado por el operador  $\hat{l}^2$ . Los estados propios de este operador son los armónicos esféricos, con los siguientes valores propios:

$$\hat{l}^2\psi = \hat{l}^2 Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{h^2}{4\pi^2} l(l+1) Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (14.26)$$

En esta expresión,  $l$  es un número cuántico correspondiente al momento angular total, y toma los valores de 0, 1, 2, ..., a infinito. Los armónicos esféricos son también funciones propias del operador  $\hat{l}_z$  correspondientes a la componente  $z$  del momento angular. Los valores propios correspondientes empleando el operador  $\hat{l}_z$  están dados por

$$\hat{l}_z Y_{l,m}(\theta, \phi) = \frac{h}{2\pi} m Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (14.27)$$

Los valores posibles del número cuántico en la Ecuación (14.27) están descritos por el número cuántico  $l$ :

$$m = -l \dots 0 \dots l \quad \text{o} \quad (2l+1) \quad (14.28)$$

Así, la degeneración de los niveles de energía rotacional está originada por el número cuántico  $m$ , ya que todos los valores de  $m$  correspondientes a un número cuántico dado  $l$  tienen el mismo momento angular y, por tanto, la misma energía. Usando el valor de  $(2l+1)$  para la degeneración, la función de partición rotacional es

$$q_R = \sum_J (2J+1) e^{-\beta h c B J(J+1)} \quad (14.29)$$

Como se ha escrito, la evaluación de la Ecuación (14.29) implica la suma sobre los estados rotacionales. Algo similar encontramos cuando evaluamos la expresión de la función de partición translacional. El espaciado entre los niveles traslacionales eran muy pequeños con

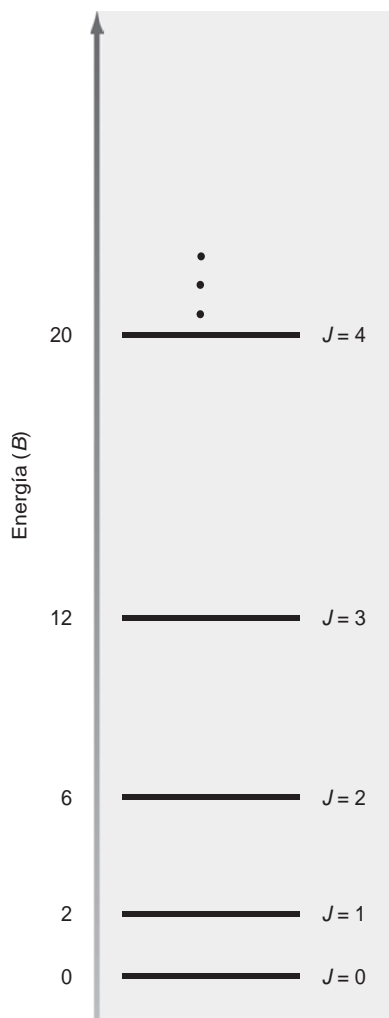


FIGURA 14.6  
Los niveles de energía rotacionales en función del número cuántico rotacional  $J$ . La energía de un estado rotacional dado es igual a  $BJ(J+1)$ .

relación a  $kT$ , de forma que la función de partición se podía evaluar mediante integración en lugar de mediante una suma discreta. ¿Es también pequeño el espaciado entre los niveles de energía rotacional con relación a  $kT$ , de forma que se puede efectuar la integración en lugar de la suma?

Para responder a esta cuestión, consideremos el espaciado de los niveles de energía del rotor rígido representados en la Figura 14.6. La energía de un estado rotacional dado (en unidades de la constante rotacional  $B$ ) se presenta en función del número cuántico rotacional,  $J$ . Los espaciados de los niveles de energía son múltiplos de  $B$ . El valor de  $B$  varía dependiendo de la molécula de interés, con valores representativos proporcionados en la Tabla 14.1. La inspección de la tabla revela unas cuantas tendencias de interés. En primer lugar, la constante rotacional depende de la masa atómica, con un crecimiento en unidades atómicas que produce una reducción de la constante rotacional. En segundo lugar, los valores de  $B$  son muy diferentes; por tanto, cualquier comparación de las energías de los estados rotacionales con  $kT$  dependerán de la diatómica de interés. Por ejemplo, a 298 K,  $kT = 208 \text{ cm}^{-1}$ , que es aproximadamente igual a la energía del nivel  $J = 75$  del  $\text{I}_2$ . Para estas especies, los espaciados de los niveles de energía claramente son mucho más pequeños que  $kT$  y es apropiada la integración de la función de partición. Sin embargo, para el  $\text{H}_2$  el nivel de energía  $J = 2$  es mayor que  $kT$  de forma que la integración sería inapropiada, y se debe llevar a cabo la evaluación de la función de partición por suma directa. En lo que resta del Capítulo, suponemos que la integración de la función de partición rotacional es apropiada salvo que se diga otra cosa. Con la suposición de que los espaciados de los niveles de energía son pequeños con relación a  $kT$ , la evaluación de la función de partición rotacional se lleva a cabo mediante la integración sobre los estados rotacionales:

$$q_R = \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\beta hc B J(J+1)} dJ \quad (14.30)$$

La evaluación de la integral precedente se simplifica reconociendo que:

$$\frac{d}{dJ} e^{-\beta hc B J(J+1)} = -\beta hc B (2J+1) e^{-\beta hc B J(J+1)}$$

Usando esta relación, la expresión de la **función de partición rotacional** se puede reescribir y el resultado es el siguiente:

$$\begin{aligned} q_R &= \int_0^{\infty} (2J+1)e^{-\beta hc B J(J+1)} dJ = \int_0^{\infty} \frac{-1}{\beta hc B} \frac{d}{dJ} e^{-\beta hc B J(J+1)} dJ \\ &= \frac{-1}{\beta hc B} e^{-\beta hc B J(J+1)} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{\beta hc B} \\ &= \frac{1}{\beta hc B} = \frac{kT}{hcB} \end{aligned} \quad (14.31)$$

TABLA 14.1

### Constantes rotacionales de algunas moléculas diatómicas representativas

Molécula	$B(\text{cm}^{-1})$	Molécula	$B(\text{cm}^{-1})$
$\text{H}^{35}\text{Cl}$	10.595	$\text{H}_2$	60.853
$\text{H}^{37}\text{Cl}$	10.578	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	1.7046
$\text{D}^{35}\text{Cl}$	5.447	$^{127}\text{I}^{127}\text{I}$	0.03735

Fuente: Herzberg, G., *Molecular Spectra and Molecular Structure, Volume 1: Spectra of Diatomic Molecules*. Krieger Publishing, Melbourne, FL, 1989.



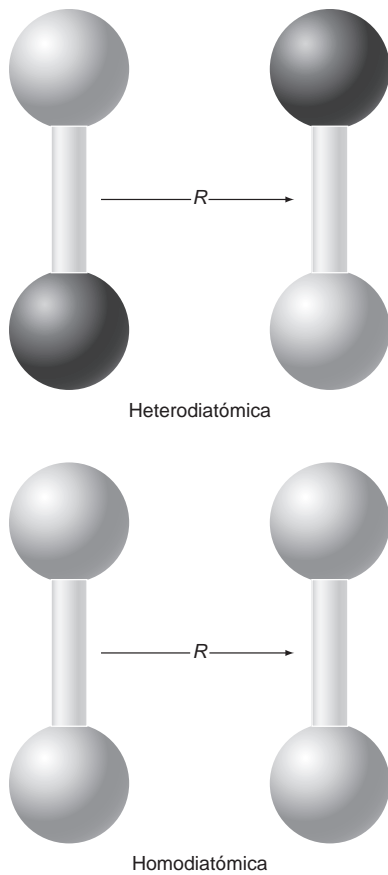


FIGURA 14.7 Una rotación de  $180^\circ$  de moléculas heterodiatómicas y homodiatómicas.

### 14.5.1 El número de simetría

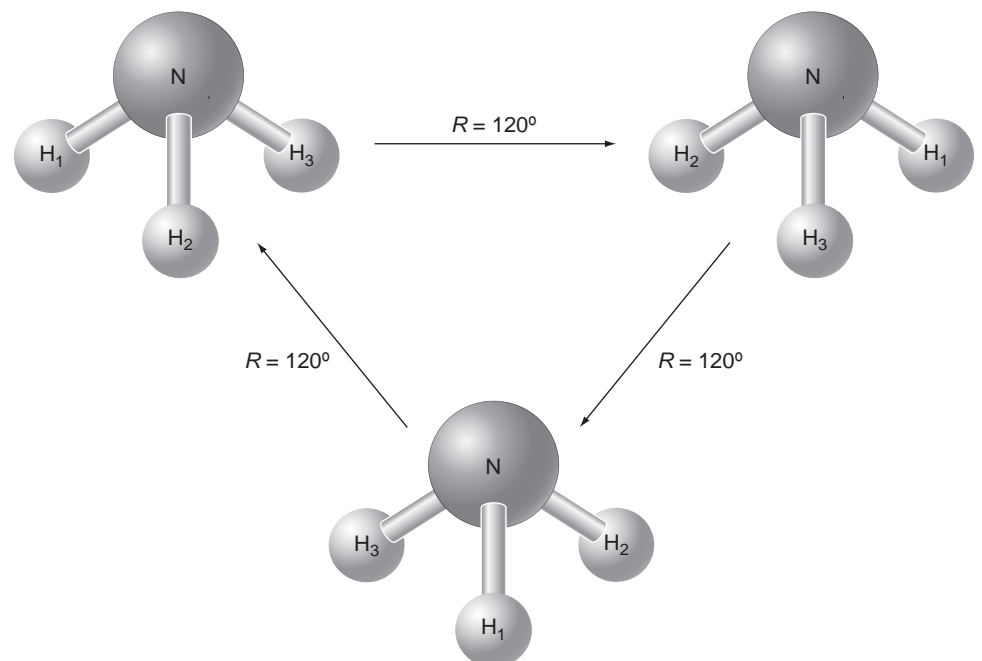
La expresión de la función de partición rotacional de una molécula diatómica proporcionada en la Sección previa está corregida para las especies heteroatómicas en las que los dos átomos que componen la diatómica no son equivalentes. El HCl es una especie heterodiatómica porque los dos átomos de la diatómica, H y Cl, no son equivalentes. Sin embargo, la expresión de la función de partición rotacional se debe modificar cuando se aplica a las moléculas homodiatómicas, tales como el  $N_2$ . Una simple ilustración de por qué es necesaria tal modificación se presenta en la Figura 14.7. En la figura, la rotación de las heterodiatómicas produce especies que son distinguibles de la molécula antes de la rotación. Sin embargo, la misma rotación de  $180^\circ$  aplicada a una homodiatómica produce una configuración que es equivalente a la forma antes de la rotación. Esta diferencia de comportamiento es similar a las diferencias entre funciones de partición canónica para unidades distinguibles e indistinguibles. En el caso de la función de partición, el resultado del caso distinguible se divide por  $N!$  para tener en cuenta la “sobrecuenta” de los microestados no únicos obtenidos cuando las unidades son indistinguibles. De forma similar, el número de estados rotacionales para las especies homodiatómicas (es decir, configuraciones rotacionales indistinguibles) está sobrevalorado en un factor 2.

Para corregir nuestra función de partición rotacional de la sobrevaloración, podemos simplificar dividiendo la expresión de la función de partición rotacional por el número de configuraciones rotacionales equivalentes. Este factor se conoce como el **número de simetría**,  $\sigma$ , y se incorpora a la función de partición como sigue:

$$q_R = \frac{1}{\sigma} \frac{kT}{\beta hcB} = \frac{kT}{\sigma hcB} \quad (14.32)$$

El concepto de número de simetría se puede extender a moléculas diferentes de las diatómicas. Por ejemplo, consideremos una molécula piramidal trigonal, tal como  $NH_3$ , como se ilustra en la Figura 14.8. Imaginemos que efectuamos una rotación de  $120^\circ$  en torno a un eje que pasa a través del átomo de nitrógeno y del centro del triángulo que forman los tres hidrógenos. La configuración resultante es exactamente equivalente a la configuración previa, antes de la rotación. Además, una segunda rotación de  $120^\circ$  produciría una tercera configuración. Una final de  $120^\circ$  acabaría en la configuración prerrotacional inicial. Por tanto, el  $NH_3$  tiene tres configuraciones rotacionales equivalentes; por tanto,  $\sigma = 3$ .

FIGURA 14.8 Configuraciones rotacionales del  $NH_3$ .

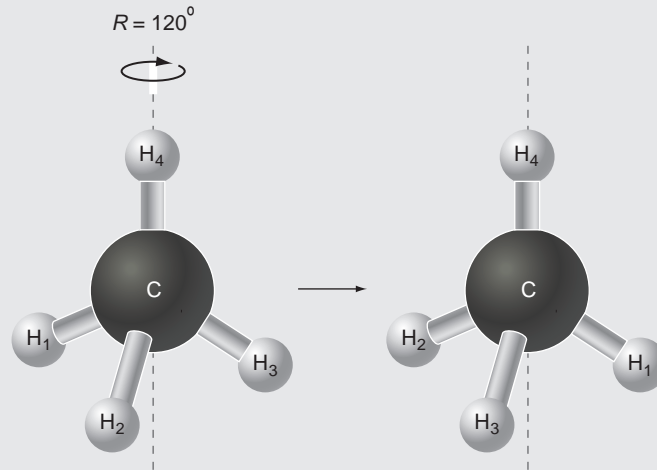


**PROBLEMA EJEMPLO 14.3**

¿Cuál es el número de simetría para el metano ( $\text{CH}_4$ )?

**Solución**

Para determinar el número de configuraciones rotacionales equivalentes, procederemos de forma similar a la empleada para el  $\text{NH}_3$ . La estructura tetraédrica del metano se muestra en la siguiente figura:



Similar al  $\text{NH}_3$ , se pueden generar tres configuraciones equivalentes por rotación de  $120^\circ$  en torno al eje descrito por la línea de trazos de la figura. Además, podemos dibujar cuatro ejes de rotación alineados con cada uno de los cuatro enlaces C–H. Por tanto, hay un total de 12 configuraciones rotacionales para el  $\text{CH}_4$  correspondientes a  $\sigma = 12$ .

**14.5.2 Poblaciones de los niveles rotacionales y Espectroscopía**

Con base en la descripción de la relación entre las poblaciones de diferentes niveles de energía rotacional y las intensidades de absorción infrarroja de vibración-rotación de la función de partición rotacional, estamos en disposición de explorar esta relación con detalle. La probabilidad de ocupación de un nivel de energía rotacional dado,  $p_J$ , viene dada por

$$p_J = \frac{g_J e^{-\beta h c B J(J+1)}}{q_R} = \frac{(2J+1) e^{-\beta h c B J(J+1)}}{q_R} \quad (14.33)$$

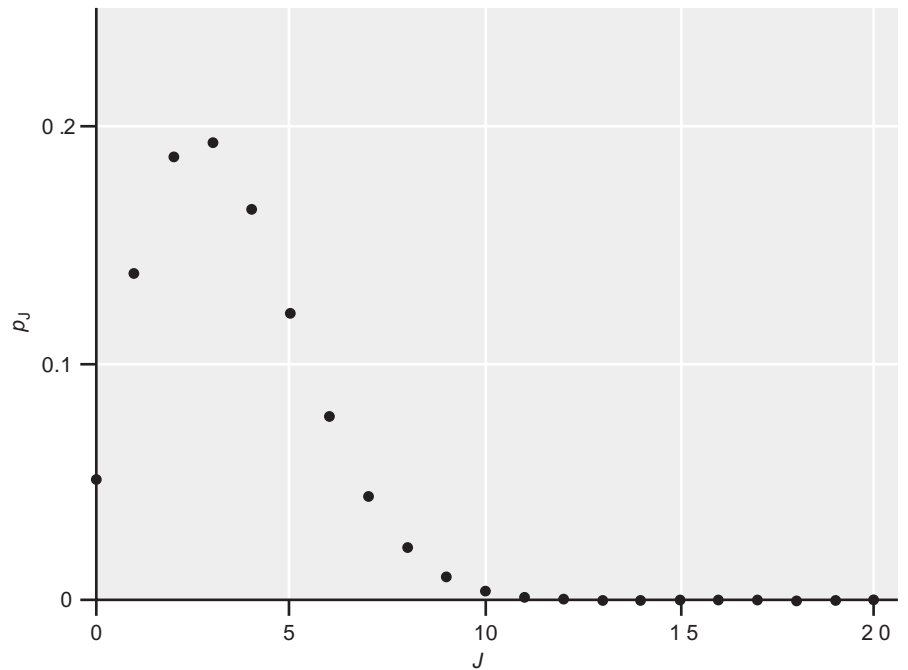
Previamente con motivo de ilustrar la relación entre  $p_J$  y la intensidad de absorción se empleó  $\text{H}^{35}\text{Cl}$ , con  $B = 10.595 \text{ cm}^{-1}$ . A 300 K la función de partición rotacional para  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  es

$$q_R = \frac{1}{\sigma \beta h c B} = \frac{kT}{\sigma h c B} = \frac{1 (0.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(300 \text{ K})}{(1)(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(10.595 \text{ cm}^{-1})} \quad (14.34)$$

$$= 19.7$$

Con  $q_R$ , se pueden determinar fácilmente las probabilidades de los niveles usando la Ecuación (14.33), y en la Figura 14.9 se representan los resultados de este cálculo. En la Figura 19.16 se ilustra la intensidad de las transiciones de las ramas  $P$  y  $R$  que son proporcionales a la probabilidad de ocupación de un nivel  $J$  dado. Esta dependencia se refleja en la evolución de la intensidad de las transiciones de vibración-rotación en función de  $J$ . El momento de la transición muestra una dependencia modesta de  $J$ , así como que la correspondencia entre la intensidad de la transición y la población de los niveles rotacionales no es exacta.

**FIGURA 14.9**  
Probabilidad de ocupación de un nivel de energía rotacional,  $p_J$ , en función del número cuántico rotacional  $J$  para  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  a 300 K.



#### PROBLEMA EJEMPLO 14.4

En un espectro rotacional del  $\text{HBr}$  ( $B = 8.46 \text{ cm}^{-1}$ ) se observa la intensidad máxima para la transición  $J = 4$  a  $5$ . ¿A qué temperatura se obtuvo el espectro?

#### Solución

La información proporcionada por este problema dispone que el nivel de energía rotacional  $J = 4$  fue el más poblado a la temperatura a la que se obtuvo el espectro. Para determinar la temperatura, primeramente determinamos el cambio de los números de ocupación para el nivel de energía rotacional  $a_J$  frente a  $J$  como sigue:

$$a_J = \frac{N(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}}{q_R} = \frac{N(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}}{\left(\frac{1}{\beta hcB}\right)}$$

$$= N\beta hcB(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

A continuación, tomamos la derivada de  $a_J$  con respecto a  $J$  y hacemos la derivada igual a cero para encontrar el máximo de la función:

$$\frac{da_J}{dJ} = 0 = \frac{d}{dJ} N\beta hcB(2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

$$0 = \frac{d}{dJ} (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

$$0 = 2e^{-\beta hcBJ(J+1)} - \beta hcB(2J+1)^2 e^{-\beta hcBJ(J+1)}$$

$$0 = 2 - \beta hcB(2J+1)^2$$

$$2 = \beta hcB(2J+1)^2 = \frac{hcB}{kT} (2J+1)^2$$

$$T = \frac{(2J+1)^2 hcB}{2k}$$

La sustitución  $J = 4$  en la expresión precedente proporciona la siguiente temperatura correspondiente a la que se ha obtenido el espectro:

$$T = \frac{(2J+1)^2 hcB}{2k} = \frac{(2(4)+1)^2 (6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(8.46 \text{ cm}^{-1})}{2(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})}$$

$$= 494 \text{ K}$$

### 14.5.3 Un tópico avanzado: los estados rotacionales del $\text{H}_2$

La distribución de los niveles rotacionales del  $\text{H}_2$  proporciona un ejemplo elegante de la influencia de la simetría molecular en la función de partición. El hidrógeno molecular existe en dos formas, una en la que los espines nucleares están apareados (**para hidrógeno**) y otra en la que los espines están alineados (**orto hidrógeno**). Debido a que los núcleos de hidrógeno son partículas de espín 1/2, son fermiones. El principio de exclusión de Pauli impone que cuando dos fermiones idénticos intercambian la posición, la función de onda total que describe el sistema debe ser antisimétrica (o cambiar el signo) para el intercambio. En este caso la función de onda se puede separar en un producto de las componentes de espín y rotacional. Consideraremos en primer lugar la componente de espín. En el *para* hidrógeno, la rotación intercambia los dos núcleos (A y B) que tienen espín opuesto ( $\alpha$  y  $\beta$ ), de forma que la componente de espín de la función de onda será antisimétrica para el intercambio de los núcleos debido a la rotación. Este requerimiento se satisface usando la siguiente combinación lineal de los estados de espín nuclear:

$$\psi_{\text{espín, para}} = \alpha(A)\beta(B) - \alpha(B)\beta(A)$$

El intercambio de las etiquetas nucleares A y B correspondientes a la rotación provocará que la función de onda precedente cambie de signo de forma que la componente de espín de la función de onda del *para* hidrógeno sea antisimétrica con respecto al intercambio.

Para el *orto* hidrógeno, la rotación produce el intercambio de los dos núcleos del mismo espín; por tanto, la función de onda de espín será simétrica. Este requerimiento lo reúnen tres combinaciones de los estados de espín nuclear:

$$\psi_{\text{espín, orto}} = \{\alpha(A)\alpha(B), \beta(A)\beta(B), \alpha(A)\beta(B) + \beta(A)\alpha(B)\}$$

En resumen, la componente de espín de la función de onda es antisimétrica con respecto al intercambio de los núcleos del *para* hidrógeno, pero simétrica para el *orto* hidrógeno.

A continuación, consideremos la simetría de la componente rotacional de la función de onda. Se puede demostrar que la simetría de los estados rotacionales es dependiente del número cuántico rotacional,  $J$ . Si  $J$  es un entero par ( $J = 0, 2, 4, 6, \dots$ ) la correspondiente función de onda rotacional es simétrica con respecto al intercambio, y si  $J$  es impar ( $J = 1, 3, 5, 7, \dots$ ) la función de onda es antisimétrica. Debido a que la función de onda es el producto de las componentes de espín y rotacional, este producto debe ser antisimétrico. Por tanto, la función de onda rotacional del *para* hidrógeno está restringida a los niveles de  $J$  par, y para el *orto* hidrógeno está restringida a los niveles  $J$  impar. Finalmente, la degeneración del estado de espín nuclear para el *orto* y *para* hidrógeno es tres y uno, respectivamente. Por tanto, los niveles de energía rotacional del *orto* hidrógeno tienen una triple degeneración adicional.

Una muestra de hidrógeno molecular contendrá ambos *orto* y *para* hidrógeno, de forma que la función de partición rotacional es

$$q_R = \frac{1}{4} \left[ 1 \sum_{J=0,2,4,6,\dots} (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} + 3 \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} \right] \quad (14.35)$$

En la Ecuación (14.35), el primer término del corchete corresponde al *para* hidrógeno y el segundo término al *orto* hidrógeno. En esencia, esta expresión de  $q_R$  representa al  $\text{H}_2$  medio que consta de una parte de *para* hidrógeno y tres partes de *orto* hidrógeno. Nótese que en la Ecuación (14.35) se omite el número de simetría porque la sobrecuenta de los niveles rotacionales permitidos ya se ha tenido en cuenta restringiendo las sumas a  $J$  par o impar.

A altas temperaturas, el valor de  $q_R$  determinado usando la Ecuación (14.35) será, en buena aproximación, igual al obtenido usando la Ecuación (14.32) con  $\sigma = 2$ , como ilustra el siguiente ejemplo.

#### PROBLEMA EJEMPLO 14.5

¿Cuál es la función de partición rotacional del  $\text{H}_2$  a 1000 K?

#### Solución

La función de partición rotacional del  $\text{H}_2$  suponiendo que es válido el límite a alta temperatura viene dada por

$$q_R = \frac{1}{\sigma\beta hcB} = \frac{1}{2\beta hcB}$$

Con  $B = 60.589 \text{ cm}^{-1}$  (Tabla 14.1):

$$q_R = \frac{1}{2\beta hcB} = \frac{kT}{2hcB} = \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(1000 \text{ K})}{2(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(60.589 \text{ cm}^{-1})} = 5.74$$

La evaluación de la función de partición rotacional por suma directa se lleva a cabo del siguiente modo:

$$q_R = \frac{1}{4} \left[ 1 \sum_{J=0,2,4,6,\dots} (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} + 3 \sum_{J=1,3,5,\dots} (2J+1)e^{-\beta hcBJ(J+1)} \right] = 5.91$$

La comparación de estas dos expresiones demuestra que la expresión a alta  $T$  de  $q_R$  con  $\sigma = 2$  proporciona una buena estimación del valor de la función de partición rotacional del  $\text{H}_2$ .

#### 14.5.4 La temperatura rotacional

El que la función de partición rotacional se evalúe por suma directa o por integración depende completamente del tamaño del espaciado de energía rotacional relativo a la cantidad de energía térmica disponible ( $kT$ ). Esta comparación se facilita mediante la introducción de la **temperatura rotacional**,  $\Theta_R$ , definida como la constante rotacional dividida por la constante de Boltzmann:

$$\Theta_R = \frac{hcB}{k} \quad (14.36)$$

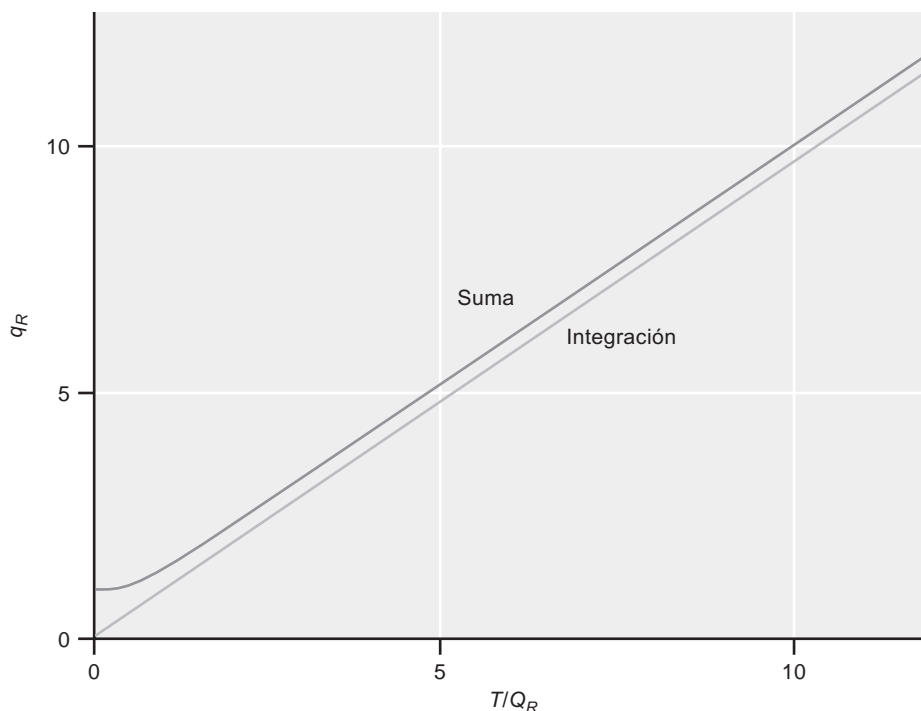
Del análisis de las unidades de la Ecuación (14.36) se deduce que  $\Theta_R$  tiene unidades de temperatura. Podemos reescribir la expresión de la función de partición rotacional en términos de la temperatura rotacional como sigue:

$$q_R = \frac{1}{\sigma\beta hcB} = \frac{kT}{\sigma hcB} = \frac{T}{\sigma\Theta_R}$$

Una segunda aplicación de la temperatura rotacional es como una métrica comparativa de la temperatura a la que se evalúa la función de partición. La Figura 14.10 presenta una comparación entre  $q_R$  para el  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  ( $\Theta_R = 15.24 \text{ K}$ ) determinada mediante suma discreta [Ecuación (14.29)] y usando la forma integrada de la función de partición [Ecuación (14.36)]. A bajas temperaturas, son evidentes las diferencias significativas entre los resultados de la suma y de la integración. A temperaturas elevadas, los resultados de la suma son mayores que los resultados integrados; sin embargo, ambos resultados predicen que  $q_R$  crece linealmente con la temperatura. A temperaturas elevadas, el error al usar el resultado integrado es tal que para la temperatura a la que  $T/\Theta_R \geq 10$ , es razonable el uso de la forma integrada

FIGURA 14.10

Comparación de  $q_R$  de  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  ( $\Theta_R = 15.24 \text{ cm}^{-1}$ ) determinada mediante suma y por integración. Pese a que el resultado de la suma se mantiene mayor que el resultado integrado a todas las temperaturas, la diferencia relativa decrece a temperaturas elevadas de forma que la forma integrada proporciona una medida suficientemente precisa de  $q_R$  para  $T/\Theta_R > 10$ .



de la función de partición rotacional. La forma integrada de la función de partición se refiere como el **límite a temperatura elevada** o **alta  $T$** , porque es aplicable cuando  $kT$  es significativamente mayor que el espaciado de energía rotacional. El ejemplo siguiente ilustra el uso de la temperatura rotacional para decidir qué forma funcional de la función de partición rotacional emplear.

#### PROBLEMA EJEMPLO 14.6

Evaluar las funciones de partición rotacional del  $\text{I}_2$  a  $T = 100 \text{ K}$ .

#### Solución

Como  $T = 100 \text{ K}$ , es importante saber cómo es  $kT$  con respecto al espaciado de los niveles de energía rotacional. Usando la Tabla 14.1,  $B(\text{I}_2) = 0.0374 \text{ cm}^{-1}$  correspondiendo a temperaturas rotacionales de

$$\Theta_R(\text{I}_2) = \frac{hcB}{k} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(0.0374 \text{ cm}^{-1})}{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}} = 0.054 \text{ K}$$

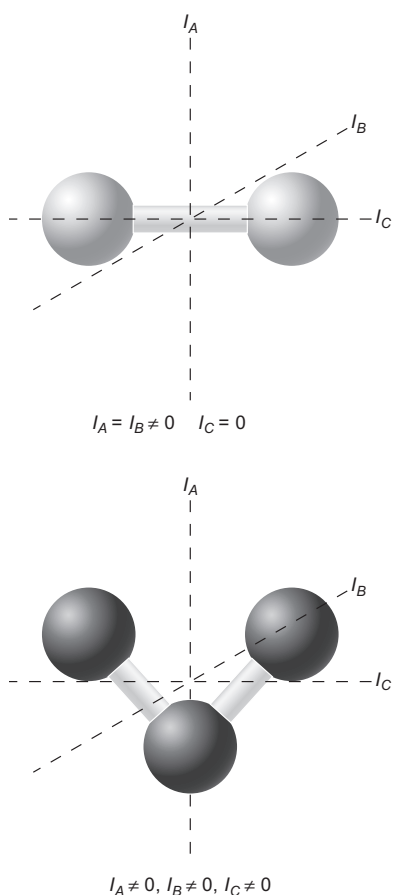
La comparación de estas temperaturas rotacionales a  $100 \text{ K}$  indica que la expresión a alta temperatura para la función de partición rotacional es válida para  $\text{I}_2$ :

$$q_R(\text{I}_2) = \frac{T}{\sigma \Theta_R} = \frac{100 \text{ K}}{(2)(0.054 \text{ K})} = 926$$

## 14.6 Función de partición rotacional: poliatómicas

En los sistemas diatómicos descritos en la Sección precedente, hay dos momentos de inercia no nulos como se ilustra en la Figura 14.11. Para moléculas **poliatómicas** (más de dos átomos) la situación puede llegar a ser más compleja.

Si el sistema poliatómico es lineal, sólo hay, de nuevo, dos momentos de inercia que no se anulan, de forma que una molécula poliatómica lineal se puede tratar usando el mismo



**FIGURA 14.11**

Momentos de inercia de moléculas diatómicas y poliatómicas. Nótese que en el caso de la diatómica,  $I_C = 0$  en el límite en que se consideran las masas atómicas como puntuales que residen en el eje que conecta los dos centros atómicos. Cada momento de inercia tiene una constante rotacional correspondiente.

formalismo de las moléculas diatómicas. Sin embargo, si la molécula poliatómica no es lineal, entonces hay tres momentos de inercia no nulos. Por tanto, la función de partición que describe los niveles de energía rotacionales debe tener en cuenta la rotación en torno a los tres ejes. La deducción de esta función de partición no es trivial; por tanto, aquí establecemos el resultado sin deducción:

$$q_R = \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{1}{\beta hc B_A} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{\beta hc B_B} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{\beta hc B_C} \right)^{1/2} \quad (14.37)$$

El subíndice de  $B$  en la Ecuación (14.37) indica el correspondiente momento de inercia como se ilustra en la Figura 14.11 y  $\sigma$  es el número de simetría discutido anteriormente. Además, se hace la suposición de que la poliatómica es “rígida” durante el movimiento rotacional. El desarrollo de la función de partición rotacional para sistemas diatómicos proporciona alguna intuición sobre el origen de esta función de partición. Se puede entender que cada momento de inercia contribuye con  $(\beta hc B)^{-1/2}$  a la función de partición total. En el caso de diatómicas o poliatómicas lineales, los dos momentos de inercia que no se anulan son equivalentes, de forma que el producto de la contribución de cada momento acaba en la expresión para la diatómica deducida anteriormente. Para los sistemas poliatómicos no lineales, la función de partición es el producto de la contribución de cada uno de los momentos de inercia, que puede o no ser equivalente, como se indica por los subíndices de las correspondientes constantes rotacionales en la función de partición presentada anteriormente.

#### PROBLEMA EJEMPLO 14.7

Evalúe las funciones de partición rotacional de las siguientes especies a 298 K. Puede suponer que es válida la expresión para alta temperatura.

- OCS ( $B = 1.48 \text{ cm}^{-1}$ )
- ONCl ( $B_A = 2.84 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_B = 0.191 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_C = 0.179 \text{ cm}^{-1}$ )
- CH<sub>2</sub>O ( $B_A = 9.40 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_B = 1.29 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_C = 1.13 \text{ cm}^{-1}$ )

#### Solución

- OCS es una molécula lineal como indica una única constante rotacional. Además, la molécula es asimétrica, de forma que  $\sigma = 1$ . Usando la constante rotacional, la función de partición rotacional es

$$q_R = \frac{1}{\sigma \beta hc B} = \frac{kT}{hcB} = \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(1.48 \text{ cm}^{-1})} = 140$$

- ONCl es una poliatómica no lineal. Es asimétrica, de forma que  $\sigma = 1$ , y la función de partición es:

$$\begin{aligned} q_R &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{1}{\beta hc B_A} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{\beta hc B_B} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{\beta hc B_C} \right)^{1/2} \\ &= \sqrt{\pi} \left( \frac{kT}{hc} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{B_A} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{B_B} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{B_C} \right)^{1/2} \\ &= \sqrt{\pi} \left( \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{2.84 \text{ cm}^{-1}} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{0.191 \text{ cm}^{-1}} \right)^{1/2} \\ &\quad \times \left( \frac{1}{0.179 \text{ cm}^{-1}} \right)^{1/2} \\ &= 16940 \end{aligned}$$

c.  $\text{CH}_2\text{O}$  es una poliatómica no lineal. Sin embargo, la simetría de ésta es tal que  $\sigma = 2$ . Con este valor del número de simetría, la función de partición rotacional es:

$$\begin{aligned} q_R &= \frac{\sqrt{\pi}}{\sigma} \left( \frac{1}{\beta hc B_A} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{\beta hc B_B} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{\beta hc B_C} \right)^{1/2} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{kT}{hc} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{B_A} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{B_B} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{B_C} \right)^{1/2} \\ &= \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left( \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})}{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})} \right)^{3/2} \left( \frac{1}{9.40 \text{ cm}^{-1}} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{1.29 \text{ cm}^{-1}} \right)^{1/2} \\ &\quad \times \left( \frac{1}{1.13 \text{ cm}^{-1}} \right)^{1/2} \\ &= 711 \end{aligned}$$

Nótese que los valores de las tres funciones de partición indican que a temperatura ambiente hay poblados un número sustancial de estados rotacionales.

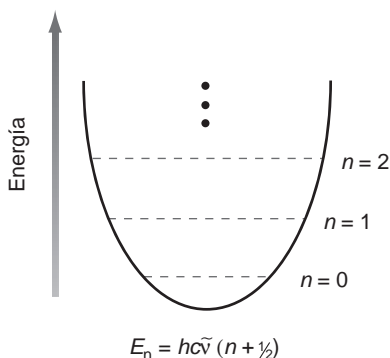


FIGURA 14.12 El modelo oscilador armónico. Cada grado de libertad de vibración se caracteriza mediante un potencial cuadrático. Los niveles de energía que le corresponden a este potencial están distribuidos de manera uniforme.

## 14.7 Función de partición vibracional

El modelo mecanocuántico para los grados de libertad vibracionales es el oscilador armónico. En este modelo, cada grado de libertad vibracional está caracterizado por un potencial cuadrático como se ilustra en la Figura 14.12. Los niveles de energía del oscilador armónico son los siguientes:

$$E_n = hc\tilde{\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (14.38)$$

Esta ecuación muestra que la energía de un nivel dado,  $E_n$ , es dependiente del número cuántico  $n$ , que puede tomar valores enteros partiendo de cero ( $n = 0, 1, 2, \dots$ ). La frecuencia del oscilador, o frecuencia vibracional, está dada por  $\tilde{\nu}$  en unidades  $\text{cm}^{-1}$ . Nótese que la energía del nivel  $n = 0$  no es cero, sino  $hc\tilde{\nu}/2$ . Esta energía residual se conoce como energía en el punto cero y se discutió con detalle en el desarrollo mecanocuántico del oscilador armónico. La expresión de  $E_n$  proporcionada en la Ecuación 14.38 se puede usar para construir la función de partición vibracional como sigue:

$$\begin{aligned} q_V &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n} \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta hc\tilde{\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right)} \\ &= e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2} \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta hc\tilde{\nu} n} \end{aligned} \quad (14.39)$$

La suma se puede reescribir usando la identidad de las series:

$$\frac{1}{1 - e^{-\alpha x}} = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-n\alpha x} \quad (14.40)$$

con esta sustitución, llegamos a la siguiente expresión para la **función de partición vibracional**:

$$q_V = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2}}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \quad (\text{con la energía del punto cero}) \quad (14.41)$$



Siendo esta expresión correcta como está escrita, al mismo tiempo es ventajosa para redefinir los niveles de energía vibracionales, de forma que  $E_0 = 0$ . En otras palabras, disminuimos la energía de todos los niveles en una cantidad igual a la energía del punto cero. ¿Por qué es ventajoso hacer esto? Consideremos el cálculo de la probabilidad de ocupación de un nivel de energía dado,  $p_n$ , como sigue:

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{q_V} = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}\left(n+\frac{1}{2}\right)}}{\frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2}}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}} = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2} e^{-\beta hc\tilde{\nu}n}}{\frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2}}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}} = e^{-\beta hc\tilde{\nu}n} (1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}) \quad (14.42)$$

Nótese que en la Ecuación (14.42) se cancelan las contribuciones de la energía en el punto cero en el nivel de energía y en la función de partición. Por tanto, la energía relevante para determinar  $p_n$  no es la energía absoluta de un nivel dado, sino la energía *relativa* del nivel. Dado esto, simplemente podemos eliminar la energía del punto cero, acabando en la siguiente expresión para la función de partición vibracional:

$$q_V = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \quad (\text{sin la energía del punto cero}) \quad (14.43)$$

Es importante la consistencia incluyendo o no la energía del punto cero. Por ejemplo, ¿qué ocurre si efectuamos el cálculo de la probabilidad presentado anteriormente, incluyendo la energía del punto cero del estado vibracional de interés, pero no incluyendo la energía del punto cero en la expresión para la función de partición vibracional? Procediendo como antes, llegamos al siguiente resultado *incorrecto*:

$$p_n = \frac{e^{-\beta E_n}}{q_V} = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}\left(n+\frac{1}{2}\right)}}{\frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}} = \frac{e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2} e^{-\beta hc\tilde{\nu}n}}{\frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}} = e^{-\beta hc\tilde{\nu}/2} e^{-\beta hc\tilde{\nu}n} (1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})$$

Nótese que los términos de la energía del punto cero no se cancelan como en el caso previo, reflejando el hecho de que la energía del estado  $n$  está definida de forma diferente con relación a la función de partición. En resumen, una vez que se ha tomado una decisión de incluir o ignorar la energía del punto cero, la aproximación tomada debe aplicarse consistentemente.

#### PROBLEMA EJEMPLO 14.8

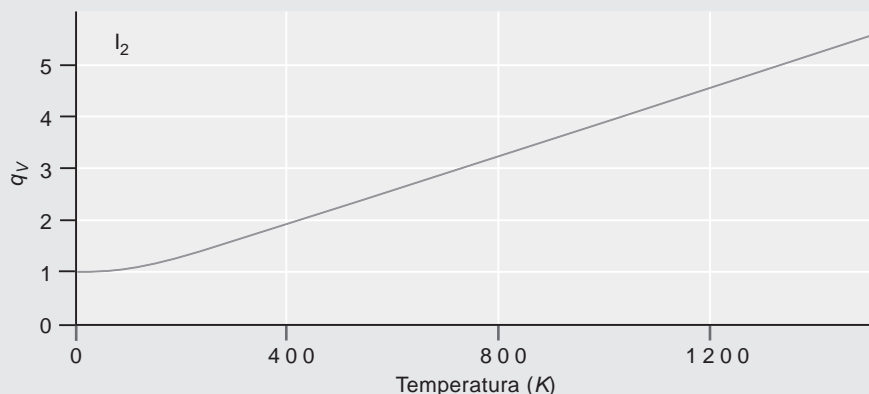
¿A qué temperatura será mayor la función de partición vibracional del  $I_2$  ( $\tilde{\nu} = 208 \text{ cm}^{-1}$ ): 298 o 1000 K?

#### Solución

Debido a que la función de partición es una medida del número de estados que son accesibles para una cantidad de energía disponible ( $kT$ ), esperamos que la función de partición sea mayor a  $T = 1000 \text{ K}$  con relación a  $T = 298 \text{ K}$ . Podemos confirmar lo esperado evaluando numéricamente la función de partición vibracional a estas dos temperaturas:

$$\begin{aligned} (q_V)_{298\text{K}} &= \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} = \frac{1}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}/kT}} \\ &= \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(208 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})}\right]} = 1.58 \\ (q_V)_{1000\text{K}} &= \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} \\ &= \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(208 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(1000 \text{ K})}\right]} = 3.86 \end{aligned}$$

Consistente con lo esperado, la función de partición aumenta con la temperatura, indicando que a temperaturas elevadas son accesibles más estados. Se muestra la variación de  $q_V$  con la temperatura del  $I_2$ :



#### 14.7.1 Más allá de las diatómicas: $q_V$ multidimensional

La expresión de la función de partición vibracional deducida en la subsección precedente es para un único grado de libertad y es suficiente para moléculas diatómicas. Sin embargo, las moléculas triatómicas y mayores (colectivamente referidas como poliatómicas) requieren una forma diferente de función de partición que tenga en cuenta todos los grados de libertad vibracional. Para definir la función de partición vibracional de poliatómicas, primero necesitamos saber cuántos grados de libertad vibracional hay. Una molécula poliatómica consta de  $N$  átomos con un total de  $3N$  grados de libertad, correspondientes a tres grados de libertad cartesianos de cada átomo. Los átomos están conectados por enlaces químicos; por tanto, los átomos no son libres para moverse independientemente unos de otros. En primer lugar, la molécula entera se puede trasladar a través del espacio; por tanto, tres de los  $3N$  grados de libertad totales corresponden al movimiento traslacional de la molécula entera. A continuación, existe un grado de libertad rotacional para cada momento de inercia no nulo. Como se discutió en la sección del movimiento rotacional, las poliatómicas lineales tienen dos grados de libertad rotacional porque hay dos momentos de inercia no nulos, y las moléculas poliatómicas no lineales tienen tres grados de libertad rotacional. Los grados de libertad restantes son vibracionales, de forma que el número de grados de libertad vibracional son

$$\text{Poliatómicas lineales} \quad 3N - 5 \quad (14.44)$$

$$\text{Poliatómicas no lineales} \quad 3N - 6 \quad (14.45)$$

Nótese que una molécula diatómica se puede interpretar como una poliatómica lineal con  $N = 2$ , y las expresiones precedentes disponen que sólo hay un grado de libertad vibracional [ $3(2) - 5 = 1$ ], como se estableció anteriormente.

El paso final para deducir la función de partición de un sistema poliatómico es reconocer que en la aproximación armónica los grados de libertad vibracionales son separables y cada vibración se puede tratar como un grado de libertad energético separado. En la Sección 14.3, se mostraron varias formas de energía molecular separables, de forma que la función de partición molecular total es simplemente la suma de las funciones de partición de cada grado de libertad energético. Una lógica similar se aplica a los grados de libertad vibracionales donde la función de partición vibracional total es simplemente el producto de las funciones de partición vibracional para cada grado de libertad vibracional:

$$(q_V)_{Total} = \sum_{i=1}^{3N-5 \text{ o } 3N-6} (q_V)_i \quad (14.46)$$

En la Ecuación (14.46), la función de partición vibracional total es igual al producto de las funciones de partición vibracional de cada modo vibracional (denotada mediante el subíndice  $i$ ). Habrán  $3N - 5$  o  $3N - 6$  funciones de partición de modos específicos dependiendo de la geometría de la molécula.

#### PROBLEMA EJEMPLO 14.9

La triatómica dióxido de cloro (OCIO) tiene tres modos vibracionales de frecuencias: 450, 945 y  $1100 \text{ cm}^{-1}$ . ¿Cuál es el valor de la función de partición vibracional para  $T = 298 \text{ K}$ ?

#### Solución

La función de partición vibracional total es simplemente el producto de las funciones de partición de cada grado de libertad vibracional. Haciendo la energía del punto cero igual a cero, obtenemos que

$$q_{450} = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc(450 \text{ cm}^{-1})}} = \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(450 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ Js})(298 \text{ K})}\right]}$$

$$= 1.12$$

$$q_{945} = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc(945 \text{ cm}^{-1})}} = \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(945 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ Js})(298 \text{ K})}\right]}$$

$$= 1.01$$

$$q_{1100} = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc(1100 \text{ cm}^{-1})}}$$

$$= \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(1100 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ Js})(298 \text{ K})}\right]} = 1.00$$

$$(q_V)_{\text{Total}} = \prod_{i=1}^{3N-6} (q_V)_i = (q_{450})(q_{945})(q_{1100}) = (1.12)(1.01)(1.00) = 1.13$$

Nótese que la función de partición vibracional total es muy próxima a la unidad. Esto es consistente con el hecho de que el espaciado de energía vibracional de todos los modos es significativamente mayor que  $kT$ , de forma que hay poblados muy pocos estados además del  $n = 0$ .

#### 14.7.2 Aproximación de $q_V$ para alta temperatura

Similar al desarrollo de la rotación, la **temperatura vibracional** ( $\Theta_V$ ) se define como la frecuencia de un grado de libertad vibracional dada dividida por  $k$ :

$$\Theta_V = \frac{hc\tilde{\nu}}{k} \quad (14.47)$$

El análisis de unidades de la Ecuación (14.47) exige que  $\Theta_V$  tenga unidades de temperatura (K). Podemos incorporar este término en nuestra expresión para la función de partición vibracional como sigue:

$$q_V = \frac{1}{1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}} = \frac{1}{1 - e^{-hc\tilde{\nu}/kT}} = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_V/T}} \quad (14.48)$$

La utilidad de esta forma de la función de partición es que la relación entre la energía y la temperatura se hace transparente. Específicamente, cuando  $T$  se hace grande con relación

a  $\Theta_V$ , el exponente se hace pequeño y el término exponencial se aproxima a uno. El denominador de la Ecuación (14.48) disminuirá, de forma que la función de partición vibracional aumentará. Si la temperatura llega a ser suficientemente grande con relación a  $\Theta_V$ ,  $q_V$  se puede reducir a una forma más simple. El Suplemento de Matemáticas (Apéndice A) proporciona el siguiente desarrollo en serie para  $\exp(-x)$ :

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2} - \dots$$

Para la función de partición vibracional de la Ecuación (14.48),  $x = -\Theta_V/T$ . Cuando  $T \gg \Theta_V$ ,  $x$  llega a ser suficientemente pequeña para que sólo los dos primeros términos se puedan incluir en la expresión en serie de  $\exp(-x)$ , ya que los términos de orden elevado son despreciables. Sustituyendo en la expresión de la función de partición vibracional:

$$q_V = \frac{1}{1 - e^{-\Theta_V/T}} = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{\Theta_V}{T}\right)} = \frac{T}{\Theta_V} \quad (14.49)$$

Este resultado es el límite de temperatura elevada (o alta  $T$ ) para la función de partición vibracional.

$$q_V = \frac{T}{\Theta_V} \quad (\text{límite de alta } T) \quad (14.50)$$

¿Cuándo es apropiada la Ecuación (14.50) para evaluar  $q_V$  en contraposición a la expresión exacta? La respuesta a esta cuestión depende de la frecuencia vibracional de interés y de la temperatura. La Figura 14.13 proporciona una comparación para  $I_2$  ( $\Theta_V = 299$  K) de la expresión exacta sin energía del punto cero [Ecuación (14.48)] y la expresión de  $q_V$  a alta  $T$  [Ecuación (14.50)]. Similar al caso de las rotación, los dos resultados son significativamente diferentes a bajas temperaturas, pero predicen la misma dependencia lineal con  $T$  a temperaturas elevadas. Cuando  $T \geq 10 \Theta_V$ , la diferencia de la fracción a alta  $T$  y el resultado exacto es suficientemente pequeña para que se pueda usar el resultado de alta  $T$  para  $q_V$ . Para la mayoría de moléculas, esta temperatura será extremadamente alta, como muestra el Problema Ejemplo 14.10.

#### PROBLEMA EJEMPLO 14.10

¿A qué temperatura es apropiado el límite de alta  $T$  para  $q_V$  en  $F_2$  ( $\tilde{\nu} = 917$   $\text{cm}^{-1}$ )?

#### Solución

El límite de alta  $T$  es aplicable cuando  $T = 10 \Theta_V$ . La temperatura vibracional de  $F_2$  es

$$\Theta_V = \frac{hc\tilde{\nu}}{k} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(917 \text{ cm}^{-1})}{1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}} = 1319 \text{ K}$$

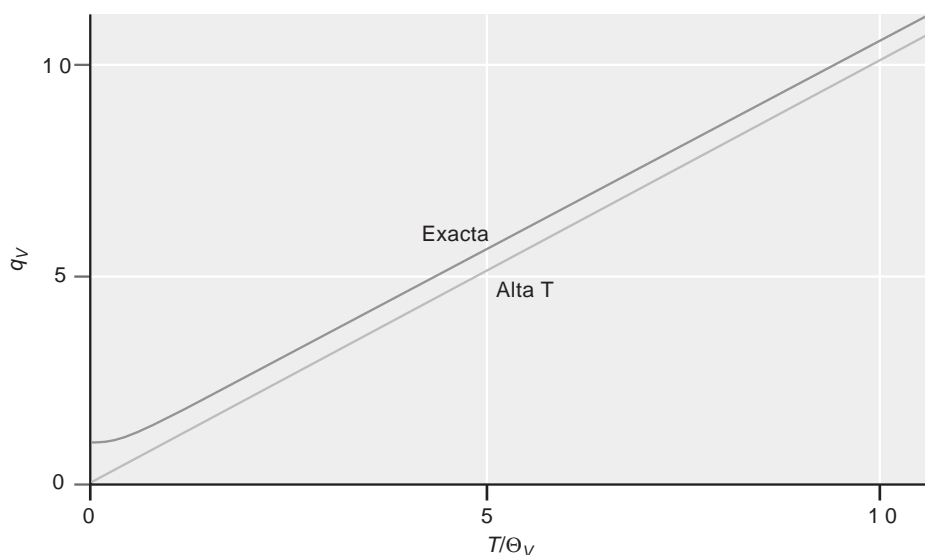
Por tanto, el límite de alta  $T$  es aplicable cuando  $T = \sim 13000$  K. Para asegurar esto, comparamos el valor de  $q_V$  determinado por ambas, la expresión completa de la función de partición y la aproximación a alta  $T$ :

$$\begin{aligned} q_V &= \frac{1}{1 - e^{-\Theta_V/T}} = \frac{1}{1 - e^{-1319\text{K}/13,000 \text{ K}}} = 10.4 \\ &= \frac{T}{\Theta_V} = \frac{13000 \text{ K}}{1319 \text{ K}} = 9.9 \end{aligned}$$

La comparación de los dos métodos de evaluación de la función de partición demuestra que la expresión límite a alta  $T$  proporciona una estimación legítima de la función de partición a esta temperatura. Sin embargo, la temperatura a la que esto es cierto es sumamente elevada.

FIGURA 14.13

La comparación entre los resultados de la exacta [Ecuación (14.48)] y alta  $T$  [Ecuación (14.50)] para  $q_V$ . Los parámetros empleados en el cálculo corresponden a  $I_2$  ( $\Theta_V = 299$  K). La diferencia de la fracción para los dos resultados es pequeña para las temperaturas en que  $T/\Theta_V \geq 10$ .



### 14.7.3 Degeneración y $q_V$

La función de partición vibracional para una molécula poliatómica es el producto de las funciones de partición para cada grado de libertad vibracional. ¿Qué ocurre si dos o más de estos grados de libertad vibracional tienen la misma frecuencia, de forma que los niveles de energía son degenerados? Es importante tener en mente que siempre hay  $3N - 5$  o  $3N - 6$  grados de libertad vibracional, dependiendo de la geometría. En el caso de degeneración, dos o más de estos grados de libertad tendrán el mismo espaciado de energía vibracional, o la misma temperatura vibracional. La función de partición total sigue siendo el producto de las funciones de partición de cada grado de libertad vibracional; sin embargo, los modos vibracionales degenerados tienen funciones de partición idénticas. Hay dos formas de incorporar los efectos de la degeneración vibracional en la expresión de la función de partición vibracional. En primer lugar, se puede usar simplemente la forma existente de la función de partición sin perder de vista ningún grado de libertad, independientemente de la frecuencia. Un segundo método es reescribir la función de partición total como producto de las funciones de partición correspondientes a una frecuencia vibracional dada e incluir la degeneración en una frecuencia dada, resultando que la correspondiente función de partición se eleva a la potencia de la degeneración:

$$(q_V)_{Total} = \sum_{i=1}^{n'} (q_V)_i^{g_i} \quad (14.51)$$

donde  $n'$  es el número total de frecuencias vibracionales diferentes, indexadas con  $i$ . Es importante hacer notar que  $n'$  no es el número de grados de libertad vibracional! El dióxido de carbono sirve como un ejemplo clásico de la degeneración vibracional, como ilustra el Problema Ejemplo 14.11.

#### PROBLEMA EJEMPLO 14.11

El  $CO_2$  tiene los grados de libertad siguientes: 1388, 667.4 (doblemente degenerado) y  $2349\text{ cm}^{-1}$ . ¿Cuál es la función de partición vibracional total de esta molécula a 1000 K?

#### Solución

La evaluación de la función de partición se puede llevar a cabo calculando las funciones de partición vibracional individual para cada frecuencia diferente y

entonces tomar el producto de esas funciones de partición elevadas a la potencia de la degeneración de cada frecuencia:

$$(q_V)_{1388} = \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(1388 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(1000 \text{ K})}\right]} = 1.16$$

$$(q_V)_{667.4} = \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(667.4 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(1000 \text{ K})}\right]} = 1.62$$

$$(q_V)_{2349} = \frac{1}{1 - \exp\left[-\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(2349 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(1000 \text{ K})}\right]} = 1.04$$

$$(q_V)_{Total} = \prod_{i=1}^{n'} (q_V)_i^{g_i} = (q_V)_{1388} (q_V)_{667.4}^2 (1.04)_{2349} \\ = (1.16)(1.62)^2(1.04) = 3.17$$

## 14.8 El teorema de equipartición

En las secciones previas en lo relativo a las rotaciones y vibraciones, se observó la equivalencia de la alta  $T$  y las expresiones exactas de  $q_R$  y  $q_V$ , respectivamente, cuando la temperatura fue suficientemente elevada para que la energía térmica disponible en el sistema fuera significativamente mayor que el espaciado de los niveles de energía. A estas temperaturas elevadas, la naturaleza cuántica de los niveles de energía llega a no tener importancia y es totalmente necesaria una descripción clásica de la energética.

La definición de función de partición implica la suma para los niveles de energía cuantizados, y se podría suponer que hay una expresión clásica correspondiente a la función de partición en la que se emplee la descripción clásica de la energética del sistema. Desde luego que hay una expresión tal; sin embargo, su deducción va más allá de las pretensiones de este texto, de forma que aquí, simplemente establecemos el resultado. La expresión de la función de partición tridimensional de una molécula que consta de  $N$  átomos es

$$q_{clásica} = \frac{1}{h^{3N}} \int \dots \int e^{-\beta H} dp^{3N} dx^{3N} \quad (14.52)$$

En la expresión de la función de partición, los términos  $p$  y  $x$  representan el momento y las coordenadas de posición de cada partícula, respectivamente, con tres dimensiones cartesianas disponibles para cada término. La integral se multiplica por  $h^{-3N}$ , que tiene unidades de (momento  $\times$  distancia) $^{-3N}$  de forma que la función de partición es adimensional.

¿Qué representa el término  $e^{-\beta H}$  de  $q_{clásica}$ ?  $H$  representa el Hamiltoniano clásico y, como el Hamiltoniano cuántico es la suma de las energías cinética y potencial. Por tanto,  $e^{-\beta H}$  es equivalente a  $e^{-\beta \epsilon}$  en nuestra expresión cuántica de la función de partición molecular. Consideremos el Hamiltoniano del oscilador armónico unidimensional con masa reducida  $\mu$  y constante de fuerza  $k$ :

$$H = \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} kx^2 \quad (14.53)$$

Usando este Hamiltoniano, la correspondiente función de partición clásica del oscilador armónico unidimensional es

$$q_{clásica} = \frac{1}{h} \int dp \int dx e^{-\beta \left( \frac{p^2}{2\mu} + \frac{1}{2} kx^2 \right)} = \frac{T}{\Theta_V} \quad (14.54)$$



14.1 Variación de  $q$  con la temperatura

Este resultado está de acuerdo con la aproximación a alta  $T$  de  $q_V$  deducida usando la función de partición cuántica de la Ecuación (14.50). Este ejemplo ilustra la aplicabilidad de la Mecánica Estadística Clásica a los sistemas moleculares cuando la temperatura es suficientemente alta, de forma que la suma sobre los estados cuánticos se puede reemplazar por la integración. En estas condiciones de temperatura, el conocimiento de los detalles cuánticos del sistema no es necesario porque, cuando evaluamos la Ecuación (14.54), no hay implicado nada relacionado con la cuantización de los niveles de energía del oscilador armónico.

La aplicabilidad de la Mecánica Estadística Clásica a sistemas moleculares a alta temperatura encuentra aplicación en un interesante teorema conocido como el **teorema de equipartición**. Este teorema establece que cualquier término del Hamiltoniano clásico que es cuadrático con respecto al momento o la posición (es decir,  $p^2$  o  $x^2$ ) contribuirá con  $kT/2$  a la energía media. Por ejemplo, el Hamiltoniano del oscilador armónico unidimensional [Ecuación (14.53)] tiene ambos términos  $p^2$  y  $x^2$ , de forma que la energía media del oscilador por equipartición será  $kT$  (o  $NkT$  para una colección de  $N$  osciladores armónicos). En el siguiente Capítulo, el resultado de la equipartición se comparará directamente con la energía media determinada usando la Mecánica Estadística Cuántica. En este momento, es importante reconocer que el concepto de equipartición es una consecuencia de la Mecánica Clásica porque, para un grado de libertad energético dado, el cambio de energía asociada con el paso de un nivel de energía a otro es significativamente menor que  $kT$ . Como discutimos anteriormente, esto es cierto para los grados de libertad traslacional y rotacional, pero no es el caso para los grados de libertad vibracional a temperaturas relativamente elevadas.

## 14.9 Función de partición electrónica

Los niveles de energía electrónicos corresponden a las diferentes disposiciones de los electrones en un átomo o molécula. El átomo de hidrógeno proporciona un ejemplo excelente de un sistema atómico en el que las energías orbitales están dadas por [véase la Ecuación (20.11)]:

$$E_n = \frac{-m_e e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = 109737 \text{ cm}^{-1} \frac{1}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3, \dots) \quad (14.55)$$

Esta expresión muestra que en el átomo de hidrógeno la energía de un orbital dado es dependiente del número cuántico  $n$ . Además, cada orbital tiene una degeneración  $2n^2$ . Usando la Ecuación (14.55), se pueden determinar los niveles de energía del electrón del átomo de hidrógeno como se ilustra en la Figura 14.14.

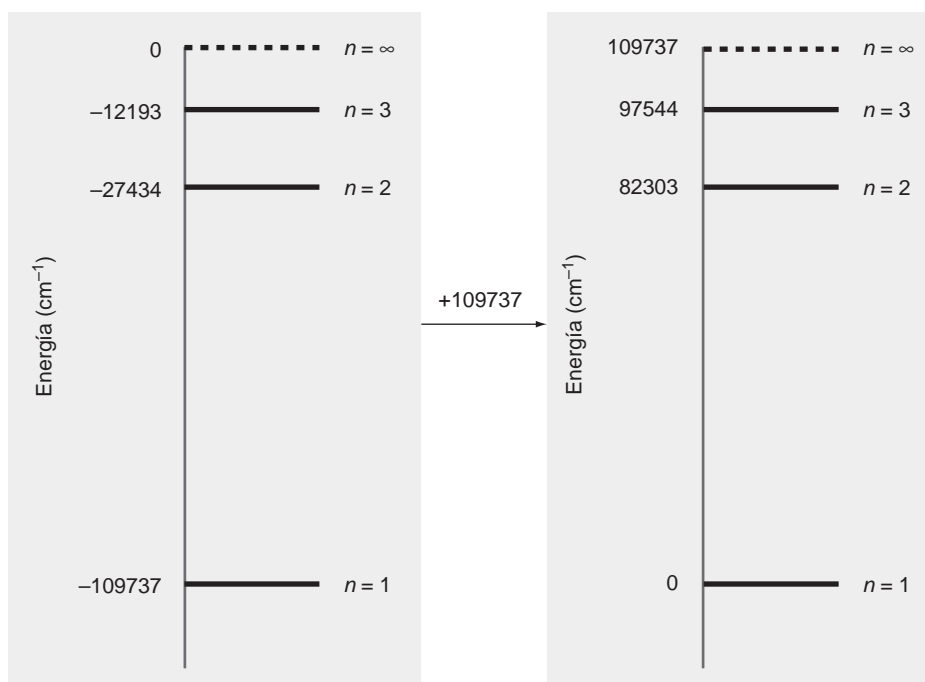
Desde la perspectiva de la Mecánica Estadística, los niveles de energía del átomo de hidrógeno representan los niveles de energía de los grados de libertad energéticos electrónicos, con la correspondiente función de partición, deducida sumando para los niveles de energía. Sin embargo, en lugar de usar las energías absolutas como se hace en la determinación de las solución mecanocuánticas del problema del átomo de hidrógeno, ajustaremos los niveles de energía de forma que la energía asociada al orbital  $n = 1$  sea cero, similar al ajuste de la energía del estado fundamental del oscilador armónico a cero, por eliminación de la energía del punto cero. Con esta redefinición de las energías orbitales, la función de partición electrónica del átomo de hidrógeno es

$$\begin{aligned} q_E &= \sum_{n=1}^{\infty} g_n e^{-\beta h c E_n} = 2e^{-\beta h c E_1} + 8e^{-\beta h c E_2} + 18e^{-\beta h c E_3} + \dots \\ &= 2e^{-\beta h c (0 \text{ cm}^{-1})} + 8e^{-\beta h c (82,303 \text{ cm}^{-1})} + 18e^{-\beta h c (97,544 \text{ cm}^{-1})} + \dots \\ &= 2 + 8e^{-\beta h c (82,303 \text{ cm}^{-1})} + 18e^{-\beta h c (97,544 \text{ cm}^{-1})} + \dots \end{aligned} \quad (14.56)$$

La magnitud de los términos de la función de partición correspondiente a  $n \geq 2$  dependerá de la temperatura a la que se evalúa la función de partición. Sin embargo, nótese que estas

FIGURA 14.14

Energías orbitales del átomo de hidrógeno. (a) Las energías orbitales obtenidas en la resolución de la ecuación de Schrödinger para el átomo de hidrógeno. (b) Los niveles de energía desplazados  $109737 \text{ cm}^{-1}$ , de forma que la energía orbital más baja es 0.



energías son muy grandes. Consideremos la definición de “temperatura electrónica” o  $\Theta_E$ , exactamente de la misma forma que se definieron las temperaturas rotacional y vibracional:

$$\Theta_E = \frac{hcE_n}{k} = \frac{E_n}{0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}} \quad (14.57)$$

Con la definición de  $E_1 = 0$ , la energía del orbital  $n = 2$ ,  $E_2$ , es  $82303 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $\Theta_E = 118421 \text{ K}$ ! Ésta es una temperatura extremadamente elevada y este simple cálculo ilustra la principal diferencia entre los niveles de energía electrónicos y los demás grados de libertad discutidos hasta aquí. Los grados de libertad electrónicos se caracterizan, generalmente, por espaciados de los niveles que son muy grandes con relación a  $kT$ . Por tanto, sólo el estado electrónico fundamental está poblado en una extensión significativa (pese a que se conocen excepciones, como las presentadas en los Problemas del final de este Capítulo). Aplicando esta descripción conceptual al átomo de hidrógeno, los términos de la función de partición correspondientes a  $n \geq 2$  serán muy pequeños a  $298 \text{ K}$ . Por ejemplo, el término del estado  $n = 2$  es como sigue:

$$e^{-\beta hcE_2} = \exp \left[ \frac{-(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(82,303 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] = e^{-397.3} \approx 0$$

Los términos correspondientes a orbitales de energía elevados serán también extremadamente pequeños, de forma que la función de partición electrónica del átomo de hidrógeno es  $\sim 2$  a  $298 \text{ K}$ . En general, se debe considerar la contribución de cada estado a la función de partición, resultando la siguiente expresión para la **función de partición electrónica**:

$$q_E = \sum_n g_n e^{-\beta hcE_n} \quad (14.58)$$

En la expresión de la función de partición electrónica, el término exponencial de cada nivel de energía se multiplica por la degeneración del nivel,  $g_n$ . Si el espaciado de los niveles de energía es muy grande comparado con  $kT$ , entonces  $q_E \sim g_0$ , la degeneración del estado fundamental. Sin embargo, ciertos átomos y moléculas pueden tener estados electrónicos excitados que son energéticamente accesibles con relación a  $kT$ , y la contribución de estos estados se incluye en la evaluación de la función de partición. El siguiente problema proporciona un ejemplo de un sistema de este tipo.



**PROBLEMA EJEMPLO 14.12**

Los nueve niveles de energía más bajos del vanadio (V) gaseoso tienen las siguientes energías y degeneraciones:

Nivel( $n$ )	Energía( $\text{cm}^{-1}$ )	Degeneración
0	0	4
1	137.38	6
2	323.46	8
3	552.96	10
4	2112.28	2
5	2153.21	4
6	2220.11	6
7	2311.36	8
8	2424.78	10

¿Cuál es el valor de la función de partición electrónica para el V a 298 K?

**Solución**

Debido a la presencia en el V de electrones desapareados, los estados electrónicos excitados son accesibles con relación a  $kT$ . Por tanto, la función de partición no es simplemente igual a la degeneración del estado fundamental y en su lugar debe determinarse escribiendo explícitamente la suma, poniendo cuidadosa atención en la energía y la degeneración de cada nivel:

$$\begin{aligned}
 q_E &= \sum_n g_n e^{-\beta h c E_n} = g_0 e^{-\beta h c E_0} + g_1 e^{-\beta h c E_1} + g_2 e^{-\beta h c E_2} + g_3 e^{-\beta h c E_3} + g_4 e^{-\beta h c E_4} + \dots \\
 &= 4 \exp \left[ \frac{-0 \text{ cm}^{-1}}{(0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] + 6 \exp \left[ \frac{-137.38 \text{ cm}^{-1}}{(0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] \\
 &\quad + 8 \exp \left[ \frac{-323.46 \text{ cm}^{-1}}{(0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] + 10 \exp \left[ \frac{-552.96 \text{ cm}^{-1}}{(0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] \\
 &\quad + 2 \exp \left[ \frac{-2112.28 \text{ cm}^{-1}}{(0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] + \dots
 \end{aligned}$$

Nótese en la expresión precedente que la energía del estado  $n = 4$  ( $2112.28 \text{ cm}^{-1}$ ) es grande con respecto a  $kT$  ( $208 \text{ cm}^{-1}$ ). El término exponencial de este estado es aproximadamente  $e^{-10}$ , o  $4.5 \times 10^{-5}$ . Por tanto, la contribución del estado  $n = 4$  y estados de energía más altos a la función de partición es extremadamente modesta y esos términos se pueden despreciar cuando se evalúa la función de partición. Centrándonos en los estados de energía más bajos que aportan la contribución dominante a la función de partición resulta que:

$$\begin{aligned}
 q_E &\approx 4 \exp \left[ \frac{-0 \text{ cm}^{-1}}{(0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] + 6 \exp \left[ \frac{-137.38 \text{ cm}^{-1}}{(0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] \\
 &\quad + 8 \exp \left[ \frac{-323.46 \text{ cm}^{-1}}{(0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] + 10 \exp \left[ \frac{-552.96 \text{ cm}^{-1}}{(0.695 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] \\
 &\approx 4 + 6(0.515) + 8(0.211) + 10(0.070) \\
 &\approx 9.49
 \end{aligned}$$

En resumen, si la energía de un estado electrónico excitado es suficientemente mayor que  $kT$ , la contribución del estado a la función de partición electrónica será mínima y el estado se podrá despreciar en la evaluación numérica de la función de partición.

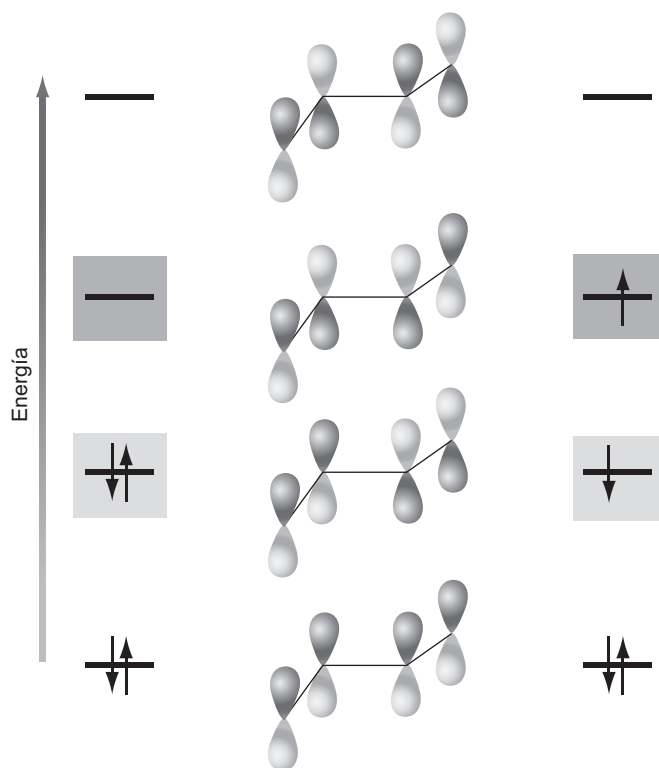
Pese a que la discusión previa se centra en sistemas atómicos, a las moléculas se aplica una lógica similar. Los niveles de energía electrónicos moleculares se analizan en la discusión de la teoría de orbitales moleculares (OM). En la teoría OM, se usan las combinaciones lineales de orbitales atómicos para construir una nueva serie de orbitales electrónicos conocidos como orbitales moleculares. Los orbitales moleculares difieren en energía y la configuración electrónica de la molécula se determina situando los electrones, con el espín apareado, en los orbitales, partiendo del orbital de energía más baja. El orbital molecular ocupado de energía más elevada se rotuló como HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital). En la Figura 14.15 se presenta el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares del butadieno.

La Figura 14.15 presenta ambos estados del butadieno, el de energía electrónica más bajo y el más alto, con la diferencia de energías correspondiente a la promoción de un electrón del HOMO al orbital molecular más bajo desocupado (LUMO, Lowest Unoccupied Molecular Orbital). La separación de energía entre estos dos estados corresponde a la cantidad de energía invertida en excitar un electrón. La longitud de onda de la transición electrónica de energía más baja del butadieno es  $\sim 220$  nm, mostrando que la separación entre HOMO y LUMO es  $\sim 45000$   $\text{cm}^{-1}$ , significativamente mayor que  $kT$  a 298 K. Por tanto, a la función de partición electrónica solamente contribuye el estado de energía electrónica más baja, y  $q_E = 1$  para el butadieno, ya que la degeneración del nivel de energía más bajo es uno. Típicamente, el primer nivel excitado electrónico de las moléculas estará entre  $5000$  y  $50000$   $\text{cm}^{-1}$  más alto en energía que el nivel más bajo, de forma que a temperatura ambiente solamente se considera este nivel más bajo en la evaluación de la función de partición:

$$q_E = \sum_{n=0} g_n e^{-\beta E_n} \approx g_0 \quad (14.59)$$

FIGURA 14.15

Descripción de los orbitales moleculares del butadieno. El orbital molecular más alto ocupado (HOMO) está indicado por el rectángulo gris claro, y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) está indicado por el rectángulo gris oscuro. A la izquierda se muestra la configuración electrónica de energía más baja, y en la derecha la configuración de energía más alta siguiente, correspondiente a la promoción de un electrón desde el HOMO al LUMO.



En ausencia de degeneración del estado electrónico fundamental, la función de partición electrónica es igual a uno.

## 14.10 Revisión

Dadas las numerosas deducciones, ecuaciones y ejemplos proporcionados en este Capítulo, es importante para el lector centrar los conceptos principales desarrollados a través de él. Hay dos metas principales en este Capítulo: relacionar la partición canónica,  $Q$ , con la función de partición molecular,  $q$ , y expresar la función de partición molecular en términos de los grados de libertad energéticos individuales. La relación entre la función de partición molecular y la canónica depende de que las unidades individuales comprendidas en el conjunto sean distinguibles o indistinguibles, de forma que

$$Q_{Total} = q_{Total}^N \quad (\text{distinguible})$$

$$Q_{Total} = \frac{1}{N!} q_{Total}^N \quad (\text{indistinguible})$$

La evaluación de la función de partición canónica requiere el conocimiento de la función de partición molecular total, que es igual al producto de las funciones de partición de cada grado de libertad energético:

$$q_{Total} = q_T q_R q_V q_E$$

Un ejemplo ayudará a ilustrar la aproximación que se ha desarrollado en este Capítulo. Imaginemos que estamos interesados en la función de partición canónica de un mol de una molécula diatómica a una temperatura arbitraria. En primer lugar, las moléculas gaseosas son indistinguibles, de forma que

$$Q = \frac{1}{N_A!} q_{Total}^{N_A}$$

A continuación, la expresión de la función de partición molecular total está dada simplemente por

$$q_{Total} = q_T q_R q_V q_E$$

$$= \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right) \left( \frac{1}{\sigma \beta h c B} \right) \left( \frac{1}{1 - e^{-\beta h c \bar{\nu}}} \right) (g_0)$$

Nótese que hemos usado las expresiones apropiadas de las funciones de partición rotacional y vibracional de una molécula diatómica. La evaluación numérica de la ecuación precedente requiere el conocimiento de los parámetros moleculares específicos, el volumen del gas y la temperatura del conjunto. Sin embargo, la aproximación conceptual es universal e ilustra la conexión entre el conjunto  $Q$  y las propiedades microscópicas de las unidades individuales del conjunto  $q$ . Usando esta aproximación, podemos conectar la descripción microscópica de las moléculas con el comportamiento macroscópico de los conjuntos moleculares, una tarea que exploraremos en el Capítulo siguiente.

## Para lecturas adicionales

- Chandler, D., *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford, New York, 1987.
- Hill, T., *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. Dover, New York, 1956.
- McQuarrie, D., *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1973.
- Nash, L. K., "On the Boltzmann Distribution Law." *J. Chemical Education* 59 (1982), 824.

- Nash, L. K., *Elements of Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley, San Francisco, 1972.
- Noggle, J. H., *Physical Chemistry*. HarperCollins, New York, 1996.
- Townes, C. H. y A. L. Schallow, *Microwave Spectroscopy*. Dover, New York, 1975. (Este libro contiene un excelente apéndice de constantes espectroscópicas.)
- Widom, B., *Statistical Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

## Vocabulario

conjunto	función de partición molecular	número de simetría
conjunto canónico	función de partición traslacional	<i>orto</i> hidrógeno
constante rotacional	función de partición vibracional	<i>para</i> hidrógeno
diatómica	grados de libertad energéticos	poliatómica
función de partición	límite a temperatura elevada (alta $T$ )	teorema de equipartición
función de partición canónica	longitud de onda de de Broglie	temperatura rotacional
función de partición electrónica	longitud de onda térmica	temperatura vibracional

## Cuestiones sobre conceptos

**C14.1** ¿Qué es el conjunto canónico? ¿Qué propiedades se mantienen constantes en este conjunto?

**C14.2** ¿Cuál es la relación entre  $Q$  y  $q$ ? ¿Cómo difiere esta relación si las partículas de interés son distinguibles frente a indistinguibles?

**C14.3** Relacione los grados de libertad energéticos atómicos y moleculares discutidos en este Capítulo. Para cada grado de libertad energético, resuma brevemente el correspondiente modelo mecanocuántico.

**C14.4** ¿Para qué grados de libertad energéticos son pequeños los espaciados entre los grados de libertad energéticos en relación con  $kT$  a temperatura ambiente?

**C14.5** Para los grados de libertad traslacional y rotacional, la evaluación de la función de partición supone el reemplazo de la suma por una integración. ¿Por qué se puede llevar a cabo la integración? ¿Cómo se relaciona esto con la discusión

de las distribuciones de probabilidad de variables discretas tratadas como continuas?

**C14.6** ¿Cuál es la aproximación de alta  $T$  para rotaciones y vibraciones? Para qué grado de libertad es de esperar que esta aproximación sea válida, generalmente, a temperatura ambiente?

**C14.7** Establezca el teorema de equipartición. ¿Por qué este teorema es inherentemente clásico?

**C14.8** ¿Por qué la función de partición electrónica generalmente es igual a la degeneración del estado electrónico excitado?

**C14.9** ¿Qué es  $q_{Total}$ , y cómo se construye usando las funciones de partición de cada grado de libertad energético discutido en este Capítulo?

**C14.10** ¿Por qué es posible hacer cero la energía del nivel de energía fundamental vibracional y electrónico?

## Problemas

**P14.1** Evalúe la función de partición traslacional del  $H_2$  confinado en un volumen de  $100 \text{ cm}^3$  a  $298 \text{ K}$ . Efectúe el mismo cálculo para el  $N_2$  en idénticas condiciones (*Pista*: es necesario reevaluar la expresión completa de  $q_T$ ?).

**P14.2** Evalúe la función de partición traslacional del Ar confinado en un volumen de  $1000 \text{ cm}^3$  a  $298 \text{ K}$ . ¿A qué temperatura será idéntica la función de partición traslacional de Ne a la de Ar a  $298 \text{ K}$  confinados en el mismo volumen?

**P14.3** ¿A qué temperatura hay un número de Avogadro de estados traslacionales disponibles de  $O_2$  confinados en un volumen de  $1000 \text{ cm}^3$ ?

**P14.4** Imagine Ar gaseoso a  $298 \text{ K}$  confinado a moverse en un plano bidimensional de área  $1.00 \text{ cm}^2$ . ¿Cuál es el valor de la función de partición traslacional?

**P14.5** Para  $N_2$  a  $77.3 \text{ K}$ ,  $1 \text{ atm}$ , en un recipiente de  $1 \text{ cm}^3$ , calcule la función de partición traslacional y la ratio de esta

función de partición con el número de moléculas de  $N_2$  presentes en esas condiciones.

**P14.6** ¿Cuál es el número de simetría de las siguientes moléculas?

- |                                   |                             |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| a. $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ | d. $\text{C}_6\text{H}_6$   |
| b. $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ | e. $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ |
| c. $\text{H}_2\text{O}$           |                             |

**P14.7** ¿Qué especies tienen la mayor función de partición rotacional:  $H_2$ , HD o  $D_2$ ? ¿Cuál de esas especies tienen la función de partición traslacional mayor suponiendo que el volumen y la temperatura son idénticas? Cuando se evalúan las funciones de partición rotacional, se puede suponer que es válido el límite de alta temperatura.

**P14.8** Considere *para*  $H_2$  ( $B = 60.853 \text{ cm}^{-1}$ ) para el que sólo están disponibles los niveles  $J$  par. Evalúe la función de partición rotacional para esta especie a  $50 \text{ K}$ . Lleve a cabo el mismo cálculo para HD ( $B = 45.655 \text{ cm}^{-1}$ ).

**P14.9** ¿Para cuál de las siguientes moléculas diatómicas es válida la expresión de alta temperatura de la función de partición rotacional si  $T = 40$  K?

- a. DBr ( $B = 4.24 \text{ cm}^{-1}$ )
- b. DI ( $B = 3.25 \text{ cm}^{-1}$ )
- c. CsI ( $B = 0.0236 \text{ cm}^{-1}$ )
- d.  $\text{F}^{35}\text{Cl}$  ( $B = 0.516 \text{ cm}^{-1}$ )

**P14.10** Calcule la función de partición rotacional de  $\text{SO}_2$  a 298 K, donde  $B_A = 2.03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_B = 0.344 \text{ cm}^{-1}$  y  $B_C = 0.293 \text{ cm}^{-1}$ .

**P14.11** Calcule la función de partición rotacional de ClNO a 500 K donde  $B_A = 2.84 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_B = 0.187 \text{ cm}^{-1}$  y  $B_C = 0.175 \text{ cm}^{-1}$ .

**P14.12**

- a. En el espectro rotacional de  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  ( $I = 2.65 \times 10^{-47} \text{ kg m}^2$ ), la transición correspondiente de  $J = 4$  a  $J = 5$  es la más intensa. ¿A qué temperatura se obtuvo el espectro?
- b. A 1000 K, ¿qué transición rotacional del  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  es de esperar que muestre la máxima intensidad?
- c. ¿Es de esperar que las respuestas de los apartados (a) y (b) cambien si el espectro fuera el de  $\text{H}^{37}\text{Cl}$ ?

**P14.13** Calcule la función de partición rotacional para el oxígeno ( $B = 1.44 \text{ cm}^{-1}$ ) en su punto de ebullición, 90.2 K, usando la aproximación de alta temperatura y mediante una suma discreta. ¿Por qué solamente se incluyen en esta suma los valores impares de  $J$ ?

**P14.14**

- a. Calcule la población porcentual de los 10 primeros niveles de energía rotacionales para HBr ( $B = 8.46 \text{ cm}^{-1}$ ) a 298 K.
- b. Repita este cálculo para HF suponiendo que la longitud de enlace de esta molécula es idéntica a la de HBr.

**P14.15** En general, el límite de alta temperatura para la función de partición rotacional es apropiado para casi todas las moléculas a temperaturas por encima del punto de ebullición. El hidrógeno es una excepción de esta generalidad ya que el momento de inercia es pequeño debido a la pequeña masa del H. Dado esto, otras moléculas con H también pueden representar excepciones a esta regla general. Por ejemplo, el metano ( $\text{CH}_4$ ) tiene momentos de inercia relativamente modestos ( $I_A = I_B = I_C = 5.31 \times 10^{-40} \text{ g cm}^2$ ) y tiene un punto de ebullición relativamente bajo de  $T = 112$  K.

- a. Determine  $B_A$ ,  $B_B$  y  $B_C$  para esta molécula.
- b. Use la respuesta del apartado (a) para determinar la función de partición rotacional. ¿Es válido el límite de alta temperatura?

**P14.16** Calcule la función de partición vibracional para  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  a 300 y 3000 K. ¿Qué fracción de moléculas estará en el estado vibracional fundamental a estas temperaturas?

**P14.17** Para IF ( $\tilde{\nu} = 610 \text{ cm}^{-1}$ ) calcule la función de partición vibracional y las poblaciones de los tres primeros niveles de energía vibracional a  $T = 300$  y 3000 K. Repita el cálculo para IBr ( $\tilde{\nu} = 269 \text{ cm}^{-1}$ ). Compare las probabilidades

de IF y IBr. ¿Puede explicar las diferencias entre las probabilidades de estas moléculas?

**P14.18** Evalúe la función de partición vibracional de  $\text{H}_2\text{O}$  a 2000 K para la que las frecuencias vibracionales son 1615, 3694 y  $3802 \text{ cm}^{-1}$ .

**P14.19** Evalúe la función de partición vibracional del  $\text{SO}_2$  a 298 K para la que las frecuencias vibracionales son 519, 1151 y  $1361 \text{ cm}^{-1}$ .

**P14.20** Evalúe la función de partición vibracional del  $\text{NH}_3$  a 1000 K para el que las frecuencias vibracionales son 950, 1627.5 (doblemente degenerado), 3335 y  $3414 \text{ cm}^{-1}$  (doblemente degenerado). ¿Hay algún modo que puede pasar por alto en este cálculo? ¿Por qué sí o por qué no?

**P14.21** Al deducir la función de partición vibracional, se empleó una expresión matemática para la expresión en serie de la función de partición. Sin embargo, ¿qué ocurre si se lleva a cabo una integración en lugar de una suma para evaluar la función de partición? Evalúe la siguiente expresión de la función de partición vibracional:

$$q_v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta h c n \tilde{\nu}} \approx \int_0^{\infty} e^{-\beta h c n \tilde{\nu}} dn$$

¿En qué condiciones es de esperar que sea aplicable la expresión resultante de  $q_v$ ?

**P14.22** Tiene en su posesión el primer espectro vibracional de una molécula diatómica,  $\text{X}_2$ , obtenido a 1000 K. A partir del espectro determine que fracción de moléculas ocupa un estado vibracional dado  $n$  es como sigue:

$n$	0	1	2	3	>3
Fracción	0.352	0.184	0.0963	0.050	0.318

¿Cuál es el espaciado de energía vibracional de  $\text{X}_2$ ?

**P14.23**

- a. En este Capítulo, se ha supuesto que es válido el modelo del oscilador armónico, de forma que la anarmonicidad se puede despreciar. Sin embargo, se puede incluir la anarmonicidad en la expresión de la energía vibracional. Los niveles de energía del oscilador armónico están dados por

$$E_n = hc\tilde{\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right) - hc\tilde{\chi}\tilde{\nu} \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 + \dots$$

Despreciando la energía del punto cero, los niveles de energía son  $E_n = hc\tilde{\nu}n - hc\tilde{\chi}\tilde{\nu}n^2 + \dots$ . Usando la expresión precedente, demuestre que la función de partición vibracional del oscilador anarmónico es

$$q_{v, \text{anarmónico}} = q_{v, \text{arm}} (1 + \beta hc\tilde{\chi}\tilde{\nu}q_{v, \text{arm}}^2 (e^{-2\beta\tilde{\nu}n} + e^{-\beta\tilde{\nu}n}))$$

Al deducir el resultado precedente, es útil la siguiente relación:

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^2 x^n = \frac{x^2 + x}{(1-x)^3}$$

- b. Para  $\text{H}_2$ ,  $\tilde{\nu} = 4401.2 \text{ cm}^{-1}$  y  $\tilde{\chi}\tilde{\nu} = 121.3 \text{ cm}^{-1}$ . Use el resultado del apartado (a) para determinar el porcentaje de error de  $q_V$  si se ignora la anarmonicidad.

**P14.24** Considere una partícula libre para trasladar en una dimensión. El Hamiltoniano clásico es  $H = p^2/2m$ .

- a. Determine  $q_{\text{clásica}}$  para este sistema. ¿Con qué sistema cuántico se puede comparar para determinar la equivalencia de los tratamientos mecanoestadísticos clásico y cuántico?
- b. Deduzca  $q_{\text{clásica}}$  para un sistema con movimiento traslacional en tres dimensiones en el que  $H = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/2m$ .

**P14.25** Evalúe la función de partición electrónica para el Fe atómico a 298 K dados los siguientes niveles de energía.

Nivel(n)	Energía(cm <sup>-1</sup> )	Degeneración
0	0	9
1	415.9	7
2	704.0	5
3	888.1	3
4	978.1	1

**P14.26**

- a. Evalúe la función de partición electrónica para el Si atómico a 298 K, dados los siguientes niveles de energía

Nivel(n)	Energía (cm <sup>-1</sup> )	Degeneración
0	0	1
1	77.1	3
2	223.2	5
3	6298	5

- b. ¿A qué temperatura contribuirá el nivel de energía  $n = 3$  un 0.1 a la función de partición electrónica?

**P14.27** El NO es un ejemplo bien conocido de un sistema molecular en el que los niveles de energía electrónicos excitados son fácilmente accesibles a temperatura ambiente. Ambos estados electrónicos, fundamental y excitado están doblemente degenerados y están separados por  $121.1 \text{ cm}^{-1}$ .

- a. Evalúe la función de partición electrónica de esta molécula a 298 K.
- b. Determine la temperatura a la que  $q_E = 3$ .

**P14.28** Determine la función de partición molecular total del  $\text{I}_2$ , confinado en un volumen de  $1000 \text{ cm}^3$  a 298 K. Otra información que le será útil:  $B = 0.0374 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu} = 208 \text{ cm}^{-1}$  y el estado electrónico fundamental es no degenerado.

**P14.29** Determine la función de partición molecular total para  $\text{H}_2\text{O}$  gaseosa a 1000 K confinada en un volumen de  $1 \text{ cm}^3$ . Las constantes rotacionales del agua son  $B_A = 27.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_B = 14.5 \text{ cm}^{-1}$  y  $B_C = 9.95 \text{ cm}^{-1}$ . Las frecuencias vibracionales son  $1615$ ,  $3694$  y  $3802 \text{ cm}^{-1}$ . El estado electrónico fundamental es no degenerado.

**P14.30** El efecto de la simetría sobre la función de partición rotacional de  $\text{H}_2$  se evaluó reconociendo que cada hidrógeno es una partícula con espín  $1/2$  y es, por tanto, un fermión. Sin embargo, este desarrollo no está limitado a fermiones, sino que también es aplicable a bosones. Considere  $\text{CO}_2$  en el que la rotación de  $180^\circ$  produce el intercambio de dos partículas de espín 0.

- a. Debido a que la función de onda global que describe el intercambio de dos bosones debe ser simétrica con respecto al intercambio, ¿a qué niveles  $J$  está limitada la suma para evaluar  $q_R$  para  $\text{CO}_2$ ?
- b. La constante rotacional de  $\text{CO}_2$  es  $0.390 \text{ cm}^{-1}$ . Calcule  $q_R$  a 298 K. ¿Tiene que evaluar  $q_R$  mediante la suma de los niveles de energía rotacional permitidos? ¿Por qué sí o por qué no?

## Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

**W14.1** En esta simulación basada en la web se investiga la variación de  $q_T$ ,  $q_R$  y  $q_V$  con la temperatura, para tres moléculas diatómicas: HF,  $\text{H}^{35}\text{Cl}$  y  $^{35}\text{ClF}$ . Se llevan a cabo comparaciones de  $q_T$  y  $q_R$  para ilustrar la dependencia de la

masa y la temperatura de esas funciones de partición. También se investiga la dependencia esperada de  $q_T$ ,  $q_R$  y  $q_V$  con la temperatura en el límite de alta temperatura.

# Termodinámica Estadística

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 15.1 Energía
- 15.2 Energía y grados de libertad moleculares
- 15.3 Capacidad calorífica
- 15.4 Entropía
- 15.5 Entropía residual
- 15.6 Otras funciones termodinámicas
- 15.7 Equilibrio químico

Con los conceptos centrales de la Mecánica Estadística en la mano, se pueden explorar las relaciones entre la Mecánica Estadística y la Termodinámica Clásica. En este capítulo, usando la Mecánica Estadística se conecta el punto de vista microscópico de la materia con las cantidades termodinámicas fundamentales tales como la energía interna, entropía y energía libre de Gibbs. Como mostraremos, la perspectiva estadística no sólo es capaz de reproducir las propiedades termodinámicas de la materia, sino que también proporciona explicación crítica de los detalles microscópicos que hay tras esas propiedades. Veremos que al profundizar en el comportamiento de los sistemas químicos es notable la aportación de la perspectiva estadística. ■

## 15.1 Energía

Comenzamos nuestra discusión de Termodinámica Estadística volviendo al conjunto canónico (Sección 14.1) y considerando el valor de la **energía media** de una unidad del conjunto,  $\langle \varepsilon \rangle$ , que simplemente es la **energía total** del conjunto,  $E$ , dividida por el número de unidades del mismo,  $N$ :

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{E}{N} = \frac{\sum_n \varepsilon_n a_n}{N} = \sum_n \varepsilon_n \frac{a_n}{N} \quad (15.1)$$

En esta ecuación,  $\varepsilon_n$  es la energía del nivel y  $a_n$  es el número de ocupación del mismo. Consistente con nuestro desarrollo del Capítulo 14, el conjunto se divide de forma que haya un átomo o molécula en cada unidad. La distribución de Boltzmann para una serie de niveles de energía no degenerados es

$$\frac{a_n}{N} = \frac{e^{-\beta \varepsilon_n}}{q} \quad (15.2)$$

En esta expresión,  $q$  es la función de partición molecular. Sustituyendo la Ecuación (15.2) en la Ecuación (15.1) obtenemos

$$\langle \varepsilon \rangle = \sum_n \varepsilon_n \frac{a_n}{N} = \frac{1}{q} \sum_n \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n} \quad (15.3)$$

Como paso final de la deducción de  $\langle \varepsilon \rangle$ , consideremos la derivada de la función de partición molecular con respecto a  $\beta$ , que viene dada por

$$\frac{-dq}{d\beta} = \sum_n \varepsilon_n e^{-\beta \varepsilon_n} \quad (15.4)$$

Usando la Ecuación (15.4), se puede reescribir la Ecuación (15.3) para obtener las siguientes expresiones de la energía media de la unidad y la energía del conjunto total:

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{-1}{q} \left( \frac{dq}{d\beta} \right) = - \left( \frac{d \ln q}{d\beta} \right) \quad (15.5)$$

$$E = N \langle \varepsilon \rangle = \frac{-N}{q} \left( \frac{dq}{d\beta} \right) = -N \left( \frac{d \ln q}{d\beta} \right) \quad (15.6)$$

Al mismo tiempo, las Ecuaciones 15.5 y 15.6 son fáciles de evaluar tomando la derivada con respecto a  $T$  en lugar de  $\beta$ . Usando la definición  $\beta = (kT)^{-1}$ ,

$$\frac{d\beta}{dT} = \frac{d}{dT} (kT)^{-1} = -k(kT)^{-2} = -\frac{1}{kT^2} \quad (15.7)$$

Usando la Ecuación (15.7), las expresiones de la energía media y la total, se pueden escribir:

$$\langle \varepsilon \rangle = kT^2 \left( \frac{d \ln q}{dT} \right) \quad (15.8)$$

$$E = NkT^2 \left( \frac{d \ln q}{dT} \right) \quad (15.9)$$

La Ecuación (15.9) muestra que  $E$  cambia con la temperatura, un resultado familiar en nuestro estudio de la Termodinámica. El Problema Ejemplo 15.1 implica a un conjunto que comprende partículas con dos niveles de energía, comúnmente referido como **sistema de dos niveles** (véase Figura 15.1), para ilustrar la variación de  $E$  con  $T$ . Para deducir la forma funcional de  $E$  para este conjunto, se debe construir  $q$  y usarlo para deducir una expresión de  $E$ , como se muestra a continuación.

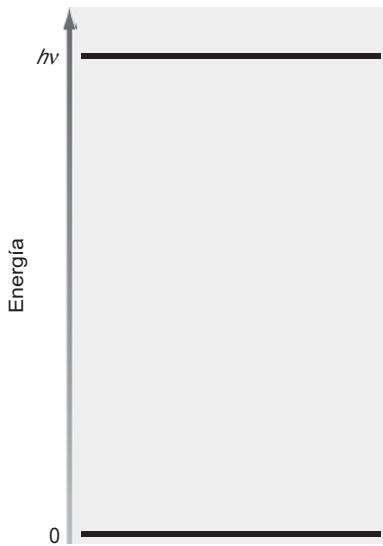


FIGURA 15.1 Descripción del sistema de dos niveles.

**PROBLEMA EJEMPLO 15.1**

Determine la energía total de un conjunto que consta de  $N$  partículas que sólo tiene dos niveles de energía separados por la energía  $h\nu$ .

**Solución**

Los niveles de energía de las partículas se ilustran en la Figura 15.1. Como se ha mencionado, los sistemas con sólo dos niveles de energía se refieren comúnmente como sistemas de dos niveles. Para determinar la energía media, se debe evaluar la función de partición que describe este sistema. La función de partición consta de una suma de dos términos:

$$q = 1 + e^{-\beta h\nu}$$

La derivada de la función de partición con respecto a  $\beta$  es

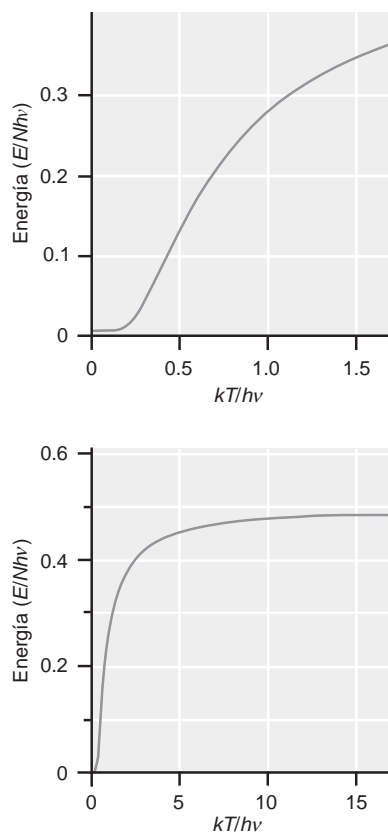
$$\begin{aligned} \frac{dq}{d\beta} &= \frac{d}{d\beta} (1 + e^{-\beta h\nu}) \\ &= -h\nu e^{-\beta h\nu} \end{aligned}$$

Usando este resultado, la energía total es

$$\begin{aligned} E &= \frac{-N}{q} \left( \frac{dq}{d\beta} \right) = \frac{-N}{(1 + e^{-\beta h\nu})} (-h\nu e^{-\beta h\nu}) \\ &= \frac{Nh\nu e^{-\beta h\nu}}{1 + e^{-\beta h\nu}} \\ &= \frac{Nh\nu}{e^{\beta h\nu} + 1} \end{aligned}$$

En el paso final de este ejemplo, para facilitar la evaluación numérica se ha multiplicado la expresión de  $E$  por la unidad, en la forma  $\exp(\beta h\nu)/\exp(\beta h\nu)$ .





**FIGURA 15.2**  
Energía total en función de la temperatura para un conjunto que consta de unidades que tienen dos niveles de energía separados por una cantidad  $h\nu$ . La temperatura se describe relativa al salto de energía mediante  $kT/h\nu$ . La representación de la parte superior proporciona una vista ampliada de la región de bajo  $kT/h\nu$  representada en la parte de abajo.

La Figura 15.2 presenta la evolución de  $E$  con  $T$  para el sistema de dos niveles de la Figura 15.1. La energía total como se presenta en la figura se divide por el número de partículas del conjunto,  $N$ , y el espaciado de los niveles de energía,  $h\nu$ . Además, la temperatura se expresa como  $kT$  dividida por el espaciado de energía entre los niveles.

Dos interesantes conclusiones son evidentes en la Figura 15.2. Primera, a las temperaturas más bajas, la energía total no cambia apreciablemente conforme crece la temperatura, hasta  $kT/h\nu \approx 0.2$ , en cuyo punto se observa un crecimiento significativo de  $E$ . Segunda, la energía total alcanza un valor límite a alta temperatura, y el posterior crecimiento de  $T$  no afecta a la energía total. ¿Por qué ocurre esto? Recordemos que el cambio de energía de un sistema está correlacionado con un cambio de los números de ocupación, estando más poblados los niveles de energía más elevados conforme aumenta la temperatura. Para el sistema de dos niveles presentado anteriormente, la probabilidad de ocupación del nivel de energía excitado es

$$p_1 = \frac{a_1}{N} = \frac{e^{-\beta h\nu}}{q} = \frac{e^{-\beta h\nu}}{1 + e^{-\beta h\nu}} = \frac{1}{e^{\beta h\nu} + 1} \quad (15.10)$$

A  $T = 0$ , el término exponencial del denominador es infinito, de forma que  $p_1 = 0$ . La probabilidad de ocupación del estado excitado se hace finita cuando la cantidad de energía térmica disponible,  $kT$ , es comparable a la separación de energía entre los estados,  $h\nu$ . A temperaturas bajas  $kT \ll h\nu$  y la probabilidad de ocupación del estado excitado es muy pequeña, de forma que el número de ocupación del estado excitado,  $a_1$ , es esencialmente nula. La inspección de la Ecuación (15.10) muestra que  $p_1$  aumenta hasta  $h\nu \ll kT$ . A esas elevadas temperaturas, el término exponencial del denominador se aproxima a la unidad, y  $p_1$  se aproxima a su valor límite de 0.5. Como éste es un sistema de dos niveles, la probabilidad de ocupación del estado de energía más bajo debe también ser 0.5. Cuando la probabilidad de ocupación de todos los estados es igual, los números de ocupación no cambian. El resultado exacto para la evolución de  $p_1$  en función de la temperatura se presenta en la Figura 15.3. De nuevo, la evolución con la temperatura se describe como  $kT/h\nu$ , de forma que  $kT$  se mide con respecto al salto de energía entre los dos estados. Nótese que el cambio de  $p_1$  imita exactamente el comportamiento observado para la energía total, descrito en la Figura 15.2, demostrando que los cambios de energía corresponden a cambios de los números de ocupación.

### 15.1.1 Energía y función de partición canónica

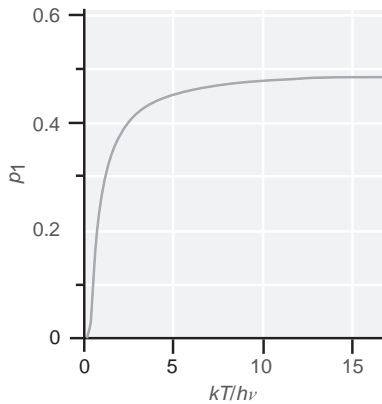
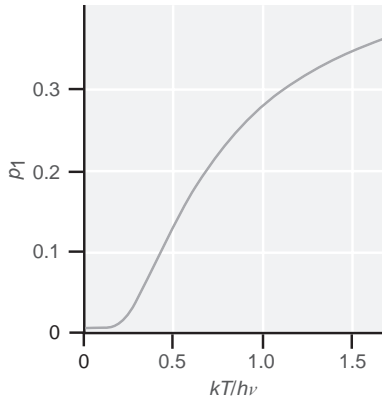
La Ecuación (15.9) nos permite calcular la energía del conjunto, pero ¿con qué cantidad termodinámica está relacionada esta energía? Recordemos que estamos interesados en el conjunto canónico en el que  $N$ ,  $V$  y  $T$  se mantienen constantes. Como  $V$  es constante, no puede haber trabajo tipo  $P-V$ , y por la primera ley de la Termodinámica, cualquier cambio de energía interna se debe a un flujo de calor,  $q_V$ . Usando la primera ley, el cambio de calor está relacionado con el cambio de la **energía interna** del sistema a volumen constante por

$$U - U_o = q_V \quad (15.11)$$

En la Ecuación (15.11),  $q_V$  es el calor, no la función de partición molecular. La energía como se expresa en la Ecuación (15.11) es la diferencia de energía interna a una temperatura finita y a 0 K. Si hay energía residual, se debe incluir la energía interna presente a 0 K para determinar la energía global del sistema. Sin embargo, por convenio  $U_o$  generalmente se hace cero. Por ejemplo, en el caso de los dos niveles descrito anteriormente, la energía interna será cero a 0 K ya que la energía del estado fundamental se define como cero.

La segunda relación importante a establecer es entre la energía interna y la función de partición canónica. Afortunadamente, ya hemos obtenido esta relación. Para un conjunto de partículas no interactuantes indistinguibles, la función de partición canónica viene dada por

$$Q = \frac{q^N}{N!} \quad (15.12)$$



**FIGURA 15.3**  
 Probabilidad de ocupación del estado excitado en un sistema de dos niveles en función de la temperatura. La evolución con la temperatura se representa a través de  $kT/h\nu$ .

En la Ecuación (15.12),  $q$  es la función de partición molecular. Tomando el logaritmo natural de la Ecuación (15.12),

$$\ln Q = \ln \left( \frac{q^N}{N!} \right) = N \ln q - \ln N! \quad (15.13)$$

Finalmente, tomando la derivada en la Ecuación (15.13) con respecto a  $\beta$  y reconociendo que  $\ln(N!)$  es constante en el conjunto canónico,

$$\begin{aligned} \frac{d \ln Q}{d\beta} &= \frac{d}{d\beta} (N \ln q) - \frac{d}{d\beta} (\ln N!) \\ &= N \frac{d \ln q}{d\beta} \end{aligned} \quad (15.14)$$

La última relación es simplemente la energía total; por tanto, la relación entre la función de partición canónica y la energía interna total,  $U$ , es simplemente

$$U = - \left( \frac{d \ln Q}{d\beta} \right)_V \quad (15.15)$$

#### PROBLEMA EJEMPLO 15.2

Para un conjunto consistente en un mol de partículas que tienen dos niveles de energía separados por  $h\nu = 1.00 \times 10^{-20}$  J, ¿a qué temperatura la energía interna de este sistema será igual a 1.00 kJ?

#### Solución

Usando la expresión de la energía total y reconociendo que  $N = nN_A$ ,

$$U = - \left( \frac{d \ln Q}{d\beta} \right)_V = -nN_A \left( \frac{d \ln q}{d\beta} \right)_V$$

Evaluando la expresión precedente y prestando atención a las unidades, tenemos

$$\begin{aligned} U &= -nN_A \left( \frac{d}{d\beta} \ln q \right)_V = -\frac{nN_A}{q} \left( \frac{dq}{d\beta} \right)_V \\ \frac{U}{nN_A} &= \frac{-1}{(1 + e^{-\beta h\nu})} \left( \frac{d}{d\beta} (1 + e^{-\beta h\nu}) \right)_V \\ &= \frac{h\nu e^{-\beta h\nu}}{1 + e^{-\beta h\nu}} = \frac{h\nu}{e^{\beta h\nu} + 1} \\ \frac{nN_A h\nu}{U} - 1 &= e^{\beta h\nu} \\ \ln \left( \frac{nN_A h\nu}{U} - 1 \right) &= \beta h\nu = \frac{h\nu}{kT} \\ T &= \frac{h\nu}{k \ln \left( \frac{nN_A h\nu}{U} - 1 \right)} \\ &= \frac{1.00 \times 10^{-20} \text{ J}}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}) \ln \left( \frac{(1 \text{ mol})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})(1.00 \times 10^{-20} \text{ J})}{(1.00 \times 10^3 \text{ J})} - 1 \right)} \\ &= 449 \text{ K} \end{aligned}$$

## 15.2 Energía y grados de libertad moleculares

En el capítulo previo, la relación entre la función de partición molecular total ( $q_{Total}$ ) y las funciones de partición correspondientes a un grado de libertad energético individual se dedujo bajo la suposición de que los grados de libertad energéticos no están acoplados:

$$q_{Total} = q_T q_R q_V q_E \quad (15.16)$$

En esta aproximación, los subíndices  $T$ ,  $R$ ,  $V$  y  $E$  indican los grados de libertad energéticos translacional, rotacional, vibracional y electrónico, respectivamente. De forma similar, la energía interna se puede descomponer en las contribuciones de cada grado de libertad energético:

$$\begin{aligned} U &= - \left( \frac{d \ln Q}{d\beta} \right)_V = -N \left( \frac{d \ln q}{d\beta} \right)_V \quad (15.17) \\ &= -N \left( \frac{d \ln(q_T q_R q_V q_E)}{d\beta} \right)_V \\ &= -N \left( \frac{d}{d\beta} (\ln q_T + \ln q_R + \ln q_V + \ln q_E) \right)_V \\ &= -N \left[ \left( \frac{d \ln q_T}{d\beta} \right)_V + \left( \frac{d \ln q_R}{d\beta} \right)_V + \left( \frac{d \ln q_V}{d\beta} \right)_V + \left( \frac{d \ln q_E}{d\beta} \right)_V \right] \\ &= U_T + U_R + U_V + U_E \end{aligned}$$

La última línea de esta expresión muestra un resultado muy intuitivo —que la energía interna simplemente es la suma de las contribuciones de cada grado de libertad energético molecular. Este resultado también ilustra la conexión entre la propiedad macroscópica del conjunto (energía interna) y los detalles microscópicos de las unidades mismas (niveles de energía molecular). Para relacionar la energía interna total con los grados de libertad energéticos, se necesitan expresiones de las contribuciones de la energía a partir de cada grado de libertad energético ( $U_T$ ,  $U_R$  y así sucesivamente). El resto de esta sección se dedica a deducir estas relaciones.

### 15.2.1 Traslaciones

La contribución a la energía interna del sistema a partir del movimiento translacional es

$$U_T = \frac{-N}{q_T} \left( \frac{dq_T}{d\beta} \right)_V \quad (15.18)$$

En la Ecuación (15.18),  $q_T$  es la función de partición translacional, que en tres dimensiones viene dada por

$$q_T = \frac{V}{\Lambda^3} \quad \text{donde} \quad \Lambda^3 = \left( \frac{h^2 \beta}{2\pi m} \right)^{3/2} \quad (15.19)$$

Con esta función de partición, la contribución traslacional a la energía interna se convierte en

$$\begin{aligned}
 U_T &= \frac{-N}{q_T} \left( \frac{dq_T}{d\beta} \right)_V = \frac{-N\Lambda^3}{V} \left( \frac{d}{d\beta} \frac{V}{\Lambda^3} \right)_V \\
 &= -N\Lambda^3 \left( \frac{d}{d\beta} \frac{1}{\Lambda^3} \right)_V \\
 &= -N\Lambda^3 \left( \frac{d}{d\beta} \left( \frac{2\pi m}{h^2\beta} \right)^{3/2} \right)_V \\
 &= -N\Lambda^3 \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \left( \frac{d}{d\beta} \beta^{-3/2} \right)_V \\
 &= -N\Lambda^3 \left( \frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} \frac{-3}{2} \beta^{-5/2} \\
 &= \frac{3}{2} N\Lambda^3 \left( \frac{2\pi m}{h^2\beta} \right)^{3/2} \beta^{-1} \\
 &= \frac{3}{2} N\beta^{-1}
 \end{aligned}$$

$$U_T = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT \quad (15.20)$$

La Ecuación (15.20) tiene un aspecto familiar. Recuerde del Capítulo 2 que la energía interna de un gas monoatómico ideal es  $nC_V\Delta T = 3/2(nRT)$  con  $T_{inicial} = 0$  K, idéntica al resultado que acabamos de obtener. Es notable la convergencia entre las descripciones de la Termodinámica y la Mecánica Estadística en los sistemas de gases monoatómicos. También es importante notar que el punto de partida para deducir la relación precedente fue una descripción mecanocuántica del movimiento traslacional y la función de partición.

También es interesante resaltar que la contribución del movimiento traslacional a la energía interna es igual al predicho por el teorema de equipartición (Sección 14.8). El teorema de equipartición establece que cualquier término del Hamiltoniano clásico, que sea cuadrático con respecto al momento o la posición, contribuye con  $kT/2$  a la energía. El Hamiltoniano correspondiente al movimiento traslacional tridimensional de un gas monoatómico ideal, es

$$H_{tras} = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) \quad (15.21)$$

Cada término  $p^2$  de la Ecuación (15.21) contribuirá con  $1/2 kT$  a la energía por equipartición, de forma que la contribución total será  $3/2 kT$ , o  $3/2 RT$  para un mol de partículas que es idéntico al resultado deducido usando la descripción mecanocuántica del movimiento traslacional. Este acuerdo no es sorprendente dado el salto de energía entre los niveles de energía traslacional, de forma que es de esperar un comportamiento clásico.

### 15.2.2 Rotaciones

En la aproximación del rotor rígido, la función de partición rotacional de una molécula diatómica en el límite de alta temperatura viene dada por

$$q_R = \frac{1}{\sigma\beta hcB} \quad (15.22)$$

Con esta función de partición, la contribución a la energía interna del movimiento rotacional es

$$\begin{aligned}
 U_R &= \frac{-N}{q_R} \left( \frac{dq_R}{d\beta} \right)_V = -N\sigma\beta hcB \left( \frac{d}{d\beta} \frac{1}{\sigma\beta hcB} \right)_V \\
 &= -N\beta \left( \frac{d}{d\beta} \beta^{-1} \right)_V \\
 &= -N\beta(-\beta^{-2}) \\
 &= N\beta^{-1} \\
 \boxed{U_R} &= \boxed{NkT = nRT} \quad (15.23)
 \end{aligned}$$

Recordemos del Capítulo 14 que la función de partición rotacional usada en la deducción es la de una molécula diatómica en la que la temperatura rotacional,  $\Theta_R$ , es mucho menor que  $kT$ . En este límite, son accesibles un número insignificante de estados rotacionales. Si  $\Theta_R$  no es pequeña en relación a  $kT$ , es preciso la evaluación completa de la suma de la función de partición rotacional.

En el límite de alta temperatura, la energía rotacional se puede interpretar como conteniendo contribuciones  $1/2 kT$  por cada momento de inercia que no se anula. Esta partición de la energía es análoga al caso de la energía traslacional discutido anteriormente en el contexto del teorema de equipartición. El concepto de equipartición se puede usar para extender el resultado de  $U_R$  obtenido para una molécula diatómica a moléculas poliatómicas lineales y no lineales. Como cada momento de inercia no nulo proporciona  $1/2 kT$  a la equipartición de la energía rotacional, podemos establecer que

$$U_R = nRT \quad (\text{poliatómica lineal}) \quad (15.24)$$

$$U_R = \frac{3}{2} nRT \quad (\text{poliatómica no lineal}) \quad (15.25)$$

El resultado para moléculas poliatómicas no lineales se puede confirmar evaluando la expresión de la energía rotacional media, empleando la función de partición de una poliatómica no lineal que se presentó en el capítulo previo.

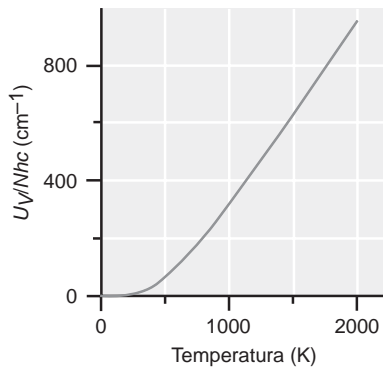
### 15.2.3 Vibraciones

A diferencia de los grados de libertad traslacional y rotacional, el espaciado de los niveles de energía vibracional son, típicamente, mayores que  $kT$ , de forma que el teorema de equipartición no es aplicable a este grado de libertad energético. Afortunadamente, en el modelo del oscilador armónico, el espaciado regular de los niveles de energía proporciona una expresión relativamente simple de la función de partición vibracional:

$$q_V = (1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})^{-1} \quad (15.26)$$

El término  $\tilde{\nu}$  representa la frecuencia vibracional en unidades  $\text{cm}^{-1}$ . Usando esta función de partición, la contribución vibracional a la energía media es

$$\begin{aligned}
 U_V &= \frac{-N}{q_V} \left( \frac{dq_V}{d\beta} \right)_V = -N(1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}) \left( \frac{d}{d\beta} (1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})^{-1} \right)_V \\
 &= -N(1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}}) (-hc\tilde{\nu} e^{-\beta hc\tilde{\nu}}) (1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})^{-2} \\
 &= \frac{Nhc\tilde{\nu} e^{-\beta hc\tilde{\nu}}}{(1 - e^{-\beta hc\tilde{\nu}})} \\
 \boxed{U_V} &= \boxed{\frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1}} \quad (15.27)
 \end{aligned}$$



**FIGURA 15.4**  
Variación de la energía vibracional media en función de la temperatura donde  $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ .

En la Figura 15.4 se presenta la dependencia de la temperatura de  $U_V/Nhc$  para un grado de libertad vibracional con  $\tilde{\nu} = 1000 \text{ cm}^{-1}$ . Primeramente, nótese que a las temperaturas más bajas  $U_V$  es cero, lo cual es reminiscencia del ejemplo de dos niveles presentado anterior-

T A B L A 15.1

## Temperaturas vibracionales moleculares

Molécula	$\Theta_V$ (K)	Molécula	$\Theta_V$ (K)
I <sub>2</sub>	309	N <sub>2</sub>	3392
Br <sub>2</sub>	468	CO	3121
Cl <sub>2</sub>	807	O <sub>2</sub>	2274
F <sub>2</sub>	1329	H <sub>2</sub>	6338

mente en este capítulo. A bajas temperaturas,  $kT \ll hc\tilde{\nu}$  de forma que hay insuficiente energía térmica para poblar el primer estado vibracional excitado en una extensión apreciable. Sin embargo, a temperaturas  $\geq 1000$  K la energía media crece linealmente con la temperatura, idéntico al comportamiento observado para la energía traslacional y rotacional. Esta observación sugiere que también existe una expresión de  $U_V$  para alta temperatura.

Para deducir la expresión límite de la energía vibracional a alta temperatura, se escribe el término exponencial de  $q_V$  usando la siguiente expresión en serie:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \dots$$

Como  $x = \beta hc\tilde{\nu} = hc\tilde{\nu} / kT$ , cuando  $kT \gg hc\tilde{\nu}$ , la serie es aproximadamente igual a  $1 + x$  dando lugar a

$$U_V = \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1} = \frac{Nhc\tilde{\nu}}{(1 + \beta hc\tilde{\nu}) - 1} = \frac{N}{\beta}$$

$$U_V = NkT = nRT \quad (15.28)$$

Cuando la temperatura es suficientemente alta, de forma que es aplicable el límite de alta temperatura, la contribución vibracional a la energía interna es  $nRT$ , idéntica a la predicción del teorema de equipartición. Nótese que ésta es la contribución de un único grado de libertad vibracional, y que la contribución total será la suma de todos los grados de libertad vibracional. Además, la aplicabilidad de la aproximación a alta temperatura depende de los detalles del espectro de energía vibracional, de forma que mientras la aproximación de alta temperatura se puede aplicar a algunas vibraciones de baja energía, puede no ser aplicable a vibraciones de energía elevada.

La aplicabilidad del límite de alta temperatura se puede determinar usando la temperatura vibracional definida previamente:

$$\Theta_V = \frac{hc\tilde{\nu}}{k} \quad (15.29)$$

Se estableció que el límite de alta temperatura es aplicable cuando  $T \geq 10 \Theta_V$ . En la Tabla 15.1 se dan algunos ejemplos de  $\Theta_V$  para moléculas diatómicas. De la inspección de la tabla se deduce que se deben alcanzar temperaturas relativamente elevadas antes de que sea aplicable el límite de alta temperatura para una amplia mayoría de los grados de libertad vibracional.

### 15.2.4 Electrónica

Como los espaciados de los niveles de energía electrónica, en general, son muy grandes comparados con  $kT$ , la función de partición es igual a la degeneración del estado fundamental. Ya que la degeneración es una constante, la derivada de esta cantidad con respecto a  $\beta$  debe ser cero y

$$U_E = 0 \quad (15.30)$$

Hay excepciones a este resultado. En particular, en sistemas en los que los niveles de energía electrónica son comparables a  $kT$ , es necesario evaluar la función de partición completa.

### PROBLEMA EJEMPLO 15.3

El estado fundamental del  $O_2$  es  $^3\Sigma_g^-$ . Cuando el  $O_2$  está electrónicamente excitado, se observa la emisión desde el estado excitado ( $^1\Delta_g$ ) al estado fundamental a 1263 nm. Calcule  $q_E$  y determine la contribución electrónica a  $U$  para un mol de  $O_2$  a 500 K.

#### Solución

El primer paso para resolver este problema es la construcción de la función de partición electrónica. El estado fundamental está tres veces degenerado, y el estado excitado es no degenerado. La energía del estado excitado relativa al estado fundamental se determina usando la longitud de onda de emisión:

$$\varepsilon = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{1.263 \times 10^{-6} \text{ m}} = 1.57 \times 10^{-19} \text{ J}$$

Por tanto, la función de partición electrónica es

$$q_E = g_0 + g_1 e^{-\beta\varepsilon} = 3 + e^{-\beta(1.57 \times 10^{-19} \text{ J})}$$

Con la función de partición electrónica se determina fácilmente,  $U_E$ :

$$\begin{aligned} U_E &= \frac{-nN_A \left( \frac{\partial q_E}{\partial \beta} \right)_V}{q_E} = \frac{(1 \text{ mol})N_A (1.57 \times 10^{-19} \text{ J}) e^{-\beta(1.57 \times 10^{-19} \text{ J})}}{3 + e^{-\beta(1.57 \times 10^{-19} \text{ J})}} \\ &= \frac{94.5 \text{ kJ} \exp \left[ -\frac{1.57 \times 10^{-19} \text{ J}}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(500 \text{ K})} \right]}{3 + \exp \left[ -\frac{1.57 \times 10^{-19} \text{ J}}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(500 \text{ K})} \right]} \\ &= 4.1 \times 10^{-6} \text{ kJ} \end{aligned}$$

Nótese que  $U_E$  es muy pequeño, reflejando el hecho de que incluso a 500 K el estado excitado  $^1\Delta_g$  del  $O_2$  no se puebla fácilmente. Por tanto, es despreciable la contribución a la energía interna de los grados de libertad electrónicos del  $O_2$  a 500 K.

### 15.2.5 Revisión

Al comienzo de esta sección, establecimos que la energía media total era simplemente la suma de las energías medias de cada grado de libertad energético. Aplicando esta lógica a un sistema diatómico, la energía total viene dada por

$$\begin{aligned} U_{Total} &= U_T + U_R + U_V + U_E \\ &= \frac{3}{2} NkT + NkT + \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1} + 0 \\ &= \frac{5}{2} NkT + \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1} \end{aligned} \quad (15.31)$$

Para llegar a la Ecuación (15.31), se ha supuesto que los grados de libertad rotacional están en el límite de alta temperatura y que la degeneración del nivel electrónico fundamental es la única contribución a la función de partición electrónica. Pese a que la energía interna depende de los detalles moleculares ( $B$ ,  $\tilde{\nu}$ , y así sucesivamente), es importante verificar que la energía total se puede descomponer en contribuciones de cada grado de libertad molecular.

## 15.3 Capacidad calorífica

Como se discute en el Capítulo 2, la definición termodinámica de la **capacidad calorífica** a volumen constante ( $C_V$ ) es

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = -k\beta^2 \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V \quad (15.32)$$

Como la energía interna se puede descomponer en contribuciones de cada grado de libertad energético, la capacidad calorífica se puede descomponer de forma similar. En la sección previa, se determinó la contribución a la energía interna media de cada grado de libertad energético. De forma correspondiente, la capacidad calorífica viene dada por la derivada de la energía interna con respecto a la temperatura para un grado de libertad energético dado. En lo que resta de esta sección, usamos esta aproximación para determinar las contribuciones traslacional, vibracional, rotacional y electrónica a la capacidad calorífica a volumen constante.

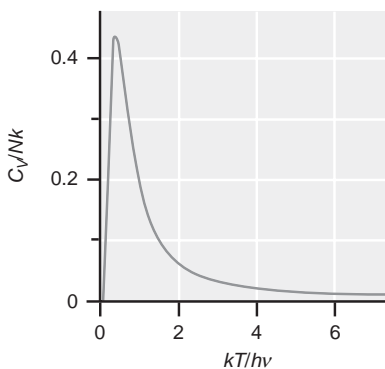
### PROBLEMA EJEMPLO 15.4

Determine la capacidad calorífica de un conjunto que consta de unidades que tienen sólo dos niveles de energía separados por una cantidad arbitraria de energía  $h\nu$ .

#### Solución

Éste es el mismo sistema discutido en el Problema Ejemplo 15.1 donde se determinó la función de partición que era  $q = 1 + e^{-\beta h\nu}$ . La correspondiente energía media, calculada usando esta función de partición, es  $U = Nh\nu / (e^{\beta h\nu} + 1)$ . Dada la forma de la energía media, la capacidad calorífica se determina más fácilmente tomando la derivada con respecto a  $\beta$  como sigue:

$$\begin{aligned} C_V &= -k\beta^2 \left( \frac{\partial U}{\partial \beta} \right)_V = -Nk\beta^2 \left( \frac{\partial}{\partial \beta} h\nu (e^{\beta h\nu} + 1)^{-1} \right)_V \\ &= \frac{Nk\beta^2 (h\nu)^2 e^{\beta h\nu}}{(e^{\beta h\nu} + 1)^2} \end{aligned}$$



**FIGURA 15.5**  
La capacidad calorífica a volumen constante de un sistema de dos niveles en función de la temperatura. Nótese que la capacidad calorífica se ha dividido por el producto de la constante de Boltzmann y el número de partículas.

La forma funcional de la capacidad calorífica es más bien compleja y se representa gráficamente en la Figura 15.5. Como se vio previamente, se observa el comportamiento límite a ambas temperaturas, baja y alta. A baja temperatura,  $C_V$  es cero, entonces aumenta hasta el máximo valor, después del cual el incremento adicional de la temperatura produce un decrecimiento de la capacidad calorífica. Este comportamiento es una reminiscencia de la evolución de la energía en función de la temperatura (Figura 15.2) y se puede deberse al mismo origen, la evolución de las poblaciones del estado en función de la temperatura. La capacidad calorífica es una medida de la capacidad del sistema para la energía absorbida del medio. A las temperaturas más bajas, hay insuficiente energía para acceder al estado excitado, de forma que el sistema de dos niveles es incapaz de absorber energía. Como la energía térmica disponible aumenta, el estado excitado llega a ser accesible y la capacidad calorífica se incrementa. Finalmente, a temperaturas más elevadas, la población de los estados fundamental y excitado alcanzan sus valores límite 0.5. Aquí, el sistema es, de nuevo, incapaz de absorber la energía, y la capacidad calorífica tiende a cero.

### 15.3.1 Capacidad calorífica traslacional

El espaciado de los niveles de energía traslacional es extremadamente pequeño, de forma que mientras las moléculas permanecen en fase gas, es válida la aproximación de alta temperatura. La contribución del movimiento traslacional a la energía molecular media de un gas ideal es

$$U_T = \frac{3}{2} NkT \quad (15.33)$$



Por tanto, la contribución traslacional a  $C_V$  se determina fácilmente tomando la derivada de la expresión precedente con respecto a la temperatura:

$$(C_V)_T = \left( \frac{dU_T}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} Nk \quad (15.34)$$

Este resultado demuestra que la contribución de las traslaciones a la capacidad calorífica a volumen constante, no depende de la temperatura. El valor constante de la contribución traslacional a  $C_V$  cae a muy bajas temperaturas y es consecuencia del denso conjunto de estados traslacionales estrechamente espaciados.

### 15.3.2 Capacidad calorífica rotacional

Suponiendo que el espaciado de energía rotacional es pequeño comparado con  $kT$ , se puede usar la expresión de alta temperatura de la contribución rotacional a la energía media para determinar la contribución rotacional a  $C_V$ . La energía interna depende de la geometría molecular:

$$U_R = NkT \quad (\text{lineal}) \quad (15.35)$$

$$U_R = \frac{3}{2} NkT \quad (\text{no lineal}) \quad (15.36)$$

Usando estas dos ecuaciones, la contribución rotacional a  $C_V$  es

$$(C_V)_R = Nk \quad (\text{lineal}) \quad (15.37)$$

$$(C_V)_R = \frac{3}{2} Nk \quad (\text{no lineal}) \quad (15.38)$$

Nótese que estas expresiones son correctas en el límite de alta temperatura. ¿Qué ocurrirá a baja temperatura? A temperaturas más bajas, hay insuficiente energía térmica para proporcionar población a los niveles de energía rotacional excitados. Por tanto, la capacidad calorífica tiende a cero. Conforme aumenta la temperatura, la capacidad calorífica crece hasta alcanzar el límite a alta temperatura. A estas temperaturas intermedias, la capacidad calorífica debe determinarse evaluando  $q_R$  en forma de suma.

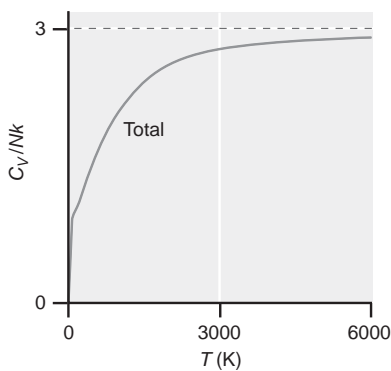
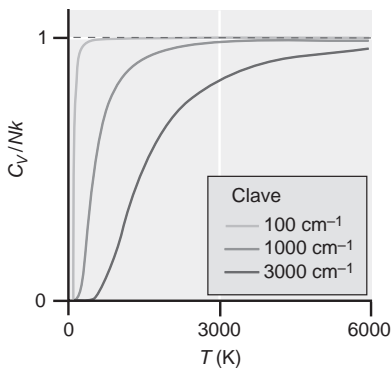
### 15.3.3 Capacidad calorífica vibracional

En contraste con las traslaciones y rotaciones, el límite de alta temperatura generalmente no es aplicable a los grados de libertad vibracional. Por tanto, debe evaluarse la forma funcional exacta de la energía, para determinar la contribución vibracional a  $C_V$ . La deducción a menudo es enmarañada, pero aun así es directa. Primero, recordemos que la contribución vibracional a  $U$  es [Ecuación (15.27)]

$$U_V = \frac{Nhc\tilde{\nu}}{e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1} \quad (15.39)$$

Dada esta ecuación, la contribución vibracional a la capacidad calorífica a volumen constante es

$$\begin{aligned} (C_V)_{\text{vib}} &= \left( \frac{dU_V}{dT} \right)_V = -k\beta^2 \left( \frac{dU_V}{d\beta} \right)_V \\ &= -Nk\beta^2 hc\tilde{\nu} \left( \frac{d}{d\beta} (e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1)^{-1} \right)_V \\ &= -Nk\beta^2 hc\tilde{\nu} (-hc\tilde{\nu} e^{\beta hc\tilde{\nu}} (e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1)^{-2})_V \\ (C_V)_{\text{vib}} &= Nk\beta^2 (hc\tilde{\nu})^2 \frac{e^{\beta hc\tilde{\nu}}}{(e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1)^2} \end{aligned} \quad (15.40)$$



**FIGURA 15.6**  
Evolución de la contribución vibracional a  $C_V$  en función de la temperatura. Los cálculos corresponden a una molécula con tres grados de libertad vibracional, como se indica en la parte superior. Las contribuciones de cada modo vibracional (arriba) y la contribución vibracional total (abajo).

La capacidad calorífica se puede expresar en términos de la temperatura vibracional  $\Theta_V$ ,

$$(C_V)_{Vib} = Nk \left( \frac{\Theta_V}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_V/T}}{(e^{\Theta_V/T} - 1)^2} \quad (15.41)$$

Como se mencionó en el Capítulo 14, una molécula poliatómica tiene  $3N - 6$  o  $3N - 5$  grados de libertad vibracional, respectivamente. Cada grado de libertad vibracional contribuye a la capacidad calorífica a volumen constante vibracional global, de forma que

$$(C_V)_{Vib,Total} = \sum_{m=1}^{3N-6 \text{ o } 3N-5} (C_V)_{Vib,m} \quad (15.42)$$

¿Cómo cambia la capacidad calorífica vibracional en función de  $T$ ? La contribución de un grado de libertad vibracional dado depende del espaciado entre los niveles vibracionales con relación a  $kT$ . Por tanto, a las temperaturas más bajas esperamos que la contribución vibracional a  $C_V$  sea cero. Conforme aumenta la temperatura, los modos vibracionales de energía más baja tienen espaciados comparables a  $kT$ , de forma que estos modos contribuirán a la capacidad calorífica. Finalmente, los modos vibracionales de energía más alta contribuyen solo a alta temperatura. En resumen, esperamos que la contribución vibracional a  $C_V$  muestre una significativa dependencia de la temperatura.

La Figura 15.6 presenta la contribución vibracional a  $C_V$  en función de la temperatura, para una molécula triatómica no lineal que tiene tres modos vibracionales no degenerados con  $\tilde{\nu}$  igual a 100, 1000 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ . Como era de esperar, el modo de frecuencia más baja contribuye a la capacidad calorífica a temperaturas bajas, alcanzando un valor constante de  $Nk$  para temperaturas que superan en exceso a  $\Theta_V$  para una vibración dada. Conforme la temperatura crece, cada modo vibracional de energía sucesivamente más alta comienza a contribuir a la capacidad calorífica y alcanzan el mismo valor límite de  $k$  a temperaturas más elevadas. Finalmente, la capacidad calorífica vibracional total, que es simplemente la suma de las contribuciones de los modos individuales, se aproxima al valor límite de  $3Nk$ .

El comportamiento ilustrado en la Figura 15.6 muestra que para las temperaturas donde  $kT \gg hc\tilde{\nu}$ , la capacidad calorífica se aproxima al valor constante, sugiriendo que, como las traslaciones y rotaciones, hay un límite de alta temperatura para la contribución vibracional a  $C_V$ . Recordemos que la aproximación a alta temperatura para la energía media de un grado de libertad vibracional individual, es

$$U_V = \frac{N}{\beta} = NkT \quad (15.43)$$

La diferenciación de esta expresión con respecto a la temperatura revela que la contribución a  $C_V$  es ciertamente igual a  $Nk$  para cada modo vibracional en el límite de alta temperatura, como se ilustra en la Figura 15.6 y como era de esperar a partir del teorema de equipartición.



## 15.1 Simulación de la capacidad calorífica vibracional

### 15.3.4 Capacidad calorífica electrónica

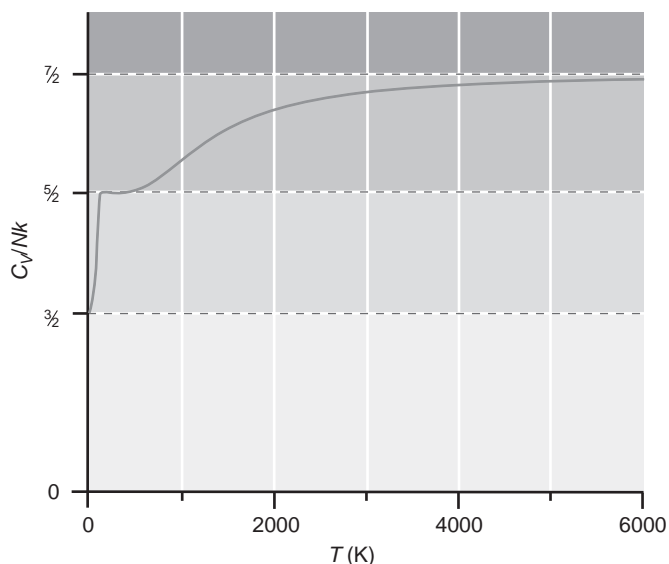
Debido a que la función de partición para el grado de libertad energético es generalmente igual a la degeneración del estado fundamental, la energía media resultante es cero. Por tanto, no hay contribución de estos grados de libertad a la capacidad calorífica a volumen constante. Sin embargo, para sistemas con estados electrónicos excitados que son comparables a  $kT$ , la contribución de los grados de libertad electrónica a  $C_V$  puede ser finita y debe determinarse usando la forma de suma de la función de partición.

### 15.3.5 Revisión

Similar a la energía, la capacidad calorífica a volumen constante global, es simplemente la suma de las contribuciones a la capacidad calorífica de cada grado de libertad individual. Por ejemplo, para una molécula diatómica con grados de libertad traslacional y rotacional bien descrita por la aproximación de alta temperatura tenemos

FIGURA 15.7

La capacidad calorífica a volumen constante para HCl gaseoso en función de la temperatura. Se muestran las contribuciones a la capacidad calorífica de los grados de libertad traslacional (gris claro), rotacional (gris medio) y vibracional (gris oscuro).



$$\begin{aligned}
 (C_V)_{Total} &= (C_V)_T + (C_V)_R + (C_V)_{Vib} \\
 &= \frac{3}{2} Nk + Nk + Nk\beta^2 (hc\tilde{\nu})^2 \frac{e^{\beta hc\tilde{\nu}}}{(e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1)^2} \\
 &= \frac{5}{2} Nk + Nk\beta^2 (hc\tilde{\nu})^2 \frac{e^{\beta hc\tilde{\nu}}}{(e^{\beta hc\tilde{\nu}} - 1)^2} \quad (15.44)
 \end{aligned}$$

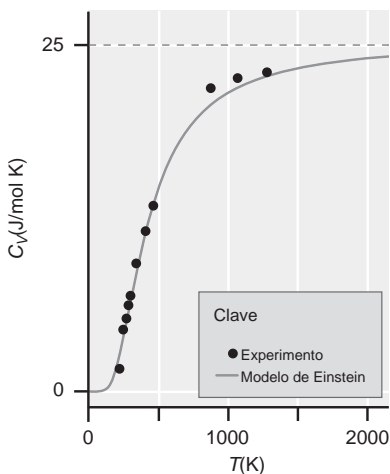
En la Figura 15.7 se presenta la predicción teórica de la capacidad calorífica para HCl gaseoso en función de la temperatura. La figura ilustra que a temperaturas bajas la capacidad calorífica es  $3/2Nk$ , debido a la contribución del movimiento traslacional. Conforme la temperatura aumenta, la contribución rotacional a la capacidad calorífica aumenta, alcanzando el límite de alta temperatura a  $\sim 150$  K, que es aproximadamente 10 veces mayor que la temperatura rotacional de 15.2 K. La dependencia con la temperatura de la contribución rotacional se determinó por evaluación numérica, un procedimiento tedioso que se debe llevar a cabo cuando no es aplicable el límite de alta temperatura. Finalmente, la contribución vibracional a la capacidad calorífica se hace significativa a temperaturas altas, consistente con la temperatura vibracional elevada de esta molécula ( $\sim 4000$  K). La curva que se describe en la figura es teórica y no tiene en cuenta la disociación molecular o las transiciones de fase.

### 15.3.6 El sólido de Einstein

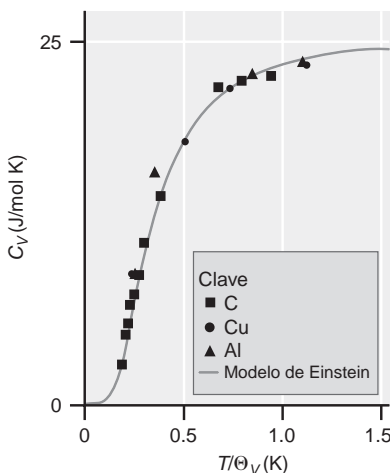
El modelo de **sólido de Einstein** se desarrolló para describir las propiedades termodinámicas de los sistemas atómicos cristalinos. En este modelo, se interpreta que cada átomo ocupa un lugar en la red donde el potencial se describe mediante un oscilador armónico tridimensional. Se supone que todos los osciladores armónicos son separables, de forma que el movimiento del átomo en una dimensión no afecta al movimiento vibracional (es decir, la energía) en dimensiones ortogonales. Finalmente, los osciladores armónicos se suponen que son isoenergéticos, de forma que están caracterizados por la misma frecuencia. Para un cristal conteniendo  $N$  átomos, hay  $3N$  grados de libertad vibracional, y la capacidad calorífica total, es simplemente la suma de las contribuciones de cada uno de los grados de libertad vibracional. Por tanto,

$$(C_V)_{Total} = 3Nk \left( \frac{\Theta_V}{T} \right)^2 \frac{e^{\Theta_V/T}}{(e^{\Theta_V/T} - 1)^2} \quad (15.45)$$

Esta capacidad calorífica total es idéntica a la de una colección de  $3N$  osciladores armónicos. El aspecto importante a notar en la Ecuación (15.45) es que  $C_V$  del cristal a una temperatura dada se predice que depende sólo de la frecuencia vibracional. Esto sugiere que la



**FIGURA 15.8**  
Comparación de  $C_V$  para el diamante con la predicción teórica del modelo de Einstein. El límite clásico de 24.91 J/mol K se muestra con una línea de trazos.



**FIGURA 15.9**  
Comparación de  $C_V$  frente a  $T/\Theta_V$  para C, Cu y Al.

medida de la capacidad calorífica a volumen constante de un cristal atómico en función de la temperatura permite la determinación de la temperatura vibracional característica y la correspondiente frecuencia vibracional. Éste fue uno de los primeros modelos mecanocuánticos usados para describir un observable termodinámico, y probó ser muy útil. Por ejemplo, en la Figura 15.8 se presenta una comparación del modelo de Einstein y el experimento para el diamante ( $\Theta_V = 1320$  K), y el acuerdo es notablemente bueno. Nótese que el modelo predice que la capacidad calorífica alcanzará el valor límite de 24.91 J/mol K, o  $3R$ , a alta temperatura. Este valor límite se conoce como **ley de Dulong y Petit**, y representa la predicción de alta temperatura o clásica de la capacidad calorífica de tales sistemas. La elegancia del modelo de Einstein es que proporciona una razón del fallo de los modelos clásicos a bajas temperaturas, donde se observan desviaciones significativas de la ley de Dulong y Petit. Como se ha visto, la naturaleza cuántica de los grados de libertad vibracional llega a ser extremadamente importante cuando  $\Theta_V > T$ , y el modelo de Einstein proporciona una visión crítica de la naturaleza microscópica de la materia, que la Mecánica Clásica no puede explicar, que se manifiesta en el comportamiento macroscópico.

Una segunda predicción del modelo de Einstein es que una representación de  $C_V$  frente a  $T/\Theta_V$  puede describir la variación de la capacidad calorífica de todos los sólidos. La Figura 15.9 presenta una comparación de esta predicción con los valores experimentales de tres cristales atómicos. El acuerdo es asombroso y sugiere que sólo es necesario medir  $C_V$  a ¡una única temperatura para determinar la  $\Theta_V$  característica de un sólido dado! Además, con  $\Theta_V$  en la mano, la capacidad calorífica a cualquier otra temperatura ¡está definida! En resumen, partiendo de un modelo cuántico de las vibraciones y la matemática de la teoría de la probabilidad, se ha desarrollado una teoría que unifica la capacidad calorífica de los sólidos atómicos. Esto es muy satisfactorio.

El acuerdo entre el modelo de Einstein y el experimento a altas temperaturas es excelente; sin embargo, se han resaltado las discrepancias entre esta teoría y el experimento. Primero, el modelo es aplicable sólo a cristales atómicos, y no reproduce precisamente la dependencia con la temperatura de  $C_V$  en sólidos moleculares. Segundo, el modelo de Einstein predice que la capacidad calorífica muestra una dependencia exponencial a baja temperatura; sin embargo, experimentalmente la capacidad calorífica muestra una dependencia de  $T^3$ . La discrepancia entre el modelo de Einstein y el experimento está ligada al hecho de que las frecuencias normales del cristal no se deben a vibraciones de átomos únicos, sino que se debe al movimiento armónico concertado de todos los átomos. Estas vibraciones de red no están caracterizadas todas por la misma frecuencia. Tratamientos más avanzados de los cristales atómicos, tales como el modelo de Debye, son capaces de reproducir cuantitativamente las capacidades caloríficas cristalinas.

## 15.4 Entropía

La entropía es quizás la propiedad de la materia peor comprendida. Los cursos introductorios de Química, generalmente, describen la entropía como la fuerza directora de una reacción, como un deseo inherente al sistema de incrementar su “azar” o “desorden”. Con la Mecánica Estadística, vemos que la tendencia de un sistema aislado a evolucionar hacia el estado de máxima entropía es una consecuencia directa de la estadística. Para ilustrar este punto, recordemos del Capítulo 13 que un sistema se aproxima al equilibrio alcanzando la configuración de energía con el máximo peso. En otras palabras, la configuración de energía que se observará en el equilibrio corresponde a  $W_{\max}$ . La tendencia de un sistema a maximizar  $W$  y la entropía,  $S$ , sugiere que existe una relación entre estas cantidades. Boltzmann expresa esta relación en la siguiente ecuación, conocida como **fórmula de Boltzmann**:

$$S = k \ln W \quad (15.46)$$

Esta relación establece que la entropía es directamente proporcional a  $\ln(W)$ , con la constante de Boltzmann sirviendo de constante de proporcionalidad. La Ecuación (15.46) aclara que un máximo de  $W$  corresponde a un máximo de  $S$ . Pese a que a primera vista la fórmula

de Boltzmann parece ser, más bien, un enunciado *ad hoc*, esta fórmula es, de hecho, equivalente a la definición termodinámica de entropía discutida en el Capítulo 5. Para ilustrar esta equivalencia, consideremos la energía de un conjunto de partículas. Esta energía es igual a la suma de los productos de las energías de los niveles y los números de ocupación de esos niveles, de forma que

$$E = \sum_n \varepsilon_n a_n \quad (15.47)$$

La diferencial total de  $E$  está dada por

$$dE = \sum_n \varepsilon_n da_n + \sum_n a_n d\varepsilon_n \quad (15.48)$$

Como el volumen es constante en el conjunto canónico, las energías de los niveles son también constantes. Por tanto, el segundo término en la expresión precedente es cero y el cambio de energía está relacionado exclusivamente con los cambios de los números de ocupación de los niveles:

$$dE = \sum_n \varepsilon_n da_n \quad (15.49)$$

La restricción del volumen constante también obliga a que no hay un trabajo de tipo  $P$ - $V$ ; por tanto, por la primera ley de la Termodinámica, el cambio de energía se debe al flujo de calor:

$$dE = dq_{rev} = \sum_n \varepsilon_n da_n \quad (15.50)$$

donde  $dq_{rev}$  es el calor reversible intercambiado entre el sistema y el medio. La definición termodinámica de entropía es

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (15.51)$$

La comparación de las dos últimas ecuaciones proporciona la siguiente definición de entropía:

$$dS = \frac{1}{T} \sum_n \varepsilon_n da_n = k\beta \sum_n \varepsilon_n da_n \quad (15.52)$$

Hemos reescrito  $T^{-1}$  como  $k\beta$  dada nuestra necesidad de  $\beta$  en el paso siguiente de la deducción. La relación que se obtuvo en la deducción de la distribución de Boltzmann presentada en el Capítulo 13 fue:

$$\begin{aligned} \left( \frac{d \ln W}{da_n} \right) + \alpha - \beta \varepsilon_n &= 0 \\ \beta \varepsilon_n &= \left( \frac{d \ln W}{da_n} \right) + \alpha \end{aligned} \quad (15.53)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son constantes (es decir, los multiplicadores de Lagrange de la deducción de la distribución de Boltzmann). Empleando la Ecuación (15.53), la expresión para la entropía es

$$\begin{aligned} dS &= k\beta \sum_n \varepsilon_n da_n = k \sum_n \left( \frac{d \ln W}{da_n} \right) da_n + k \sum_n \alpha da_n \\ &= k \sum_n \left( \frac{d \ln W}{da_n} \right) da_n + k\alpha \sum_n da_n \\ &= k \sum_n \left( \frac{d \ln W}{da_n} \right) da_n \\ &= k(d \ln W) \end{aligned} \quad (15.54)$$

La Ecuación (15.54) es simplemente una forma alternativa de la fórmula de Boltzmann de la Ecuación (15.46). La definición de entropía dada por la fórmula de Boltzmann proporciona profundidad en la comprensión de la entropía, pero ¿cómo se calcula la entropía de un sistema molecular? La respuesta a esta cuestión requiere un poco más de trabajo. De-

bido a que la función de partición proporciona una medida de la accesibilidad del estado de energía, se puede suponer que existe la relación entre la función de partición y la entropía. Esta relación se puede deducir aplicando la fórmula de Boltzmann como sigue:

$$S = k \ln W = k \ln \left( \frac{N!}{\prod_n a_n!} \right) \quad (15.55)$$

que se puede reducir como sigue:

$$\begin{aligned} S &= k \ln \left( \frac{N!}{\prod_n a_n!} \right) \\ &= k \ln N! - k \ln \prod_n a_n! \\ &= k \ln N! - k \sum_n \ln a_n \\ &= k(N \ln N - N) - k \sum_n (a_n \ln a_n - a_n) \\ &= k \left( N \ln N - \sum_n a_n \ln a_n \right) \end{aligned} \quad (15.56)$$

En el último paso se usó la siguiente definición de  $N$ :

$$N = \sum_n a_n \quad (15.57)$$

Usando esta definición de nuevo,

$$\begin{aligned} S &= k \left( N \ln N - \sum_n a_n \ln a_n \right) \\ &= k \left( \sum_n a_n \ln N - \sum_n a_n \ln a_n \right) \\ &= -k \sum_n a_n \ln \frac{a_n}{N} \\ &= -k \sum_n a_n \ln p_n \end{aligned} \quad (15.58)$$

En la última línea de esta ecuación,  $p_n$  es la probabilidad de ocupación del nivel de energía  $n$  como se definió previamente. La ley de distribución de Boltzmann se puede usar para reescribir el término de probabilidad de la Ecuación (15.58) como sigue:

$$\ln p_n = \ln \left( \frac{e^{-\beta \epsilon_n}}{q} \right) = -\beta \epsilon_n - \ln q \quad (15.59)$$

La expresión para la entropía entonces se convierte en

$$\begin{aligned} S &= -k \sum_n a_n \ln p_n \\ &= -k \left( \sum_n a_n (-\beta \epsilon_n - \ln q) \right) \\ &= k\beta \sum_n a_n \epsilon_n + k \sum_n a_n \ln q \\ &= k\beta E + kN \ln q \\ &= \frac{E}{T} + k \ln q^N \\ S &= \frac{E}{T} + k \ln Q = \frac{U}{T} + k \ln Q \end{aligned} \quad (15.60)$$

En esta expresión,  $U$  es la energía térmica del sistema y  $Q$  es la función de participación canónica. En la Ecuación (15.60),  $E$  se reemplaza por  $U$ , consistente con la discusión previa al examinar la energía interna. La energía interna está relacionada con la función de partición canónica por

$$U = - \left( \frac{d \ln Q}{d\beta} \right)_V = kT^2 \left( \frac{d \ln Q}{dT} \right)_V \quad (15.61)$$

Usando esta relación, llegamos a una expresión muy compacta para la entropía:

$$S = \frac{U}{T} + k \ln Q = kT \left( \frac{d \ln Q}{dT} \right)_V + k \ln Q$$

$$S = \left( \frac{d}{dT} (kT \ln Q) \right)_V \quad (15.62)$$

### 15.4.1 Entropía de un gas monoatómico ideal

¿Cuál es la expresión general de la entropía molar de un gas monoatómico ideal? Un gas monoatómico ideal es una colección de partículas indistinguibles. Suponiendo que la función de partición electrónica es la unidad (es decir, el nivel de energía electrónico fundamental es no degenerado), sólo quedan por evaluar los grados de libertad traslacional, resultando que

$$\begin{aligned} S &= \left( \frac{d}{dT} (kT \ln Q) \right)_V = \frac{U}{T} + k \ln Q \\ &= \frac{1}{T} \left( \frac{3}{2} NkT \right) + k \ln \frac{q_{tras}^N}{N!} \\ &= \frac{3}{2} Nk + Nk \ln q_{tras} - k(N \ln N - N) \\ &= \frac{5}{2} Nk + Nk \ln q_{tras} - Nk \ln N \\ &= \frac{5}{2} Nk + Nk \ln \frac{V}{\Lambda^3} - Nk \ln N \\ &= \frac{5}{2} Nk + Nk \ln V - Nk \ln \Lambda^3 - Nk \ln N \\ &= \frac{5}{2} Nk + Nk \ln V - Nk \ln \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} - Nk \ln N \\ &= \frac{5}{2} Nk + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \ln T - Nk \ln \left( \frac{N^{2/3} h^2}{2\pi mk} \right)^{3/2} \\ &= \frac{5}{2} nR + nR \ln V + \frac{3}{2} nR \ln T - nR \ln \left( \frac{n^{2/3} N_A^{2/3} h^2}{2\pi mk} \right) \quad (15.63) \end{aligned}$$

La línea final de la Ecuación (15.63) es una versión de la **ecuación de Sackur-Tetrode**, que puede reescribirse en la forma más compacta:

$$S = nR \ln \left[ \frac{RT e^{5/2}}{\Lambda^3 N_A P} \right] \quad \text{donde} \quad \Lambda^3 = \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{3/2} \quad (15.64)$$

La ecuación de Sackur-Tetrode reproduce muchas de las propiedades termodinámicas clásicas de los gases monoatómicos ideales encontradas previamente. Por ejemplo, consideremos la expansión isotérmica de un gas monoatómico ideal desde un volumen inicial  $V_1$

al volumen final  $V_2$ . La inspección de la forma expandida de la ecuación de Sackur-Tetrode [Ecuación (15.63)] demuestra que todos los términos de esta expresión permanecen inalterados excepto el segundo término que implica al volumen, de forma que

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (15.65)$$

Éste es el mismo resultado obtenido con la Termodinámica Clásica. ¿Qué ocurriría si el cambio de entropía se iniciara con un calentamiento isocórico ( $\Delta V = 0$ )? Usando la diferencia de temperatura entre los estados inicial ( $T_1$ ) y final ( $T_2$ ), la Ecuación (15.63) se transforma en

$$\Delta S = S_{final} - S_{inicial} = \frac{3}{2} nR \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_V \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (15.66)$$

Reconociendo que  $C_V = 3/2R$  para un gas monoatómico ideal, llegamos a un resultado obtenido primeramente en la Termodinámica.

¿Proporciona la ecuación de Sackur-Tetrode alguna información no disponible en la Termodinámica? Claramente, nótese el primer y cuarto términos de la Ecuación (15.63). Estos términos simplemente son constantes, con el último variando con las masas atómicas. La Termodinámica Clásica es totalmente incapaz de explicar el origen de estos términos, y sólo se podría determinar la presencia de estos términos a través de estudios empíricos. Sin embargo, su contribución a la entropía aparece de forma natural (y elegante) cuando usamos la perspectiva estadística.

#### PROBLEMA EJEMPLO 15.5

Determine la entropía molar estándar del Ne y Kr en condiciones termodinámicas estándar.

#### Solución

Comenzando con la expresión de la entropía deducida en el texto:

$$\begin{aligned} S &= \frac{5}{2} R + R \ln \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right) - R \ln N_A \\ &= \frac{5}{2} R + R \ln \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right) - 54.75R \\ &= R \ln \left( \frac{V}{\Lambda^3} \right) - 52.25R \end{aligned}$$

El estado estándar convencional se define por  $T = 298 \text{ K}$  y  $V_m = 24.4 \text{ l}$  ( $0.0244 \text{ m}^3$ ). La longitud de onda térmica del Ne es

$$\begin{aligned} \Lambda &= \left( \frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{1/2} = \left( \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{2\pi \left( \frac{0.02018 \text{ kg mol}^{-1}}{N_A} \right) (1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1})(298 \text{ K})} \right)^{1/2} \\ &= 2.25 \times 10^{-11} \text{ m} \end{aligned}$$

Usando este valor para la longitud de onda térmica, la entropía es

$$\begin{aligned} S &= R \ln \left( \frac{0.0244 \text{ m}^3}{(2.25 \times 10^{-11} \text{ m})^3} \right) - 52.25R \\ &= 69.83R - 52.25R = 17.59R = 146 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

El valor experimental es  $146.48 \text{ J/mol K}$ . En lugar de determinar la entropía del Kr directamente, es más fácil determinar la diferencia de entropía relativa al Ne:



$$\begin{aligned}
 \Delta S &= S_{Kr} - S_{Ne} = S = R \ln \left( \frac{V}{\Lambda_{Kr}^3} \right) - R \ln \left( \frac{V}{\Lambda_{Ne}^3} \right) \\
 &= R \ln \left( \frac{\Lambda_{Ne}}{\Lambda_{Kr}} \right)^3 \\
 &= 3R \ln \left( \frac{\Lambda_{Ne}}{\Lambda_{Kr}} \right) \\
 &= 3R \ln \left( \frac{m_{Kr}}{m_{Ne}} \right)^{1/2} \\
 &= \frac{3}{2} R \ln \left( \frac{m_{Kr}}{m_{Ne}} \right) = \frac{3}{2} R \ln(4.15) \\
 &= 17.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}
 \end{aligned}$$

Usando esta diferencia, la entropía molar estándar del Kr es

$$S_{Kr} = \Delta S + S_{Ne} = 164 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

El valor experimental es 163.89 J/mol K, está en excelente acuerdo con el valor calculado.

Cuando se calcula la entropía de un gas ideal que consta de moléculas diatómicas o poliatómicas, es mejor comenzar con la expresión general de la entropía [Ecuación (15.62)] y expresar la función de partición canónica en términos del producto de las funciones de partición molecular de cada grado de libertad energético. Añadiendo a la entropía traslacional el término deducido anteriormente para un gas monoatómico ideal, cuando se calcula la entropía, se deben incluir también las contribuciones de la energía rotacional, vibracional y electrónicos.

## 15.5 Entropía residual

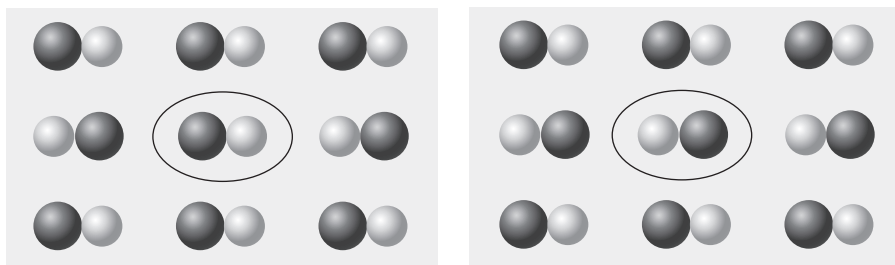
Como ilustramos en el Problema Ejemplo 15.5, cuando se compara la entropía calculada usando la Mecánica Estadística, con el experimento, se observa un buen acuerdo para una gran variedad de sistemas atómicos y moleculares. Sin embargo, en muchos sistemas moleculares, este acuerdo es menos que ideal. Un ejemplo famoso de un sistema tal es el monóxido de carbono en el que la entropía calculada a la temperatura y presión estándares termodinámicas es  $197.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y el valor experimental sólo es  $193.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . En éste y en otros sistemas, la entropía calculada es siempre mayor que la observada experimentalmente.

La razón de la discrepancia sistemática entre las entropías calculadas y experimentales en tales sistemas es la **entropía residual**, o entropía asociada con la orientación molecular en el cristal molecular a baja temperatura. Usando el CO como ejemplo, el débil momento eléctrico dipolar de la molécula obliga a que las interacciones dipolo-dipolo no jueguen un papel dominante en la determinación de la orientación de una molécula de CO en relación a las moléculas vecinas en un cristal. Por tanto, cada CO puede adoptar una de las dos orientaciones, como se ilustra en la Figura 15.10. El sólido correspondiente a las posibles orientaciones del CO tendrá un grado de azar inherente. Debido a que cada molécula de CO puede asumir una de las dos orientaciones posibles, la entropía asociada a este desorden orientacional es

$$S = k \ln W = k \ln 2^N = Nk \ln 2 = nR \ln 2 \quad (15.67)$$

FIGURA 15.10

Origen de la entropía residual del CO. Cada molécula de CO del sólido puede tener una de las dos posibles orientaciones, como se ilustra en el CO central. Cada CO tiene dos orientaciones posibles, de forma que el número total de disposiciones posibles es  $2^N$  donde  $N$  es el número de moléculas de CO.



En la Ecuación (15.67),  $W$  es el número total de disposiciones posibles del CO, y es igual a  $2^N$  donde  $N$  es el número de moléculas de CO. Para un sistema que consta de 1 mol de CO, se predice que la entropía residual es  $R \ln 2$  o  $5.76 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , aproximadamente igual a la diferencia entre los valores de entropía experimental y calculado.

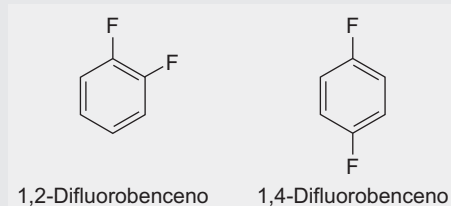
Finalmente, nótese que el concepto de entropía residual aporta luz sobre el origen de la tercera ley de la Termodinámica. Como se discutió en el Capítulo 5, la tercera ley establece que la entropía de una sustancia cristalina pura es cero a 0 K. Por “puro y cristalino”, la tercera ley significa que el sistema debe ser puro con respecto a ambas, composición (es decir, un único componente) y orientación en el sólido a 0 K. Para un sistema puro tal,  $W = 1$  y de forma correspondiente  $S = 0$  por la Ecuación (15.67). Por tanto, la definición de la entropía cero proporcionada por la tercera ley es una consecuencia derivada de la naturaleza estadística de la materia.

#### PROBLEMA EJEMPLO 15.6

Los radios de Van der Waals de H y F son similares, de forma que los efectos estéricos de las moléculas ordenadas en el cristal son mínimos. ¿Es de esperar que las entropías molares residuales de los cristales de 1,2-difluorobenceno y 1,4-difluorobenceno sean la misma?

#### Solución

Las estructuras de 1,2-difluorobenceno y 1,4-difluorobenceno se muestran aquí:



En el 1,2-difluorobenceno cristalino, hay seis disposiciones posibles que se pueden visualizar por rotación de la molécula en torno al eje de simetría  $C_6$  de la molécula. Por tanto,  $W = 6^N$  y

$$S = k \ln W = k \ln 6^N = N_A k \ln 6 = R \ln 6$$

Similarmente, para el 1,4-difluorobenceno, hay tres disposiciones posibles, de forma que  $W = 3^N$  y  $S = R \ln 3$ . Es de esperar que las entropías molares residuales difieran de las de los cristales moleculares que implican a estas especies.

## 15.6 Otras funciones termodinámicas

La discusión hasta aquí ilustra la convergencia de las perspectivas estadística y termodinámica y es impresionante la utilidad de la perspectiva estadística para ilustrar las contribuciones destacables a las propiedades macroscópicas de la materia. La relación entre la

función de partición canónica y otras cantidades termodinámicas se pueden deducir usando las siguientes relaciones termodinámicas familiares para la entalpía,  $H$ , energía de Helmholtz,  $A$ , y energía de Gibbs,  $G$ :

$$H = U + PV \quad (15.68)$$

$$A = U - TS \quad (15.69)$$

$$G = H - TS \quad (15.70)$$

Usando estas expresiones, se pueden deducir las relaciones entre la función de partición canónica y las cantidades termodinámicas previas.

### 15.6.1 Energía de Helmholtz

Comenzando con la definición termodinámica de  $A$  de la Ecuación (15.69), la relación de esta cantidad con la función de partición canónica es

$$\begin{aligned} A &= U - TS \\ &= U - T \left( \frac{U}{T} + k \ln Q \right) \\ A &= -kT \ln Q \end{aligned} \quad (15.71)$$

La **energía de Helmholtz** proporciona una interesante vía para obtener una relación bien conocida: la ley del gas ideal. A partir de la Termodinámica, la presión se relaciona con la energía de Helmholtz por

$$P = \left( \frac{-\partial A}{\partial V} \right)_T \quad (15.72)$$

Sustituyendo la definición de  $A$  proporcionada por la Ecuación (15.71) en la ecuación precedente,

$$\begin{aligned} P &= \left( \frac{-\partial}{\partial V} (-kT \ln Q) \right)_T \\ &= kT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln Q \right)_T \end{aligned} \quad (15.73)$$

La función de partición canónica para un gas ideal es

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

Sustituyendo esta expresión por la función de partición canónica en la ecuación precedente,

$$\begin{aligned} P &= kT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln \frac{q^N}{N!} \right)_T \\ &= kT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln q^N - \frac{\partial}{\partial V} \ln N! \right)_T \\ &= kT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln q^N \right)_T \\ &= NkT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln q \right)_T \end{aligned} \quad (15.74)$$

Para un gas monoatómico,

$$q = \frac{V}{\Lambda^3} \quad (15.75)$$

de forma que

$$\begin{aligned}
 P &= NkT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln \frac{V}{\Lambda^3} \right)_T \\
 &= NkT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln V - \frac{\partial}{\partial V} \ln \Lambda^3 \right)_T \\
 &= NkT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln V \right)_T \\
 &= \frac{NkT}{V} = \frac{nRT}{V}
 \end{aligned} \tag{15.76}$$

Este resultado no tiene nada que remarcar. Esta relación se obtuvo primero a partir de medidas empíricas, expresadas mediante las leyes de Boyle, Charles, Avogadro y Gay-Lussac. Sin embargo, al deducir esta relación no hemos empleado esas leyes empíricas. En lugar de ello, partiendo de un modelo mecanocuántico para el movimiento traslacional, hemos deducido la ley del gas ideal desde una perspectiva puramente teórica. Otra vez de nuevo la Mecánica Estadística ha proporcionado la comprensión de una propiedad macroscópica. Este ejemplo ilustra una de las mayores contribuciones de la Mecánica Estadística a la Química Física: la capacidad de predecir relaciones que se han deducido hace mucho de observaciones empíricas, y subsiguientemente se han establecido como leyes termodinámicas. Como punto final, una objeción que se puede formular es que la deducción precedente se ha llevado a cabo para un gas monoatómico. Sin embargo, al lector escéptico se le anima a demostrar que este resultado se mantiene también en sistemas poliatómicos, una tarea que se propone como problema al final de este capítulo.

### 15.6.2 Entalpía

Usando la definición termodinámica de entropía de la Ecuación (15.68), esta cantidad se puede expresar en términos de la función de partición canónica, como sigue:

$$\begin{aligned}
 H &= U + PV \\
 &= \left( \frac{-\partial}{\partial \beta} \ln Q \right)_V + V \left( \frac{-\partial A}{\partial V} \right)_T \\
 &= \left( \frac{-\partial}{\partial \beta} \ln Q \right)_V + V \left( \frac{-\partial}{\partial V} (-kT \ln Q) \right)_T \\
 &= kT^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln Q \right)_V + VkT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln Q \right)_T \\
 H &= T \left[ kT \left( \frac{\partial}{\partial T} \ln Q \right)_V + Vk \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln Q \right)_T \right]
 \end{aligned} \tag{15.77}$$

Pese a que la Ecuación (15.77) es correcta, claramente requiere un poco de trabajo para implementarla. No obstante, la perspectiva estadística ha mostrado que se puede relacionar la entalpía con los detalles moleculares microscópicos, a través de la función de partición. Cuando se calcula la entalpía, a menudo es fácil usar una combinación de las perspectivas termodinámica y estadística, como demuestra el siguiente ejemplo.

#### PROBLEMA EJEMPLO 15.7

¿Cuál es la entalpía de 1 mol de un gas ideal monoatómico?

#### Solución

Una aproximación a este problema es comenzar con la expresión de la función de partición canónica en términos de la función de partición molecular para un gas

monoatómico ideal y evaluar el resultado. Sin embargo, una aproximación más eficiente es comenzar con la definición termodinámica de la entalpía:

$$H = U + PV$$

Recordemos que la contribución traslacional a  $U$  es  $3/2RT$ , y éste es el único grado de libertad operativo en un gas monoatómico. Además, podemos aplicar la ley del gas ideal (ya que tenemos que demostrar su validez desde una perspectiva estadística) de forma que la entalpía simplemente es

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ &= \frac{3}{2}RT + RT \\ &= \frac{5}{2}RT \end{aligned}$$

Se anima al lector interesado a obtener este resultado a través de una evaluación completa de la expresión estadística de la entalpía.

### 15.6.3 Energía de Gibbs

Quizás la función de estado más importante que emerge de la Termodinámica es la **energía de Gibbs**. Usando esta cantidad, se puede determinar si una reacción química ocurrirá espontáneamente. La expresión estadística de la energía libre de Gibbs se deduce también partiendo de la definición termodinámica de esta cantidad [Ecuación (15.70)]:

$$\begin{aligned} G &= A + PV \\ &= -kT \ln Q + V kT \left( \frac{\partial}{\partial V} \ln Q \right)_T \\ G &= -kT \left[ \ln Q - V \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \right] \end{aligned} \quad (15.78)$$

Se han empleado expresiones deducidas previamente para la energía de Helmholtz y la presión para llegar al resultado de la Ecuación (15.78). Se puede deducir un resultado más intuitivo aplicando la relación precedente a un gas ideal tal que  $PV = nRT = NkT$ . Con esta relación:

$$\begin{aligned} G &= A + PV \\ &= -kT \ln Q + NkT \\ &= -kT \ln \left( \frac{q^N}{N!} \right) + NkT \\ &= -kT \ln q^N + kT \ln N! + NkT \\ &= -NkT \ln q + kT(N \ln N - N) + NkT \\ &= -NkT \ln q + NkT \ln N \\ G &= -NkT \ln \left( \frac{q}{N} \right) = -nRT \ln \left( \frac{q}{N} \right) \end{aligned} \quad (15.79)$$

Esta relación es extremadamente importante porque permite penetrar en el origen de la energía de Gibbs. A temperatura constante, el prefactor  $nRT$  de la expresión de  $G$  es equivalente para todas las especies; por tanto, las diferencias de la energía de Gibbs se tienen que deber a la función de partición. Como la energía de Gibbs es proporcional a  $-\ln(q)$ , un aumento del valor de la función de partición producirá una energía de Gibbs más baja. La función de partición cuantifica el número de estados que son accesibles a una temperatura

dada; por tanto, la perspectiva estadística obliga a que las especies con un número comparativamente alto de estados de energía accesibles tengan una baja energía de Gibbs. Esta relación tendrá profundas consecuencias cuando discutamos en la sección siguiente el equilibrio químico.

### PROBLEMA EJEMPLO 15.8

Calcule la energía de Gibbs para 1 mol de Ar a 298.15 K y presión estándar ( $10^5$  Pa) suponiendo que el gas muestra comportamiento ideal.

#### Solución

El argón es un gas monoatómico; por tanto,  $q = q_{tras}$ . Usando la Ecuación (15.83),

$$\begin{aligned} G^\circ &= -nRT \ln\left(\frac{q}{N}\right) = -nRT \ln\left(\frac{V}{N\Lambda^3}\right) \\ &= -nRT \ln\left(\frac{kT}{P\Lambda^3}\right) \end{aligned}$$

El superíndice de  $G$  indica las condiciones termodinámicas estándar de 298.15 K y 1 bar. En el último paso, se ha usado la ley del gas ideal para expresar  $V$  en términos de  $P$ , y se han usado las relaciones  $N = nN_A$  y  $R = N_A k$ . Las unidades de presión deben ser Pa = J m<sup>-3</sup>. Resolviendo para el término de longitud de onda térmica,  $\Lambda^3$ , obtenemos

$$\begin{aligned} \Lambda^3 &= \left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} = \left(\frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ Js})^2}{2\pi \left(\frac{0.040 \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}\right) (1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})}\right)^{3/2} \\ &= 4.09 \times 10^{-33} \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Con este resultado,  $G^\circ$  es

$$\begin{aligned} G^\circ &= -nRT \ln\left(\frac{kT}{P\Lambda^3}\right) = -(1 \text{ mol})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \\ &\quad \times (298 \text{ K}) \ln\left(\frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})}{(10^5 \text{ Pa})(4.09 \times 10^{-33} \text{ m}^3)}\right) \\ &= -3.99 \times 10^4 \text{ J} = -39.9 \text{ kJ} \end{aligned}$$

## 15.7 Equilibrio químico

Considere la siguiente reacción genérica:



El cambio de energía libre de Gibbs en esta reacción está relacionado con la energía de Gibbs de las especies asociadas, como sigue:

$$\Delta G^\circ = cG_C^\circ + dG_D^\circ - aG_A^\circ - bG_B^\circ \quad (15.81)$$

En esta expresión, el superíndice indica el estado termodinámico estándar. Además, la constante de equilibrio  $K$  está dada por

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (15.82)$$

En la sección previa de este capítulo, la energía de Gibbs estaba relacionada con la función de partición molecular. Por tanto, será posible definir  $\Delta G^\circ$  y  $K$  en términos de las funciones de

partición de las distintas especies implicadas. Este desarrollo se puede iniciar sustituyendo en nuestra expresión de  $\Delta G^\circ$  de la Ecuación (15.81) la definición de  $G$  dada en la Ecuación (15.79):

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= c \left( -RT \ln \left( \frac{q_C^\circ}{N} \right) \right) + d \left( -RT \ln \left( \frac{q_D^\circ}{N} \right) \right) - a \left( -RT \ln \left( \frac{q_A^\circ}{N} \right) \right) \\ &\quad - b \left( -RT \ln \left( \frac{q_B^\circ}{N} \right) \right) \\ &= -RT \left( \ln \left( \frac{q_C^\circ}{N} \right)^c + \ln \left( \frac{q_D^\circ}{N} \right)^d - \ln \left( \frac{q_A^\circ}{N} \right)^a - \ln \left( \frac{q_B^\circ}{N} \right)^b \right) \\ &= -RT \ln \left( \frac{\left( \frac{q_C^\circ}{N} \right)^c \left( \frac{q_D^\circ}{N} \right)^d}{\left( \frac{q_A^\circ}{N} \right)^a \left( \frac{q_B^\circ}{N} \right)^b} \right)\end{aligned}\quad (15.83)$$

La comparación de la relación precedente con la definición termodinámica de  $\Delta G^\circ$  demuestra que la constante de equilibrio se puede definir como sigue:

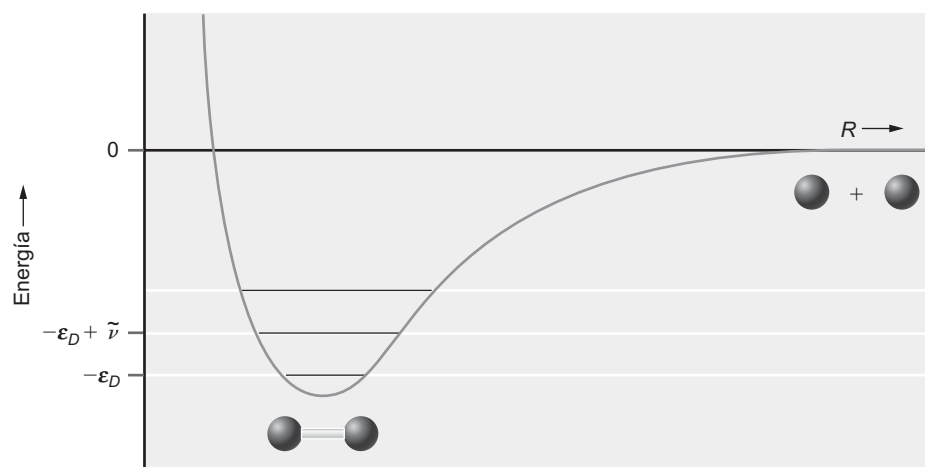
$$K_P = \frac{\left( \frac{q_C^\circ}{N} \right)^c \left( \frac{q_D^\circ}{N} \right)^d}{\left( \frac{q_A^\circ}{N} \right)^a \left( \frac{q_B^\circ}{N} \right)^b}\quad (15.84)$$

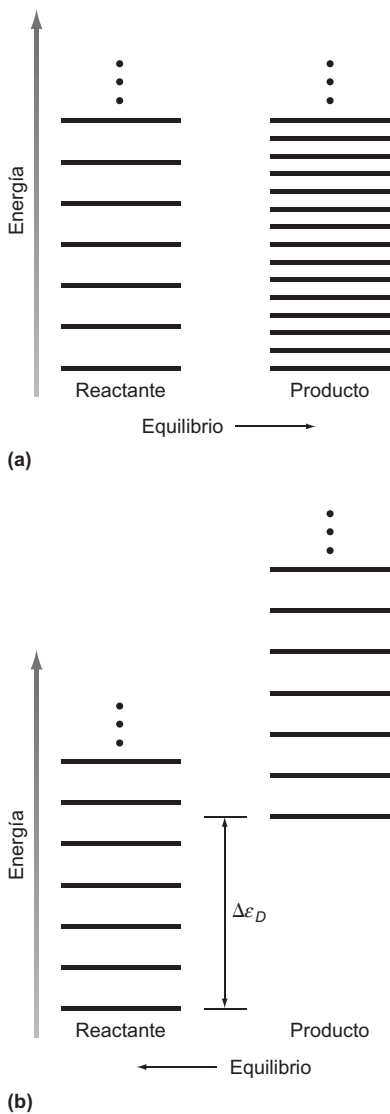
Pese a que la Ecuación (15.84) es correcta como se ha escrito, hay un detalle final a considerar. Específicamente, imagine tomar la relación precedente a  $T = 0$  K de forma que sólo están poblados los estados de energía más bajos de todos los grados de libertad energéticos. Los estados fundamentales traslacional y rotacional de todas las especies son equivalentes; sin embargo, los estados fundamentales vibracional y electrónico no lo son. La Figura 15.11 ilustra el origen de esta discrepancia. La figura ilustra el potencial *vibrónico* (vibracional y electrónico) fundamental de una molécula diatómica. La presencia de un enlace entre los dos átomos de la molécula disminuye la energía de la molécula con relación a los fragmentos atómicos separados. Debido a que la energía de los fragmentos atómicos se define como cero, el estado vibracional fundamental está por debajo de cero en una cantidad igual a la **energía de disociación** de la molécula,  $\epsilon_D$ . Además, las diferentes moléculas tendrán diferentes valores de la energía de disociación, de forma que esta posición del cero será específico de la molécula.

El establecimiento de un estado de referencia común para los grados de libertad vibracional y electrónico se completa como sigue. Primero, las diferencias de  $\epsilon_D$  se pueden in-

FIGURA 15.11

La curva de energía potencial del estado fundamental de una molécula diatómica. Se indican los tres niveles de energía vibracionales más bajos.





**FIGURA 15.12**  
Interpretación estadística del equilibrio. (a) Se describen especies reactante y producto que tienen la misma energía. Sin embargo, el espaciado de energía del producto es inferior al del reactante, de forma que están disponibles los estados del producto a baja temperatura. Por tanto, el equilibrio estará ligado al producto. (b) Se describen las especies reactante y producto que tienen el mismo espaciado entre los estados. En este caso, los estados del producto tienen mayor energía que los del reactante, de forma que el equilibrio está ligado al reactante.

corporar en la parte vibracional del problema, de forma que la función de partición electrónica permanece idéntica a nuestra anterior definición. Volviendo al problema vibracional, la expresión general de la función de partición se puede escribir incorporando  $\varepsilon_D$  como sigue:

$$\begin{aligned} q'_{vib} &= \sum_n e^{-\beta \varepsilon_n} = e^{-\beta(-\varepsilon_D)} + e^{-\beta(-\varepsilon_D+\tilde{\nu})} + e^{-\beta(-\varepsilon_D+2\tilde{\nu})} + \dots \\ &= e^{\beta \varepsilon_D} (1 + e^{-\beta \tilde{\nu}} + e^{-2\beta \tilde{\nu}} + \dots) \\ &= e^{\beta \varepsilon_D} q_{vib} \end{aligned} \quad (15.85)$$

En otras palabras, la forma corregida de la función de partición vibracional es, simplemente, el producto de  $q_{vib}$  original (sin energía del punto cero) por un factor que corrige el desplazamiento de la energía debido a la disociación. Con este factor de corrección en su sitio, los estados vibracionales fundamentales se hacen todos cero. Por tanto, la expresión final de la constante de equilibrio es

$$K_P = \frac{\left(\frac{q_C^\circ}{N}\right)^c \left(\frac{q_D^\circ}{N}\right)^d}{\left(\frac{q_A^\circ}{N}\right)^a \left(\frac{q_B^\circ}{N}\right)^b} e^{\beta(c\varepsilon_C + d\varepsilon_D - a\varepsilon_A - b\varepsilon_B)} = \frac{\left(\frac{q_C^\circ}{N}\right)^c \left(\frac{q_D^\circ}{N}\right)^d}{\left(\frac{q_A^\circ}{N}\right)^a \left(\frac{q_B^\circ}{N}\right)^b} e^{-\beta \Delta \varepsilon} \quad (15.86)$$

Las energías de disociación necesarias para evaluar la Ecuación (15.86) se obtienen fácilmente usando técnicas espectroscópicas.

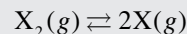
¿Qué aportación proporciona esta expresión a la constante de equilibrio? La Ecuación (15.86) se puede ver constituida por dos partes. La primera parte es la ratio de las funciones de partición de productos y reactantes. Debido a que las funciones de partición cuantifican el número de estados disponibles, esta ratio obliga a que el equilibrio favorezca aquellas especies con mayor número de estados de energía disponibles a una temperatura dada. La segunda mitad es la energía de disociación. Este término obliga a que el equilibrio favorezca aquellas especies con estados de energía más bajos. Este comportamiento se ilustra en la Figura 15.12. La parte superior de la figura muestra una especie reactante y producto que tienen la misma energía en el estado fundamental. La única diferencia entre las dos es que la especie producto tiene más estados de energía accesibles a una temperatura dada que el reactante. Otra forma de interpretar esta relación es que la función de partición que describe el producto será mayor que la del reactante, a la misma temperatura, de forma que, en el equilibrio, se favorecerá el producto ( $K > 1$ ). En la parte de abajo de la figura, los espaciados de energía del reactante y del producto son equivalentes; sin embargo, los estados del producto están situados más altos en energía que los del reactante. En este caso, el equilibrio estará ligado al reactante ( $K < 1$ ).

#### PROBLEMA EJEMPLO 15.9

¿Cuál es la forma general de la constante de equilibrio para la disociación de una molécula diatómica?

#### Solución

La energía de disociación es



Primero necesitamos deducir las funciones de partición que describen los reactantes y los productos. Los productos son especies monoatómicas, de forma que son relevantes los grados de libertad de traslación y electrónico. La función de partición es entonces

$$q_X^\circ = q_T^\circ q_E = \left( \frac{V^\circ}{\Lambda_X^3} \right) g_o$$



Los superíndices indican las condiciones termodinámicas estándar. En estas condiciones,  $V^\circ = RT/P^\circ$  (para 1 mol) de forma que

$$q_X^\circ = q_T^\circ q_E^\circ = \left( \frac{RT}{\Lambda_X^3 P^\circ} \right) g_o$$

Para cantidades molares,  $N = N_A$  de forma que

$$\frac{q_X^\circ}{N_A} = \frac{g_o RT}{N_A \Lambda_X^3 P^\circ}$$

La función de partición de  $X_2$  será equivalente a la de  $X$ , con la suma de los grados de libertad rotacional y vibracional:

$$\frac{q_{X_2}^\circ}{N_A} = \frac{g_o RT}{N_A \Lambda_{X_2}^3 P^\circ} q_R q_V$$

Usando las expresiones precedentes, la constante de equilibrio para la disociación de una diatómica es

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{\left( \frac{q_X^\circ}{N_A} \right)^2}{\left( \frac{q_{X_2}^\circ}{N_A} \right)} e^{-\beta \epsilon_D} = \frac{\left( \frac{g_{o,X} RT}{N_A \Lambda_X^3 P^\circ} \right)^2}{\left( \frac{g_{o,X_2} RT}{N_A \Lambda_{X_2}^3 P^\circ} \right) q_R q_V} e^{-\beta \epsilon_D} \\ &= \left( \frac{g_{o,X}^2}{g_{o,X_2}} \right) \left( \frac{RT}{N_A P^\circ} \right) \left( \frac{\Lambda_{X_2}^3}{\Lambda_X^6} \right) \frac{1}{q_R q_V} e^{-\beta \epsilon_D} \end{aligned}$$

Como ejemplo específico, podemos usar la expresión precedente para predecir  $K_p$  para la disociación del  $I_2$  a 298 K dado por los parámetros siguientes:

$$\begin{aligned} g_{o,I} &= 4 \quad \text{y} \quad g_{o,I_2} = 1 \\ \Lambda_I &= 3.20 \times 10^{-12} \text{ m} \quad \text{y} \quad \Lambda_{I_2} = 2.26 \times 10^{-12} \text{ m} \\ q_R &= 2773 \\ q_V &= 1.58 \\ \epsilon_D &= 12\,461 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

La evaluación de las longitudes de onda térmicas se llevaron a cabo  $q_R$  y  $q_V$  como se describió en el Capítulo 14. Dados estos valores,  $K_p$  es

$$\begin{aligned} K_p &= \left( \frac{g_{o,I}^2}{g_{o,I_2}} \right) \left( \frac{RT}{N_A P^\circ} \right) \left( \frac{\Lambda_{I_2}^3}{\Lambda_I^6} \right) \frac{1}{q_R q_V} e^{-\beta \epsilon_D} \\ &= (16)(4.06 \times 10^{-26} \text{ m}^3) \left( \frac{(2.26 \times 10^{-12} \text{ m})^3}{(3.20 \times 10^{-12} \text{ m})^6} \right) \frac{1}{(2773)(1.58)} \exp \left[ \frac{-hc(12\,461 \text{ cm}^{-1})}{kT} \right] \\ &= (1.59 \times 10^6) \exp \left[ \frac{-(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3.00 \times 10^{10} \text{ cm s}^{-1})(12461 \text{ cm}^{-1})}{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})} \right] \\ &= 1.10 \times 10^{-20} \end{aligned}$$

Usando los valores tabulados de  $\Delta G$  proporcionados atrás en el texto y la relación  $\Delta G = -RT \ln K$ , se obtiene un valor de  $K = 6 \times 10^{-22}$  para esta reacción.

## Para lecturas adicionales

- Chandler, D., *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford, New York, 1987.
- Hill, T., *Statistical Mechanics. Principles and Selected Applications*. Dover, New York, 1956.
- Linstrom, P. J. y Mallard, W. G., Eds., *NIST Chemistry Webbook: NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, obtenido de <http://webbook.nist.gov/chemistry>. (Este sitio tiene una base de datos de propiedades termodinámicas y espectroscópicas donde se pueden buscar numerosas especies atómicas y moleculares.)
- McQuarrie, D., *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1973.
- Nash, L. K., “On the Boltzmann Distribution Law”, *J. Chemical Education* 59 (1982), 824.
- Nash, L. K., *Elements of Statistical Thermodynamics*. Addison-Wesley, San Francisco, 1972.
- Noggle, J. H., *Physical Chemistry*. HarperCollins, New York, 1996.
- Townes, C. H. y A. L. Schallow, *Microwave Spectroscopy*. Dover, New York, 1975. (Este libro contiene un excelente apéndice de constantes espectroscópicas.)
- Widom, B., *Statistical Mechanics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2002.

## Vocabulario

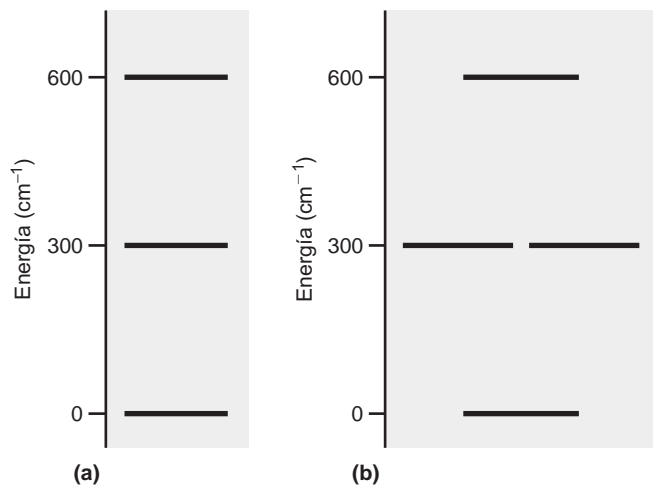
capacidad calorífica	energía de disociación	energía total
capacidad calorífica electrónica	energía de Gibbs	entropía residual
capacidad calorífica rotacional	energía de Helmholtz	fórmula de Boltzmann
capacidad calorífica traslacional	energía interna	ley de Dulong y Petit
capacidad calorífica vibracional	energía media	sólido de Einstein
ecuación de Sackur–Tetrode	energía promedio	sistemas de dos niveles

## Cuestiones sobre conceptos

- C15.1** ¿Cuál es la relación entre la energía de un conjunto y el concepto termodinámico de energía interna?
- C15.2** Relacione los grados de libertad energéticos que se espera que contribuyan a la energía interna a 298 K en una molécula diatómica. Dada esta lista, ¿qué información espectroscópica necesita para determinar numéricamente la energía interna?
- C15.3** Relacione los grados de libertad energéticos para los que la contribución a la energía interna determinada por la Mecánica Estadística es igual a la predicción del teorema de equipartición a 289 K.
- C15.4** Escriba la contribución a la capacidad calorífica a volumen constante de las traslaciones y rotaciones de un gas ideal monoatómico, diatómico y uno poliatómico no lineal, suponiendo que el límite a alta temperatura es apropiado para los grados de libertad rotacional.
- C15.5** ¿Cuándo contribuirán los grados de libertad rotacional con  $R$  o  $3/2R$  (lineal y no lineal, respectivamente) a la capacidad calorífica molar a volumen constante? ¿Cuándo contribuirá un grado de libertad vibracional con  $R$  a la capacidad calorífica molar?
- C15.6** ¿Por qué los grados de libertad electrónicos, generalmente no contribuyen a la capacidad calorífica a volumen constante?
- C15.7** ¿Cuál es la fórmula de Boltzmann y cómo se puede usar para predecir la entropía residual?
- C15.8** ¿Cómo proporciona la fórmula de Boltzmann una explicación de la tercera ley de la Termodinámica?
- C15.9** ¿Qué cantidad termodinámica se usa para deducir la ley del gas ideal de un gas monoatómico? ¿Qué función de partición molecular se emplea en esta deducción? ¿Por qué?
- C15.10** ¿Cuál es la definición de “cero” de energía que se emplea al construir la expresión mecano estadística de la constante de equilibrio? ¿Por qué fue necesaria esta definición?
- C15.11** Suponga que tiene una expresión de equilibrio que implica solamente a especies monoatómicas. ¿Qué diferencia de energía entre reactantes y productos usaría en la expresión de  $K_p$ ?

## Problemas

**P15.1** Considere dos conjuntos molares separados de partículas caracterizadas por los siguientes diagramas de niveles de energía:



Deduzca las expresiones para la energía interna de cada conjunto. A 298 K, ¿qué conjunto se espera que tenga la energía interna más elevada?

**P15.2** ¿Cuál es la contribución a la energía interna de las traslaciones en un gas monoatómico ideal confinado a moverse sobre una superficie? ¿Cuál es la contribución que se espera a partir del teorema de equipartición?

**P15.3** Para un sistema de niveles de energía,  $\varepsilon_m = m^2\alpha$ , donde  $\alpha$  es una constante con unidades de energía y  $m = 0, 1, 2, \dots, \infty$ . ¿Cuál es la energía interna y la capacidad calorífica de este sistema en el límite de alta temperatura?

**P15.4** Considere la siguiente tabla de moléculas diatómicas y constantes rotacionales asociadas:

Molécula	$B$ (cm <sup>-1</sup> )	$\tilde{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )
H <sup>35</sup> Cl	10.59	2886
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	1.93	2170
<sup>39</sup> KI	0.061	200
CsI	0.024	120

- Calcule la temperatura rotacional de cada molécula.
- Suponiendo que estas especies permanecen gaseosas a 100 K, ¿para qué especies es apropiada la predicción del teorema de equipartición para la contribución rotacional a la energía interna?
- Calcule la temperatura vibracional para cada molécula.

d. Si estas especies fueran gaseosas a 1000 K, ¿para qué especies es apropiada la predicción del teorema de equipartición para la contribución vibracional a la energía interna?

**P15.5** Los cuatro niveles de energía más bajos del átomo de Vanadio (V) tienen las siguientes energías y degeneraciones:

Nivel ( $n$ )	Energía (cm <sup>-1</sup> )	Degeneración
0	0	4
1	137.38	6
2	323.46	8
3	552.96	10

¿Cuál es la contribución a la energía media de los grados de libertad electrónicos para el V cuando  $T = 298$  K?

**P15.6** Considere un conjunto de unidades en las que el primer estado electrónico excitado con energía  $\varepsilon_1$  está  $m_1$  veces degenerado, y la energía del estado fundamental está  $m_0$  veces degenerado con energía  $\varepsilon_0$ .

a. Demuestre que si  $\varepsilon_0 = 0$ , la expresión de la función de partición electrónica es

$$q_E = m_0 \left( 1 + \frac{m_1}{m_0} e^{-\varepsilon_1/kT} \right)$$

b. Determine la expresión de la energía interna  $U$  de un conjunto de  $N$  unidades tales. ¿Cuál es el valor límite de  $U$  conforme la temperatura tiende a cero e infinito?

**P15.7** Calcule la energía interna de He, Ne y Ar en condiciones termodinámicas estándar. ¿Necesita rehacer el cálculo entero para cada una de las especies?

**P15.8** Determine la energía interna del HCl ( $B = 10.59$  cm<sup>-1</sup> y  $\tilde{\nu} = 2886$  cm<sup>-1</sup>) bajo las condiciones termodinámicas estándar.

**P15.9** Determine la contribución vibracional a  $C_V$  en el HCl ( $\tilde{\nu} = 2886$  cm<sup>-1</sup>) en un rango de temperaturas de 500 a 5000 K en intervalos de 500 K y represente los resultados. ¿A qué temperatura espera alcanzar el límite de alta temperatura para la contribución vibracional a  $C_V$ ?

**P15.10** Determine la contribución vibracional a  $C_V$  en el HCN donde  $\tilde{\nu}_1 = 2041$  cm<sup>-1</sup>,  $\tilde{\nu}_2 = 712$  cm<sup>-1</sup> (doblemente degenerado) y  $\tilde{\nu}_3 = 3369$  cm<sup>-1</sup> a  $T = 298, 500$  y 1000 K.

**P15.11** Considere los siguientes niveles de energía y las degeneraciones asociadas para el Fe atómico:

Nivel ( $n$ )	Energía (cm <sup>-1</sup> )	Degeneración
0	0	9
1	415.9	7
2	704.0	5
3	888.1	3
4	978.1	1



**P15.30** Determine las contribuciones rotacional y vibracional a la energía de Gibbs estándar de  $\text{N}_2\text{O}$  (NNO), una molécula triatómica lineal, donde  $B = 0.419 \text{ cm}^{-1}$  y  $\tilde{\nu}_1 = 1285 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_2 = 589 \text{ cm}^{-1}$  (doblemente degenerado) y  $\tilde{\nu}_3 = 2224 \text{ cm}^{-1}$ .

**P15.31** Determine la constante de equilibrio para la disociación del sodio a 298 K:  $\text{Na}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{Na}(g)$ . Para el  $\text{Na}_2$ ,  $B = 0.155 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu} = 159 \text{ cm}^{-1}$ , la energía de disociación es 70.4 kJ/mol y la degeneración electrónica del estado fundamental para el Na es 2.

**P15.32** La reacción de intercambio isotópico del  $\text{Cl}_2$  es como sigue:  $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl} + ^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl} \rightleftharpoons 2^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ . La constante de equilibrio de esta reacción es  $\sim 4$ . Además, la constante de equilibrio para reacciones similares de intercambio isotópico es muy próxima a este valor. Demuestre por qué esto puede ser así.

**P15.33** En "Direct Measurement of the Size of the Helium Dimer" de F. Luo, C. F. Geise y W. R. Gentry [*J. Chemical Physics* 104 (1996), 1151], se presenta la evidencia del dímero de helio. Cómo se puede imaginar, el enlace químico

en el dímero es extremadamente débil, con un valor estimado de sólo 8.3 mJ/mol.

- En este trabajo se presenta una estimación de la longitud de enlace de 65 Å. Usando esta información, determine la constante rotacional del  $\text{He}_2$ . Usando este valor de la constante rotacional, determine la posición del primer estado rotacional. Si es correcto, compruebe que el primer nivel rotacional excitado está por encima de la energía de disociación del  $\text{He}_2$ .
- Considere el siguiente equilibrio entre  $\text{He}_2$  y sus constituyentes atómicos:  $\text{He}_2(g) \rightleftharpoons 2\text{He}(g)$ . Si no hay estados rotacionales o vibracionales a considerar, el equilibrio está determinado exclusivamente por los grados de libertad traslacional y la energía de disociación del  $\text{He}_2$ . Usando la energía de disociación proporcionada anteriormente y  $V = 1000 \text{ cm}^3$ , determine  $K_p$  suponiendo que  $T = 10 \text{ K}$ . Los experimentos se llevan a cabo actualmente a 1 mK; ¿por qué se emplean bajas temperaturas?

---

## Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

**W15.1** Se investiga en esta simulación, la dependencia de la temperatura de  $C_v$  para los grados de libertad vibracional de moléculas diatómicas y poliatómicas. Se estudian las moléculas

diatómicas así como las poliatómicas con y sin degeneración de modos. Se llevan a cabo comparaciones de los valores exactos y los esperados en el límite de alta temperatura.



# Teoría cinética de gases

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 16.1 Teoría cinética del movimiento y la presión de un gas
- 16.2 Distribución de velocidades en una dimensión
- 16.3 La distribución de Maxwell de la rapidez molecular
- 16.4 Valores comparativos de la distribución de rapidez  $v_{med}$ ,  $v_{mp}$  y  $v_{rms}$
- 16.5 Efusión de un gas
- 16.6 Colisiones moleculares
- 16.7 El recorrido libre medio

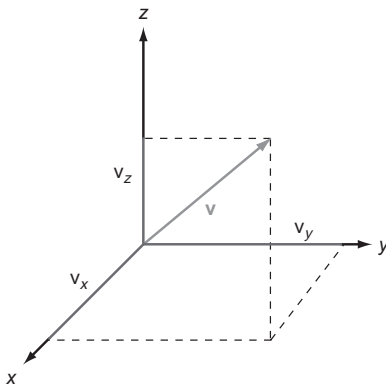
El movimiento de las partículas de un gas es de importancia en muchos aspectos de la Química Física, desde los fenómenos de transporte a la Cinética Química. En este capítulo, se describe el movimiento de traslación de las partículas de gas. El movimiento de las partículas de gas se caracteriza mediante una distribución de velocidades y de rapidez. Se deducen estas distribuciones, incluida la distribución de velocidades de Maxwell. Se presentan valores de referencia de estas distribuciones que proporcionan una explicación de cómo cambian estas distribuciones con la temperatura y la masa de las partículas. Finalmente, se discuten las colisiones moleculares, incluyendo la frecuencia de los eventos colisionales y la distancia que las partículas viajan entre colisiones. Los conceptos presentados en este capítulo encuentran amplia aplicación en lo que resta de texto, ya que proporcionan el primer paso para la comprensión de la dinámica molecular en fase gaseosa. ■

---

## 16.1 Teoría cinética del movimiento y la presión de un gas

En este capítulo, desarrollamos el punto de vista microscópico de la materia, considerando el movimiento traslacional de las partículas de gas. La **teoría cinética de gases** proporciona el punto de partida de este desarrollo y representa un concepto central de la Química Física. En esta teoría, los gases se interpretan como una colección de átomos o moléculas que referiremos como *partículas*. La teoría cinética de gases es aplicable cuando la densidad de partículas del gas es tal que la distancia entre las mismas es muy grande en comparación con su tamaño. Para ilustrar este punto, consideremos un mol de Ar a una temperatura de 298 K y 1 atm de presión. Usando la ley del gas ideal, el gas ocupa un volumen de 24.4 L o 0.0244 m<sup>3</sup>. Dividiendo este volumen por el número de Avogadro proporciona un valor promedio por átomo de Ar de  $4.05 \times 10^{-26}$  m<sup>3</sup>, o 40.5 nm<sup>3</sup>. El diámetro del Ar es ~0.29 nm correspondiendo a un volumen de partícula de 0.013 nm<sup>3</sup>. La comparación del volumen de partícula con el volumen medio de un átomo de Ar individual demuestra que en promedio sólo un 0.03% del volumen disponible está ocupado por la partícula. Incluso para partículas con diámetros sustancialmente mayores que el Ar, la diferencia entre el volumen medio por partícula y el volumen de la partícula misma será tal que la distancia entre las partículas en fase gas es sustancial.

Dada la gran distancia entre partículas en fase gas, cada partícula se interpreta como viajando a través del espacio como una entidad separada, sin perturbar, hasta que ocurre una colisión con otra partícula o con las paredes del recipiente que confina al gas. En la teoría cinética de gases, el movimiento de la partícula se describe usando las leyes del movimiento de Newton. Pese a que en los capítulos previos hemos visto que las descripciones clásicas fallan para capturar muchas de las propiedades microscópicas de átomos y moléculas, recordemos del Capítulo 14 que el espaciado de energía entre estados de energía tras-



**FIGURA 16.1**  
Componentes cartesianas de la velocidad. La velocidad de la partícula  $\mathbf{v}$  se puede descomponer en las componentes de la velocidad según las dimensiones cartesianas:  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$ .

lacional es muy pequeño en relación a  $kT$ , de forma que es apropiada una descripción clásica del movimiento traslacional.

Un logro de la teoría cinética de los gases es su capacidad para describir la presión de un gas ideal. En contraste con la deducción termodinámica de la ley de los gases ideales, que se basa en relaciones empíricas entre las variables del gas, la descripción de la teoría cinética de la presión descansa en la Mecánica Clásica y en una descripción microscópica del sistema. La presión ejercida por un gas sobre el recipiente que lo confina proviene de las colisiones de las partículas del gas con las paredes del recipiente. Debido a que el número de partículas que componen el gas es del orden del número de Avogadro, se puede imaginar que el número de colisiones es también grande. Para describir la presión usando la teoría cinética, una molécula se interpreta como viajando a través del espacio con una velocidad,  $\mathbf{v}$ , que se puede descomponer en tres componentes cartesianas:  $v_x$ ,  $v_y$  y  $v_z$  como se ilustra en la Figura 16.1.

El cuadrado de la velocidad ( $v^2$ ) en función de las tres componentes de la velocidad es

$$v^2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \quad (16.1)$$

La energía cinética de la partícula es  $1/2 mv^2$ , tal que

$$\epsilon_{Tr} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2 = \epsilon_{Tr,x} + \epsilon_{Tr,y} + \epsilon_{Tr,z} \quad (16.2)$$

donde el subíndice  $Tr$  indica que la energía corresponde al movimiento traslacional de la partícula. Además, esta ecuación obliga a que la energía traslacional total es, simplemente, la suma de la energía traslacional según cada dimensión cartesiana.

La presión proviene de las colisiones de las partículas de gas con el contenedor; por tanto, para describir la presión usando la teoría cinética debemos considerar lo que ocurre durante una colisión entre una partícula de gas y la pared. Primero, suponemos que las colisiones con la pared son **elásticas** de forma que la energía traslacional de la partícula se conserva. Pese a que la colisión es elástica, esto no significa que no ocurre nada. Como resultado de la colisión, el momento lineal se cede a la valla, lo que origina la presión. La definición de presión es la de fuerza por unidad de área y, según la segunda ley de Newton, la fuerza es igual al producto de la masa por la aceleración. Usando estas dos definiciones, la presión se expresa como

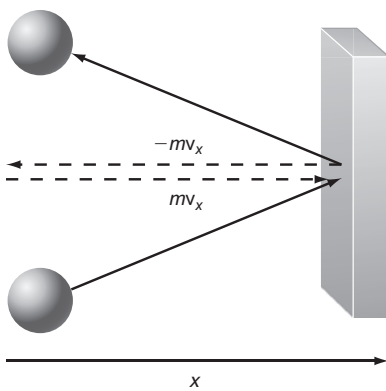
$$P = \frac{F}{A} = \frac{ma_i}{A} = \frac{m}{A} \left( \frac{dv_i}{dt} \right) = \frac{1}{A} \left( \frac{dmv_i}{dt} \right) = \frac{1}{A} \left( \frac{dp_i}{dt} \right) \quad (16.3)$$

En la Ecuación (16.3),  $F$  es la fuerza de la colisión,  $A$  es el área de la pared con la que colisiona la partícula,  $m$  es la masa de la partícula,  $v_i$  es la velocidad en la dirección  $i$  ( $i = x, y$  o  $z$ ), y  $p_i$  es el momento lineal de la partícula en la dirección  $i$ . La Ecuación (16.3) ilustra que la presión está relacionada con el cambio del momento lineal con respecto al tiempo, y sugiere que el momento se intercambia entre la partícula y la pared durante la colisión. Debido a la conservación del momento, cualquier cambio del momento lineal de la partícula debe resultar en un cambio igual y de signo opuesto del momento de la pared del recipiente. En la Figura 16.2 se describe una colisión. Esta figura ilustra que el cambio del momento lineal de la partícula en la dirección  $x$  es  $-2mv_x$  (nótese que no hay cambio en el momento en las direcciones  $y$  o  $z$ ). Dado esto, un cambio en el momento correspondiente, de  $2mv_x$  debe darse en la pared. (Tenga en mente que la pared es muy pesada; por tanto, no se mueve como consecuencia de la colisión.)

La presión medida en la pared del recipiente corresponde a la suma de las colisiones implicadas en un gran número de partículas, que ocurren por unidad de tiempo. Por tanto, el cambio de momento total que da lugar a la presión es igual al producto del cambio en el momento de la colisión de una única partícula por el número total de partículas que colisionan con la pared:

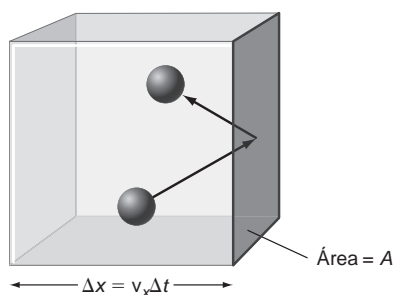
$$\Delta p_{Total} = \frac{\Delta p}{\text{molécula}} (\text{número de moléculas}) \quad (16.4)$$

¿Cuántas moléculas golpean la cara del contenedor en un periodo de tiempo? Para responder a esta cuestión se debe considerar el tiempo en el que se cuentan las colisiones. Con-



**FIGURA 16.2**  
La colisión entre una partícula de gas y una pared. Antes de la colisión, la partícula tiene un momento  $mv_x$  en la dirección  $x$ , y después de la colisión el momento es  $-mv_x$ . Por tanto, el cambio de momento de la partícula que resulta de la colisión es  $-2mv_x$ . Por la conservación del momento, el cambio del momento de la pared debe ser  $2mv_x$ .





**FIGURA 16.3**  
Elemento de volumen para determinar el número de colisiones con la pared por unidad de tiempo.

sideremos un elemento de volumen definido por el área de la pared,  $A$ , la longitud del tiempo,  $\Delta x$ , como se ilustra en la Figura 16.3. El elemento de volumen de colisión descrito en la Figura 16.3 viene dado por

$$V = A(\Delta x) \quad (16.5)$$

La longitud de la caja,  $\Delta x$ , está relacionada con el periodo de tiempo en el que contamos las colisiones,  $\Delta t$ , y la componente de la velocidad de la partícula paralela a la cara de la caja (tomada en la dirección  $x$ ):

$$\Delta x = v_x \Delta t$$

En esta expresión,  $v_x$  es de una única partícula; sin embargo, usaremos un promedio de esta cantidad cuando describamos las colisiones de una colección de partículas. Finalmente, el número de partículas que colisionan con la pared del recipiente en el intervalo de tiempo  $\Delta t$  es igual a la densidad en número,  $\tilde{N}$ , que es igual al número de partículas del recipiente,  $N$ , dividido por el volumen del recipiente,  $V$ , veces el elemento de volumen colisional de la Figura 16.3:

$$N = \tilde{N} \times (Av_x \Delta t) \left( \frac{1}{2} \right) = \frac{nN_A}{V} (Av_x \Delta t) \left( \frac{1}{2} \right) \quad (16.6)$$

El factor  $1/2$  de la Ecuación (16.6) da cuenta de la direccionalidad del movimiento de las partículas. Las colisiones de interés ocurren con la pared del recipiente definido por el área  $A$  descrita en la Figura 16.3. Debido a que las partículas viajan bien en la dirección  $+x$  o en la  $-x$  con igual probabilidad, sólo aquellas moléculas que viajan en la dirección  $+x$  golpearán en el área de interés. Por tanto, el número total de partículas,  $N$ , se divide por dos para tener en cuenta la dirección del movimiento de la partícula. Empleando la Ecuación (16.6), el cambio del momento lineal de la pared del recipiente consecuencia de las colisiones de las partículas vendrá dado por

$$\begin{aligned} \Delta p_{Total} &= \frac{\Delta p}{\text{molécula}} (\text{número de moléculas}) \\ &= (2mv_x)(N) \\ &= (2mv_x) \left( \frac{nN_A}{V} \frac{Av_x \Delta t}{2} \right) \\ &= \frac{nN_A}{V} A \Delta t m \langle v_x^2 \rangle \end{aligned} \quad (16.7)$$

En la Ecuación (16.7), los corchetes en ángulo que aparecen en torno a  $v_x^2$  indican que esta cantidad representa un valor medio, ya que las partículas muestran una distribución de velocidades. Esta distribución se considera en detalle en este capítulo. Con el cambio total del momento lineal proporcionado en la Ecuación (16.7), la fuerza y la correspondiente presión ejercida por el gas sobre la pared del recipiente [Ecuación (16.3)] son como sigue:

$$\begin{aligned} F &= \frac{\Delta p_{Total}}{\Delta t} = \frac{nN_A}{V} Am \langle v_x^2 \rangle \\ P &= \frac{F}{A} = \frac{nN_A}{V} m \langle v_x^2 \rangle \end{aligned} \quad (16.8)$$

La Ecuación (16.8) se puede convertir en una expresión más familiar una vez que se reconoce  $1/2 m \langle v_x^2 \rangle$  como la energía traslacional en la dirección  $x$ . En el Capítulo 15 se demostró que la energía traslacional media de una partícula individual en una dimensión es

$$\frac{m \langle v_x^2 \rangle}{2} = \frac{kT}{2}$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (16.8) obtenemos la siguiente expresión para la presión:

$$P = \frac{nN_A}{V} m \langle v_x^2 \rangle = \frac{nN_A}{V} kT = \frac{nRT}{V} \quad (16.9)$$

La Ecuación (16.9) es **ley del gas ideal**. Pese a que esta relación es familiar, la forma en la que se ha deducido es extremadamente interesante. Empleando una descripción clásica de una única colisión molecular con la pared del recipiente, y escalando este resultado a proporciones macroscópicas, hemos deducido uno de los resultados centrales de la química de sistemas gaseosos. Un segundo resultado deducido de la teoría cinética de gases es la relación entre la **velocidad cuadrática media** y la temperatura. Si el movimiento de las partículas es al azar, son equivalentes las velocidades medias según las tres dimensiones cartesianas. La velocidad media según cualquier dimensión será cero debido a que será justamente como muchas partículas viajando en ambas direcciones, positivas y negativas. En contraposición, la velocidad raíz cuadrática media viene dada por lo siguiente:

$$\begin{aligned}\langle v^2 \rangle^{1/2} &= \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle^{1/2} \\ &= \langle 3v_x^2 \rangle^{1/2} \\ &= \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2}\end{aligned}\quad (16.10)$$

Así, la teoría cinética predice que la velocidad raíz cuadrática media de las partículas de gas aumentará con la raíz cuadrada de la temperatura y decrecerá con la raíz cuadrada de la masa de la partícula.

El éxito de esta aproximación está temperado por cierta incertidumbre al revisar las suposiciones efectuadas en el curso de la deducción. Por ejemplo, se ha supuesto que las velocidades de las partículas individuales se pueden caracterizar por algún valor medio. ¿Podemos determinar que este valor medio está dado por la distribución de las velocidades moleculares que existe? ¿Cuál es la apariencia de la distribución de la velocidad o rapidez de las partículas? Además, las moléculas colisionan con las demás, así como con las paredes del recipiente. ¿Cuán frecuentes son tales colisiones? La frecuencia de las colisiones moleculares será importante en los capítulos posteriores que describen el fenómeno de transporte y las velocidades de las reacciones químicas. Por tanto, está garantizada una visión más crítica de las distribuciones de las velocidades atómicas y moleculares y de la dinámica colisional.

## 16.2 Distribución de velocidades en una dimensión

De la discusión previa de la Termodinámica Estadística, está claro que existe una distribución de energías traslacionales y, por tanto, de velocidades, para una colección de partículas gaseosas. ¿Qué apariencia tiene esta distribución de velocidades?

La variación de las velocidades de las partículas se describe mediante la **función de distribución de velocidades**. En el Capítulo 12 se presentó el concepto de función de distribución. La función de distribución de velocidades describe la probabilidad de que una partícula de gas tenga una velocidad en un rango dado. En la Sección 14.4 obtuvimos que los espaciados de los niveles de energía traslacionales son suficientemente pequeños para que la velocidad se pueda tratar como una variable continua. Por tanto, la función de distribución de velocidades describe la probabilidad de que una partícula tenga una velocidad en el rango  $v_x + dv_x$ ,  $v_y + dv_y$  y  $v_z + dv_z$ .

Para iniciar la deducción de la función de distribución de velocidades,  $\Omega(v_x, v_y, v_z)$  representa la función que describe la distribución de velocidades para un conjunto de partículas gaseosas. Suponemos que la función de distribución se puede descomponer en un producto de funciones de distribución para cada dimensión cartesiana, y la distribución de velocidades en una dimensión es independiente de la distribución en las otras dos dimensiones. Con esta suposición,  $\Omega(v_x, v_y, v_z)$  se expresa como sigue:

$$\Omega(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z) \quad (16.11)$$

En la Ecuación (16.11),  $f(v_x)$  es la distribución de velocidades en la dirección  $x$ , y así sucesivamente. Suponemos que el gas confinado en un espacio isotrópico tal que la dirección en la que se mueve la partícula no afecta a las propiedades del gas. En este caso la función de

distribución  $\Omega(v_x, v_y, v_z)$  sólo depende de la magnitud de la velocidad, o rapidez ( $v$ ). El log natural de la Ecuación (16.12) da lugar a

$$\ln \Omega(v) = \ln f(v_x) + \ln f(v_y) + \ln f(v_z)$$

Para determinar la distribución de velocidades según una única dirección, la derivada parcial de  $\ln \Omega(v)$  se toma con respecto a  $v_x$  mientras mantiene la velocidad constante según las otras dos direcciones:

$$\left( \frac{\partial \ln \Omega(v)}{\partial v_x} \right)_{v_y, v_z} = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x} \quad (16.12)$$

La Ecuación (16.12) se puede reescribir usando la regla de la cadena para la diferenciación permitiendo que la derivada de  $\ln \Omega(v)$  con respecto a  $v_x$  se escriba como

$$\left( \frac{d \ln \Omega(v)}{dv} \right) \left( \frac{\partial v}{\partial v_x} \right)_{v_y, v_z} = \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x} \quad (16.13)$$

Usando la Ecuación (16.1), el segundo factor del segundo miembro de la Ecuación (16.13) se puede evaluar fácilmente:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial v}{\partial v_x} \right)_{v_y, v_z} &= \left( \frac{\partial}{\partial v_x} (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2} \right)_{v_y, v_z} \\ &= \frac{1}{2} (2v_x) (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{-1/2} \\ &= \frac{v_x}{v} \end{aligned} \quad (16.14)$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (16.13) y reagrupando, da lugar a

$$\begin{aligned} \left( \frac{d \ln \Omega(v)}{dv} \right) \left( \frac{\partial v}{\partial v_x} \right)_{v_y, v_z} &= \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x} \\ \left( \frac{d \ln \Omega(v)}{dv} \right) \left( \frac{v_x}{v} \right) &= \frac{d \ln f(v_x)}{dv_x} \\ \frac{d \ln \Omega(v)}{v dv} &= \frac{d \ln f(v_x)}{v_x dv_x} \end{aligned} \quad (16.15)$$

Es importante recordar en este punto que son equivalentes las distribuciones de velocidades según cada dirección. Por tanto, la deducción precedente podría ser tan fácil como la que hemos llevado a cabo, considerando  $v_y$  o  $v_z$ , resultando las siguientes expresiones, análogas a la Ecuación (16.15):

$$\frac{d \ln \Omega(v)}{v dv} = \frac{d \ln f(v_y)}{v_y dv_y} \quad (16.16)$$

$$\frac{d \ln \Omega(v)}{v dv} = \frac{d \ln f(v_z)}{v_z dv_z} \quad (16.17)$$

La comparación de las Ecuaciones (16.15), (16.16) y (16.17) sugiere que existe la siguiente igualdad:

$$\frac{d \ln f(v_x)}{v_x dv_x} = \frac{d \ln f(v_y)}{v_y dv_y} = \frac{d \ln f(v_z)}{v_z dv_z} \quad (16.18)$$

Para que la Ecuación (16.18) sea correcta, cada uno de los términos de la Ecuación (16.17) debe ser igual a una constante,  $\gamma$ , de forma que

$$\frac{d \ln f(v_j)}{v_j dv_j} = -\gamma \quad \text{donde } j = x, y, z \quad (16.19)$$

En esta ecuación, se ha empleado el negativo de  $\gamma$  reconociendo que  $\gamma$  debe ser una cantidad positiva para asegurar que  $f(v_j)$  no diverge cuando  $v_j$  tiende a infinito. La integración de la Ecuación (16.19) produce la siguiente expresión para la distribución de velocidades según una dirección:

$$f(v_j) = Ae^{-\gamma v_j^2/2} \quad (16.20)$$

El último paso de la deducción es determinar  $A$  y  $\gamma$ . Para determinar  $A$ , remitimos atrás, al Capítulo 12 y la discusión de las funciones de distribución normalizadas y requerimos que la distribución de velocidades sea normalizada. Debido a que una partícula puede viajar en cualquier dirección  $+j$  o  $-j$ , el rango de la distribución de velocidades es  $-\infty \leq v_j \leq \infty$ . Aplicando la condición de normalización a este rango,

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} f(v_j) dv_j &= 1 = \int_{-\infty}^{\infty} Ae^{-\gamma v_j^2/2} dv_j & (16.21) \\ 1 &= A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\gamma v_j^2/2} dv_j \\ 1 &= A \sqrt{\frac{2\pi}{\gamma}} \\ \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} &= A \end{aligned}$$

Para evaluar esta integral, se usa la propiedad de los integrandos pares, que dice que la integral de  $-\infty$  a  $\infty$  es igual a dos veces la integral de 0 a  $\infty$ . Incluyendo el factor de normalización, la distribución de velocidad en una dimensión es

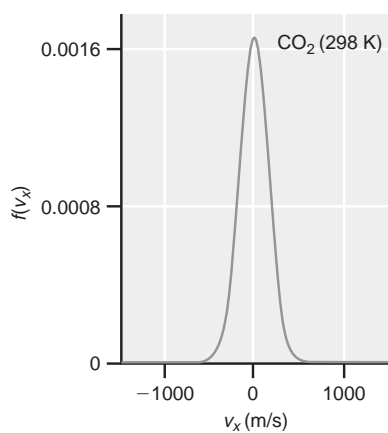
$$f(v_j) = \left(\frac{\gamma}{2\pi}\right)^{1/2} e^{-\gamma v_j^2/2} \quad (16.22)$$

Sólo resta evaluar  $\gamma$ . Al principio encontramos la siguiente definición de  $\langle v_x^2 \rangle$ :

$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{kT}{m}$$

Recordemos que el corchete angular abrazando a  $v_x^2$  indica que esta cantidad es un promedio sobre el conjunto de partículas. Además, esta cantidad es igual al segundo momento de la distribución de velocidades; por tanto,  $\gamma$  se puede determinar como sigue:

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= \frac{kT}{m} = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x & (16.23) \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} e^{-\gamma v_x^2/2} dv_x \\ &= \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 e^{-\gamma v_x^2/2} dv_x \\ &= \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi}} \left( \frac{1}{\gamma} \sqrt{\frac{2\pi}{\gamma}} \right) \\ &= \frac{1}{\gamma} \\ \frac{m}{kT} &= \gamma \end{aligned}$$



**FIGURA 16.4**  
Distribución de velocidades unidimensional para el CO<sub>2</sub> a 298 K.

La integración se llevó a cabo usando tablas de integrales. Con la definición de  $\gamma$ , la **distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann** en una dimensión es

$$f(v_j) = \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{(-mv_j^2/2kT)} = \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{1/2} e^{(-Mv_j^2/2RT)} \quad (16.24)$$

En la Ecuación (16.24),  $m$  es la masa de la partícula en unidades de kilogramos, y  $M$  es la masa molar en unidades de kg mol<sup>-1</sup>, obtenida a partir de la expresión que incluye  $m$  usando la relación  $R = N_A k$ . La distribución de velocidades es igual al producto de un factor preexponencial que es independiente de la velocidad por un factor exponencial que depende de la velocidad, y este último término es una reminiscencia de la distribución de Boltzmann. En la Figura 16.4 se presenta la distribución de velocidades unidimensional en la dirección  $x$  para el CO<sub>2</sub> a 298 K. Nótese que el máximo de la distribución está a 0 ms<sup>-1</sup>.

#### PROBLEMA EJEMPLO 16.1

Compare  $\langle v_x \rangle$  y  $\langle v_x^2 \rangle$  para un conjunto de partículas gaseosas.

#### Solución

La velocidad media simplemente es el primer momento de la función de distribución de velocidades:

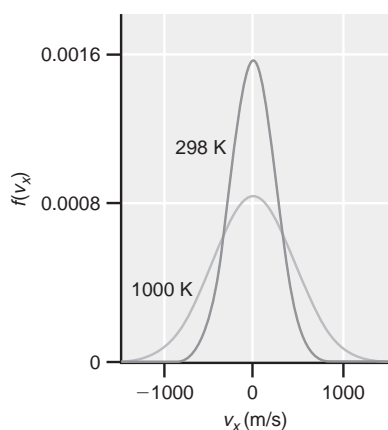
$$\begin{aligned} \langle v_x \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x f(v_x) dv_x \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} v_x \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \\ &= 0 \end{aligned}$$

La integral implica al producto de factores impares ( $v_x$ ) y pares (exponencial) de forma que la integral sobre el dominio de  $v_x$  es igual a cero. El hecho de que el valor medio de  $v_x = 0$  refleja el carácter vectorial de la velocidad con partículas igualmente probables moviéndose en la dirección  $+x$  o  $-x$ .

La cantidad  $\langle v_x^2 \rangle$  se determinó al principio:

$$\langle v_x^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x) dv_x = \frac{kT}{m} \quad (16.25)$$

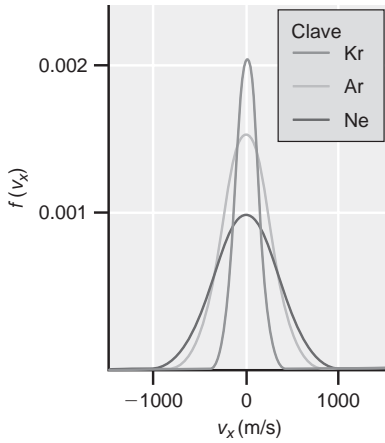
Nótese que el valor promedio del segundo momento es mayor que cero, reflejando el hecho de que el cuadrado de la velocidad debe ser una cantidad positiva.



**FIGURA 16.5**  
Distribuciones de velocidad unidimensional para el Ar a 298 K (curva superior) y 1000 K (curva inferior).

La Figura 16.5 presenta las funciones de distribución de velocidades unidimensional del Ar a dos temperaturas diferentes. Nótese cómo aumenta la anchura de la distribución con la temperatura, consistente con el aumento de la probabilidad de población de los estados de energía de traslación elevados con velocidades correspondientemente mayores.

La Figura 16.6 presenta la distribución para Kr, Ar y Ne a 298 K. La distribución de velocidades es estrecha para el Kr y ancha para el Ne reflejando la dependencia de la masa de la distribución.



**FIGURA 16.6** Distribuciones de velocidad para el Kr (curva superior, masa molar = 83.8 g mol<sup>-1</sup>), Ar (curva gris claro, masa molar = 39.9 g mol<sup>-1</sup>), y Ne (curva inferior, masa molar = 20.2 g mol<sup>-1</sup>) a 298 K.

## 16.3 La distribución de Maxwell de la rapidez molecular

Con la distribución de velocidades unidimensional en la mano, se puede determinar la distribución tridimensional de la rapidez molecular. Primero, es importante reconocer que la rapidez no es un vector. La razón por la que nos ocupamos de la rapidez en contraposición a la velocidad es que las propiedades físicas de los gases son dependientes sólo de la rapidez de la partícula del gas, y no de la dirección del movimiento. Por tanto, en general sólo interesa la magnitud de la velocidad, o rapidez. La **rapidez de la partícula**,  $v$ , está relacionada con las componentes cartesianas de la velocidad unidimensional como sigue:

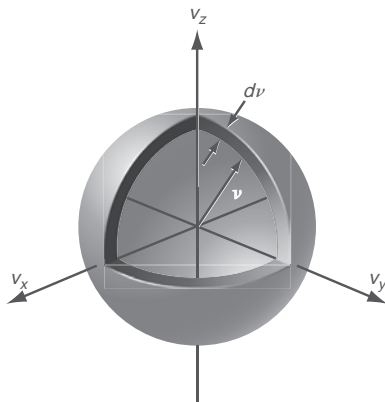
$$v = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)^{1/2} \tag{16.26}$$

Estamos interesados en determinar la distribución de rapidez de las partículas,  $F(v)$ , pero ¿cómo puede deducirse esta distribución usando las distribuciones de velocidad deducidas en la sección previa? Podemos conectar estos conceptos usando la interpretación geométrica de la velocidad, presentada en la Figura 16.7. La figura describe el **espacio de velocidades**, que se puede comprender en analogía con el espacio cartesiano con distancia lineal  $(x, y, z)$  reemplazando por las componentes cartesianas de la velocidad  $(v_x, v_y, v_z)$ . La figura demuestra que la velocidad molecular  $\mathbf{v}$ , se describe por un vector con coordenadas  $v_x, v_y,$  y  $v_z$  en el espacio de las velocidades con longitud igual a la rapidez [Ecuación (16.26)].

La distribución de la rapidez de las partículas  $F(v)$  se define en términos de las distribuciones de velocidad unidimensional según cada dirección [Ecuación (16.24)] como sigue:

$$\begin{aligned} F(\mathbf{v})d\mathbf{v} &= f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_x dv_y dv_z \\ &= \left[ \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} \right] \left[ \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_y^2/2kT} \right] \\ &\quad \times \left[ \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_z^2/2kT} \right] dv_x dv_y dv_z \\ &= \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2kT} dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \tag{16.27}$$

Nótese que en la Ecuación (16.27), la distribución de rapidez de interés se define con respecto a las componentes cartesianas de la velocidad; por tanto, los factores que implican a la velocidad necesitan expresarse en términos de la rapidez, para obtener  $F(v)d\mathbf{v}$ . Esta transformación se consigue como sigue. Primero, el factor  $dv_x dv_y dv_z$  es un elemento de volumen infinitesimal en el espacio de las velocidades (Figura 16.7). De forma similar a la transformación de coordenadas cartesianas a coordenadas esféricas, el elemento de volumen de velocidad se puede escribir como  $4\pi v^2 dv$  después de la integración para las dimensiones angulares, dando sólo una dependencia en  $v$ . Además,  $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  del exponente de la Ecuación (16.27) se puede escribir como  $v^2$  [Ecuación (16.26)] de forma que

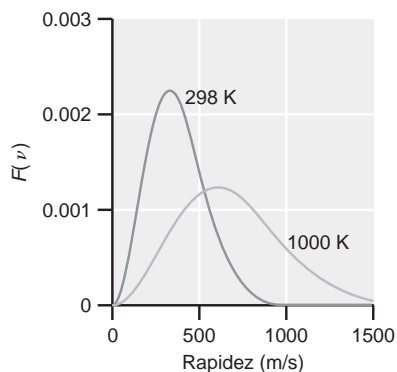


**FIGURA 16.7** Ilustración del espacio de las velocidades. Las componentes cartesianas de la velocidad de las partículas,  $\mathbf{v}$ , vienen dadas por  $v_x, v_y,$  y  $v_z$ . La capa esférica representa un elemento de volumen diferencial del espacio de las velocidades, teniendo un volumen de  $4\pi v^2 dv$ .

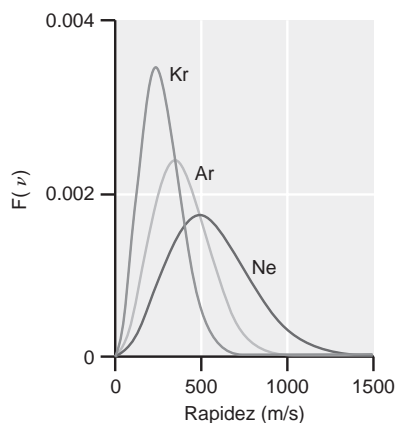
$$F(\mathbf{v})d\mathbf{v} = 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} dv \tag{16.28}$$

La Ecuación (16.23) se escribe en términos de la masa de una partícula individual de gas. Como la masa molar  $M$  es igual a  $N_A \times m$ , donde  $N_A$  es el número de Avogadro y  $m$  es la masa de la partícula, y  $R = N_A \times k$ , la Ecuación (16.28) se puede escribir en términos de  $M$  como sigue:

$$F(\mathbf{v})d\mathbf{v} = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} dv \tag{16.29}$$



**FIGURA 16.8**  
Distribución de la rapidez para Ar a 298 y 1000 K.



**FIGURA 16.9**  
Distribución de la rapidez para el Ne (curva inferior, masa molar = 20.2 g mol<sup>-1</sup>), Ar (curva gris claro, masa molar = 39.9 g mol<sup>-1</sup>), y Kr (curva superior, masa molar = 83.8 g mol<sup>-1</sup>) a 298 K.

**FIGURA 16.10**  
Esquema de un aparato experimental usado para verificar la distribución de rapidez de Maxwell. Las moléculas se emiten desde un horno y pasan a través de ventanas para producir un haz de moléculas. Este haz alcanza a selector de velocidad que consta de dos discos rotantes con ranuras en cada uno. Después de pasar el primer disco, las moléculas alcanzan el segundo que ha rotado un ángulo  $\theta$ . Sólo las moléculas para las que la velocidad es igual a  $\omega x/\theta$ , donde  $\omega$  tienen la velocidad angular del disco y  $x$  es la separación entre los discos, pasará a través del segundo disco y alcanzará el detector.

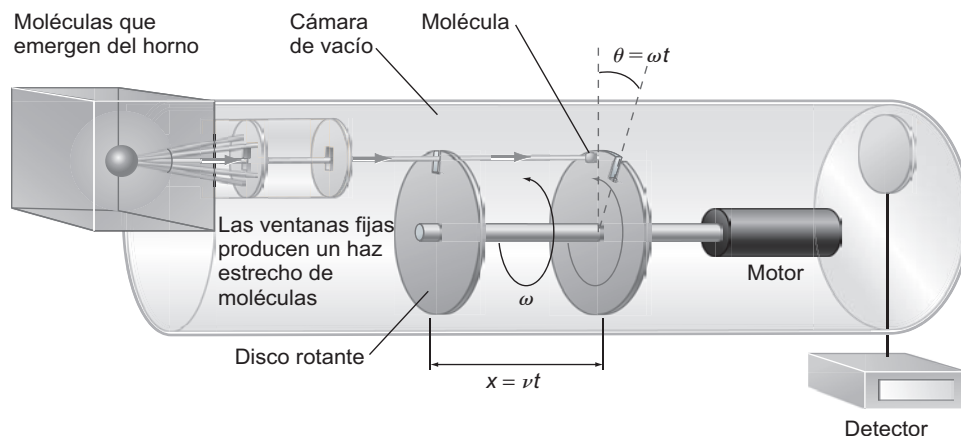
La **Distribución de rapidez de Maxwell** está dada por la Ecuación (16.28) o (16.29) y representa la distribución de probabilidad de una molécula que tiene una rapidez entre  $v$  y  $v + dv$ . La comparación de esta distribución con la distribución de velocidad unidimensional de la Ecuación (16.24) revela muchas similitudes; la principal diferencia es la dependencia de  $v^2$  que ahora aparece en el factor preexponencial de la Ecuación (16.29). Una segunda diferencia es el rango de la distribución. A diferencia de la velocidad, donde los valores negativos son posibles ya que la partícula siempre es libre de moverse en la dirección negativa con respecto a una coordenada dada, la rapidez de la partícula debe ser mayor que cero, de forma que la distribución va de cero a infinito.

La Figura 16.8 presenta la distribución de la rapidez de Maxwell para el Ar a 298 y 1000 K e ilustra la dependencia de la distribución de la rapidez con la temperatura. Nótese que a diferencia de la distribución de velocidades de la Ecuación (16.20), la distribución de la rapidez no es simétrica. Esto es debido a que el aumento inicial de la probabilidad se debe al factor  $v^2$  de las ecuaciones (16.28) o (16.29), pero a alta rapidez la probabilidad decae exponencialmente. Segundo, conforme la temperatura crece, se hacen evidentes dos tendencias. El máximo de la distribución se desplaza a alta rapidez conforme la temperatura crece. Esto es de esperar porque un aumento de la temperatura corresponde a un incremento de la energía cinética y subsecuentemente un crecimiento de la rapidez de la partícula. Sin embargo, la distribución completa no se desplaza simplemente a velocidad alta. En lugar de ello, la curvatura de distribución cambia, con este comportamiento muy pronunciado en la parte de alta rapidez de la distribución ya que aumentará un incremento de  $kT$  la probabilidad de ocupar los estados traslacionales de energía elevada.

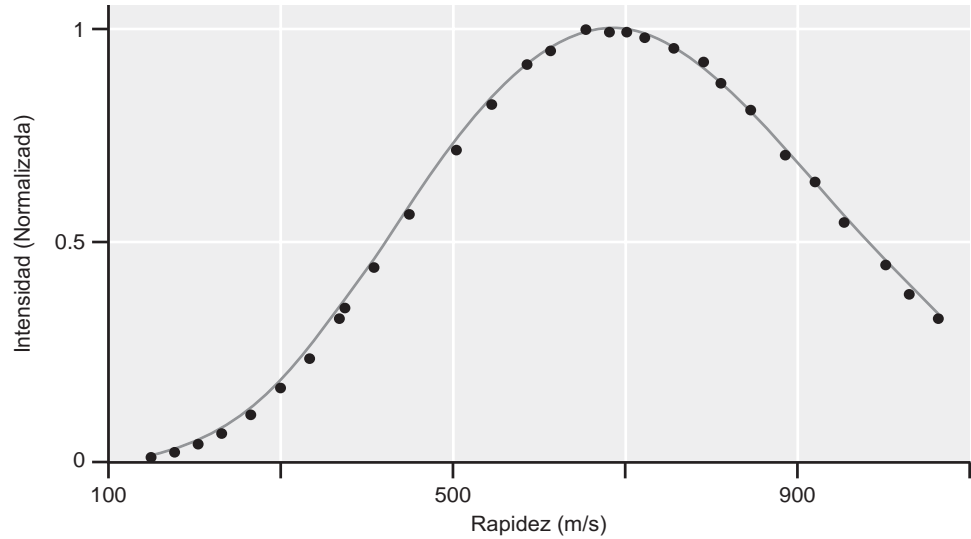
La Figura 16.9 presenta una comparación de las distribuciones de rapidez de Ne, Ar y Kr, a 298 K. Los picos de la distribución de rapidez a rapidez baja para partículas pesadas. Este comportamiento se puede comprender ya que la energía cinética media es  $3/2 kT$ , una cantidad que sólo depende de la temperatura. Debido a que la energía cinética es igual a  $1/2 mv^2$ , un aumento de masa debe compensarse con una reducción de la rapidez raíz cuadrática media. Esta expectación se refleja en las distribuciones presentadas en la Figura 16.9.

Una de las primeras verificaciones experimentales detalladas de la ley de distribución de Maxwell la proporcionaron en 1955 Miller y Kusch [*Phys. Rev.* 99 (1955), 1314]. En la Figura 16.10 se presenta un esquema del aparato empleado en este estudio. Se usó un horno para crear un gas a temperatura conocida, y se practicó un orificio en la cara del horno a través de la cual podía emerger el gas. El chorro de moléculas de gas que escapaban del horno se dirigió a través de aperturas espaciales para crear un haz de partículas, que se dirigió hacia el selector de velocidad. Cambiando la rapidez rotacional de selector de velocidad, se varió la velocidad del gas requerida para pasar a través del cilindro. Entonces se mide el número de partículas de gas que pasan a través del cilindro en función de la rapidez rotacional para determinar la distribución de la rapidez del gas.

Los resultados de este experimento para el potasio en un horno a una temperatura de  $466 \pm 2$  K se presentan en la Figura 16.11. La comparación entre el número de partículas



**FIGURA 16.11**  
Distribución de la rapidez de partículas experimental para potasio gaseoso a  $466 \pm 2$  K (círculos). La distribución Maxwelliana esperada se presenta como una línea continua y muestra un excelente acuerdo con el experimento.



con una cierta rapidez medida experimentalmente frente a la predicción teórica de una distribución Maxwelliana es excelente. Al lector interesado se le anima a leer el manuscrito de Miller y Kusch para una presentación más completa de este elegante experimento.

## 16.4 Valores comparativos de la distribución de rapidez: $v_{med}$ , $v_{mp}$ y $v_{rms}$

La distribución de rapidez de Maxwell describe la probabilidad de observar una partícula en un rango de rapidez; sin embargo a menudo se requiere el conocimiento de la distribución entera cuando se comparan las propiedades de los gases. En lugar de ello, a menudo son más útiles las cantidades representativas de esta distribución que proporcionan una métrica de cómo cambia la distribución en función de la masa o la temperatura. Por ejemplo, en la Figura 16.9 es claro que las distribuciones de rapidez del Ne, Ar y Kr son diferentes, pero ¿se pueden describir estas diferencias sin describir la distribución entera? Sería mucho más conveniente comparar sólo ciertos aspectos de la distribución, tales como la rapidez a la que la distribución se maximiza o la rapidez media.

El primer valor comparativo que consideramos es la **rapidez más probable**, o  $v_{mp}$ , que es igual a la rapidez a la que  $F(v)$  está en un máximo. Esta cantidad se determina calculando la derivada de  $F(v)$  con respecto a la rapidez:

$$\begin{aligned} \frac{dF(v)}{dv} &= \frac{d}{dv} \left( 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \right) \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{d}{dv} (v^2 e^{-mv^2/2kT}) \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mv^2/2kT} \left[ 2v - \frac{mv^3}{kT} \right] \end{aligned}$$

La rapidez más probable es la rapidez a la que  $dF(v)/dv$  es igual a cero, que se dará cuando el factor contenido en el corchete de la ecuación precedente es igual a cero. Reconociendo esto,  $v_{mp}$  está dado por

$$2v_{mp} - \frac{mv_{mp}^3}{kT} = 0$$

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (16.30)$$



**PROBLEMA EJEMPLO 16.2**

¿Cuál es la rapidez más probable del Ne y Kr a 298 K?

**Solución**

Primero,  $v_{mp}$  para Ne se determina fácilmente usando la Ecuación (16.30):

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})298 \text{ K}}{0.020 \text{ kg mol}^{-1}}} = 498 \text{ m s}^{-1}$$

La correspondiente  $v_{mp}$  para el Kr se puede determinar de la misma forma, o en referencia al Ne como sigue:

$$\frac{(v_{mp})_{Kr}}{(v_{mp})_{Ne}} = \sqrt{\frac{M_{Ne}}{M_{Kr}}} = \sqrt{\frac{0.020 \text{ kg mol}^{-1}}{0.083 \text{ kg mol}^{-1}}} = 0.491$$

Con este resultado,  $v_{mp}$  del Kr se determina fácilmente:

$$(v_{mp})_{Kr} = 0.491(v_{mp})_{Ne} = 244 \text{ m s}^{-1}$$

A efectos comparativos, la rapidez del sonido en aire seco a 298 K es 346 m/s, y una línea aérea comercial típica viaja a cerca de 500 millas/hora o 224 m/s.

La **rapidez media** se puede determinar usando la distribución de rapidez de Maxwell y la definición de valor promedio proporcionada en el Capítulo 12:

$$\begin{aligned} v_{med} = \langle v \rangle &= \int_0^{\infty} vF(v)dv \\ &= \int_0^{\infty} v \left( 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 e^{-mv^2/2kT} \right) dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \int_0^{\infty} v^3 e^{-mv^2/2kT} dv \\ &= 4\pi \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \frac{1}{2} \left( \frac{2kT}{m} \right)^2 \\ v_{med} &= \left( \frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (16.31)$$

La cantidad final a comparar es la **rapidez raíz cuadrática media**, o  $v_{rms}$ . Esta cantidad es igual a  $[\langle v^2 \rangle]^{1/2}$ , o simplemente la raíz cuadrada del segundo momento de la distribución:

$$v_{rms} = [\langle v^2 \rangle]^{1/2} = \left( \frac{3kT}{m} \right)^{1/2} = \left( \frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad (16.32)$$

Nótese que la Ecuación (16.32) es igual a la predicción de la teoría cinética de los gases de la Ecuación (16.10). Las posiciones de  $v_{mp}$ ,  $v_{med}$  y  $v_{rms}$  relativas a la distribución de rapidez para el Ar a 298 K se presentan en la Figura 16.12. La comparación de las Ecuaciones (16.30),



### 16.1 Valores de referencia para las distribuciones de rapidez de partículas de gas

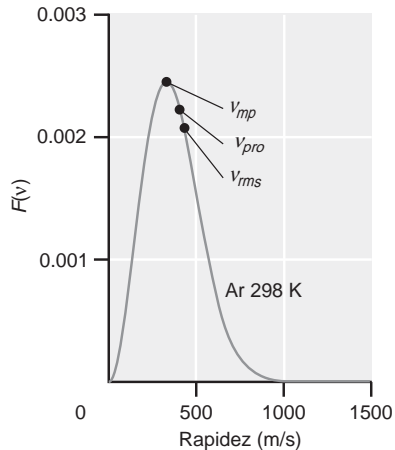


FIGURA 16.12 Comparación de  $v_{mp}$ ,  $v_{med}$  y  $v_{rms}$  para Ar a 298 K.

(16.31) y (16.32) revela que las únicas diferencias entre los valores son las constantes, lo que llega a ser evidente cuando se consideran las ratios de esas cantidades. Específicamente, la ratio  $v_{rms}/v_{mp} = (3/2)^{1/2}$  y  $v_{med}/v_{mp} = (4/\pi)^{1/2}$ , de forma que  $v_{rms} > v_{med} > v_{mp}$ . Nótese también que los tres valores de referencia muestran la misma dependencia con  $T$  y la masa de las partículas: aumenta con la raíz cuadrada de  $T$  y decrece con la raíz cuadrada de  $M$ .

#### PROBLEMA EJEMPLO 16.3

Determine  $v_{mp}$ ,  $v_{med}$  y  $v_{rms}$  para Ar a 298 K.

#### Solución

Usando las Ecuaciones (16.30), (16.31) y (16.32), los valores de rapidez de referencia son los siguientes:

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{0.040 \text{ kg mol}^{-1}}} = 352 \text{ m s}^{-1}$$

$$v_{med} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{\pi(0.040 \text{ kg mol}^{-1})}} = 397 \text{ m s}^{-1}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{0.040 \text{ kg mol}^{-1}}} = 432 \text{ m s}^{-1}$$

## 16.5 Efusión de un gas

Como se describió al principio, los experimentos que verificaron la precisión de la distribución de rapidez de Maxwell se llevaron a cabo usando el escape de un gas a través de una apertura en la pared del horno que contiene el gas (véase la Figura 16.10). En esta técnica, el gas confinado en la caja está a una presión finita y separada del vacío por una pared fina del horno que contiene una abertura. La presión del gas y el tamaño de la abertura es tal que las moléculas no sufren colisiones cerca o cuando pasan a través de la abertura. El proceso en el que un gas pasa a través de una abertura en estas condiciones se denomina **efusión** y se emplea para producir un “haz” de partículas de gas. Por ejemplo, esta técnica se usa para crear haces atómicos o moleculares que pueden colisionar con haces de otras moléculas para estudiar la dinámica de las reacciones químicas.

La velocidad a la que escapan las partículas de gas a través de la abertura de un área dada se puede relacionar con la velocidad a la que las partículas golpean un área de la cara de la caja u horno. Para deducir la velocidad de efusión del gas, procedemos de forma análoga a la usada en la Sección 16.1 para deducir la presión. Sea  $dN_c$  el número de partículas que golpean la pared del recipiente. La velocidad de colisión,  $dN_c/dt$  es el número de colisiones con la pared por unidad de tiempo. Esta cantidad será proporcional al área golpeada,  $A$ . Además, la velocidad colisional dependerá de la velocidad de las partículas y de un aumento de velocidad resultará un aumento de la velocidad de las colisiones. Finalmente, la velocidad de colisión será directamente proporcional a la densidad de partículas,  $\tilde{N}$ , definida como el número de partículas por unidad de volumen. Teniendo en cuenta estas tres ideas, podemos escribir

$$\frac{dN_c}{dt} = \tilde{N}A \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x \quad (16.33)$$

La integral de la Ecuación (16.33) es simplemente la velocidad promedio de las partículas en la dirección que resulta en la colisión con el área de interés (tomando la dirección  $x$  positiva con los correspondientes límites de integración desde cero a infinito positivo). Evaluando esta integral da lugar a la siguiente expresión para la velocidad de colisión:

$$\begin{aligned}
 \frac{dN_c}{dt} &= \tilde{N}A \int_0^{\infty} v_x \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \\
 &= \tilde{N}A \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} v_x e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \\
 &= \tilde{N}A \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} \left( \frac{kT}{m} \right) \\
 &= \tilde{N}A \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \\
 \frac{dN_c}{dt} &= \tilde{N}A \frac{1}{4} v_{med} \tag{16.34}
 \end{aligned}$$

En el paso final, se ha usado la definición de rapidez promedio,  $v_{med}$ , proporcionada por la Ecuación (16.31). El **flujo de colisiones**,  $Z_c$ , se define como el número de colisiones por unidad de área. Esta cantidad es igual a la velocidad de colisiones por el área de interés,  $A$ :

$$Z_c = \frac{dN_c/dt}{A} = \frac{1}{4} \tilde{N} v_{med} \tag{16.35}$$

A veces es más conveniente expresar el flujo de colisiones en términos de presión del gas. Esto se consigue reescribiendo  $\tilde{N}$  como sigue:

$$\tilde{N} = \frac{N}{V} = \frac{nN_a}{V} = \frac{P}{kT} \tag{16.36}$$

Con esta definición de  $\tilde{N}$ ,  $Z_c$  llega a ser

$$Z_c = \frac{P}{(2\pi mkT)^{1/2}} = \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} \tag{16.37}$$

donde  $m$  es la masa de la partícula (en kilogramos) y  $M$  es la masa molar (en  $\text{kg mol}^{-1}$ ). La evaluación de la expresión precedente requiere atención cuidadosa de las unidades, como se ilustra en el Problema Ejemplo 16.4.

#### PROBLEMA EJEMPLO 16.4

¿Cuántas colisiones por segundo tienen lugar en la pared de un recipiente de  $1 \text{ cm}^2$  para una colección de partículas de Ar a  $1 \text{ atm}$  y  $298 \text{ K}$ ?

#### Solución

Usando la Ecuación (16.37):

$$\begin{aligned}
 Z_c &= \frac{PN_A}{(2\pi MRT)^{1/2}} = \frac{(1.01325 \times 10^5 \text{ Pa})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{(2\pi(0.040 \text{ kg mol}^{-1})(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})^{1/2})} \\
 &= 2.45 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

Nótese que la presión está en unidades de Pa ( $\text{kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$ ) resultando las unidades apropiadas de  $Z_c$ . Entonces, multiplicando el flujo de colisiones por el área de interés da lugar a la velocidad de colisiones:

$$\frac{dN_c}{dt} = Z_c A = (2.45 \times 10^{27} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1})(10^{-4} \text{ m}^2) = 2.45 \times 10^{23} \text{ s}^{-1}$$

Esta cantidad representa el número de colisiones por segundo en una sección de la pared del recipiente que tiene un área de  $1 \text{ cm}^2$ . Esta cantidad es más bien grande, y

demuestra que el número sustancial de colisiones que tienen lugar en un recipiente para un gas en condiciones estándar de temperatura y presión.

La efusión produce un decrecimiento de la presión del gas en función del tiempo. El cambio de presión está relacionado con el cambio del número de partículas del recipiente,  $N$ , como sigue:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{NkT}{V} \right) = \frac{kT}{V} \frac{dN}{dt} \quad (16.38)$$

La cantidad  $dN/dt$  se puede relacionar con la velocidad de colisiones [Ecuación (16.37)] reconociendo lo siguiente: primero, si el espacio fuera del recipiente está a una presión significativamente más baja que el recipiente y escapa una partícula del recipiente, no retornará. Segundo, cada colisión corresponde a una partícula que golpea el área de la abertura, de forma que el número de colisiones con el área de abertura es igual al número de moléculas perdidas, resultando que  $N_c = N$  en la Ecuación (16.35) y

$$\frac{dN}{dt} = -Z_c A = \frac{-PA}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

donde el signo negativo es consistente con lo esperado de que el número de partículas del recipiente decrecerá conforme la efusión procede. Sustituyendo el resultado precedente en la Ecuación (16.38), el cambio de presión en función del tiempo es

$$\frac{dP}{dt} = \frac{kT}{V} \left( \frac{-PA}{(2\pi mkT)^{1/2}} \right) \quad (16.39)$$

La integración de la Ecuación (16.39) da lugar a la siguiente expresión para la presión del recipiente en función del tiempo:

$$P = P_0 \exp \left[ -\frac{At}{V} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \right] \quad (16.40)$$

En la Ecuación (16.40),  $P_0$  es la presión inicial del recipiente. Este resultado demuestra que la efusión produce un decrecimiento exponencial de la presión del recipiente en función del tiempo.

#### PROBLEMA EJEMPLO 16.5

A un recipiente de 1L lleno de Ar a 298 K y a una presión inicial de  $1.00 \times 10^{-2}$  atm se le permite una efusión a través de una abertura que tiene un área de  $0.01 \mu\text{m}^2$ . ¿Se reducirá significativamente la presión dentro del recipiente después de 1 hora de efusión?

#### Solución

En la evaluación de la Ecuación (16.40) es más fácil primeramente determinar el factor exponencial y entonces determinar la presión:

$$\begin{aligned} \frac{At}{V} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} &= \frac{10^{-14} \text{ m}^2 (3600 \text{ s})}{10^{-3} \text{ m}^3} \left( \frac{1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} (298 \text{ K})}{2\pi \left( \frac{0.040 \text{ kg mol}^{-1}}{N_A} \right)} \right)^{1/2} \\ &= 3.60 \times 10^{-8} \text{ s m}^{-1} (99.3 \text{ m s}^{-1}) = 3.57 \times 10^{-6} \end{aligned}$$

La presión después de 1 hora de efusión, por tanto, es

$$P = P_0 e^{-3.57 \times 10^{-6}} = (0.01 \text{ atm}) e^{-3.57 \times 10^{-6}} \approx 0.01 \text{ atm}$$

Dado el gran volumen del recipiente y la relativamente pequeña abertura a través de la cual ocurre la efusión, la presión en el interior del contenedor esencialmente no se altera.

## 16.6 Colisiones moleculares

La teoría cinética se puede usar también para determinar la frecuencia de soluciones entre partículas gaseosas. Recordemos que una de la primeras ideas detrás de la teoría cinética es que la distancia entre las partículas gaseosas en promedio es mucho mayor que el volumen real de las partículas. Sin embargo, las partículas le trasladan a través del espacio, y tienen lugar las colisiones entre las partículas. ¿Cómo se puede pensar que ocurren estas colisiones entre las partículas en relación con las interacciones intermoleculares? Como se discutió en el Capítulo 7, a altas presiones de gas, las fuerzas intermoleculares son sustanciales y llegan a ser importantes las interacciones entre las partículas. Incluso durante las colisiones a baja presión, las fuerzas intermoleculares deben ser relevantes en las colisiones. El modelado de las colisiones incluyendo el subarriendo de las interacciones intermoleculares está más allá de las pretensiones de este texto. En su lugar, adoptamos un punto de vista límite de las colisiones en el que tratamos las partículas como esferas rígidas. Las bolas de billar son un ejemplo excelente de una partícula de esferas rígidas. Las colisiones tienen lugar cuando dos bolas de billar intentan ocupar la misma región del espacio, y ésta es la única vez que las partículas interactúan. Veremos en los capítulos siguientes que una comprensión de la frecuencia de las colisiones moleculares es importante para describir una variedad de fenómenos químicos, incluyendo las velocidades de las reacciones químicas.

¿Cuán frecuentes son las colisiones moleculares? Para responder a esta pregunta, suponemos que la partícula de interés se mueve y que todas las demás moléculas están estacionarias (en breve relajaremos esta suposición). En esta descripción, la partícula de interés barre un cilindro de colisiones, que determina el número de colisiones que la partícula sufre por unidad de tiempo. En la Figura 16.13 se describe este cilindro. Las colisiones tienen lugar entre la partícula de interés y las demás partículas que están posicionadas en el cilindro. El área de la base del cilindro de colisiones o **diámetro de colisión**,  $\sigma$ , es dependiente del radio de las partículas de gas,  $r$ , del siguiente modo:

$$\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2 \quad (16.41)$$

Los subíndices 1 y 2 de la Ecuación (16.41) denotan a la pareja que colisiona, que pueden ser o no de la misma especie. La longitud del cilindro está dada por el producto de un intervalo de tiempo dado ( $dt$ ) y  $v_{med}$ , la velocidad media de la molécula. Por tanto, el volumen del cilindro total es igual a  $\sigma v_{med}(dt)$  como se describe en la Figura 16.13.

Esta deducción del volumen del cilindro no es exactamente correcta, debido a que las otras moléculas no están estacionarias. Para incorporar el movimiento de las demás moléculas en la deducción, vamos a introducir el concepto de **velocidad efectiva**. Para ilustrar este concepto, imagine dos partículas moviéndose con una rapidez media descrita en la Figura 16.14. La rapidez efectiva a la que se aproximan las dos partículas es dependiente de la dirección relativa del movimiento de las partículas. El primer caso descrito en la figura es el de dos partículas que viajan en la misma dirección, donde

**FIGURA 16.13**  
Esquema de un proceso de colisiones de esferas rígidas.

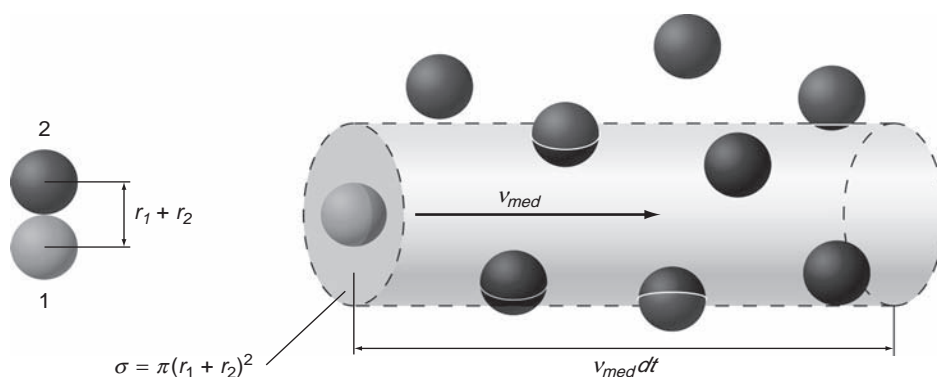
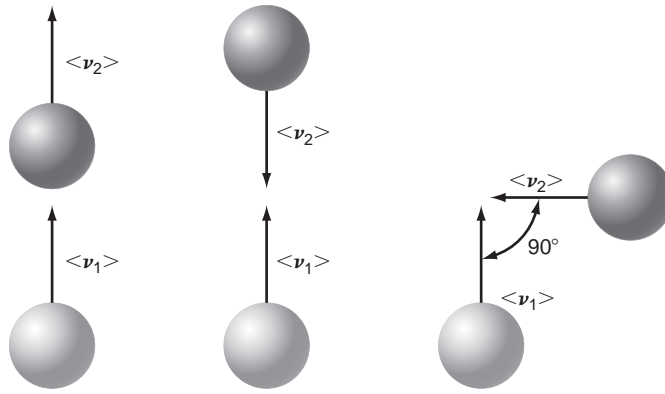


FIGURA 16.14  
Descripción de la rapidez efectiva en  
una colisión de dos partículas.



$\langle v_{12} \rangle = \langle v_1 \rangle - \langle v_2 \rangle$ . Si las partículas fueran idénticas, la rapidez efectiva sería cero, ya que las moléculas viajarían con una separación constante y nunca colisionarían. El caso opuesto se describe en la mitad de la figura, donde la rapidez efectiva es  $\langle v_1 \rangle + \langle v_2 \rangle$  cuando las partículas viajan directamente hacia la otra. De nuevo, si las partículas fueran idénticas, entonces  $\langle v_{12} \rangle = 2\langle v_1 \rangle$ .

Una deducción completa de la rapidez efectiva es muy complicada y de una forma intuitiva resulta lo que describe el tercer caso de la Figura 16.14. En este tercer caso, el ángulo medio de aproximación es  $90^\circ$  y, usando el teorema de Pitágoras, la rapidez efectiva es igual a

$$\begin{aligned} \langle v_{12} \rangle &= (\langle v_1 \rangle^2 + \langle v_2 \rangle^2)^{1/2} = \left[ \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right) + \left( \frac{8kT}{\pi m_2} \right) \right]^{1/2} \\ &= \left[ \frac{8kT}{\pi} \left( \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \right]^{1/2} \\ &= \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \end{aligned} \quad (16.42)$$

donde

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Con la rapidez efectiva definida en la Ecuación (16.42), ahora definimos el volumen del cilindro de colisiones. El número de parejas de colisión del cilindro de colisiones es igual al producto de la densidad en número de las parejas de colisión ( $N_2/V$ ) y el volumen del cilindro,  $V_{cil} = \sigma v_{med} dt$  (Figura 16.13). Definimos **frecuencia de colisión de una partícula**,  $z_{12}$ , como el número de colisiones que sufre una molécula individual (denotada por el subíndice 1) con las demás parejas de colisión (denotadas por el subíndice 2) por unidad de tiempo ( $dt$ ). Esta cantidad es igual al número de parejas de colisión divididas por  $dt$ :

$$z_{12} = \frac{N_2}{V} \left( \frac{V_{cil}}{dt} \right) = \frac{N_2}{V} \left( \frac{\sigma v_{med} dt}{dt} \right) = \frac{N_2}{V} \sigma \left( \frac{8kT}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad (16.43)$$

Si el gas está compuesto por un sólo tipo de partícula,  $\mu = m_1/2$  y la Ecuación (16.43) es

$$z_{11} = \frac{N_1}{V} \sigma \sqrt{2} \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} = \frac{P_1 N_A}{RT} \sigma \sqrt{2} \left( \frac{8RT}{\pi M_1} \right)^{1/2} \quad (16.44)$$

La **frecuencia de colisiones total** se define como el número total de colisiones que tienen lugar entre todas las partículas de gas. La frecuencia de colisiones total para una colección

de dos tipos de moléculas de gas,  $Z_{12}$ , está dado por  $z_{12}$  veces la densidad en número de la especie 1:

$$Z_{12} = \frac{N_1}{V} z_{12} = \frac{N_1}{V} \frac{N_2}{V} \sigma \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} = \left( \frac{P_1 N_A}{RT} \right) \left( \frac{P_2 N_A}{RT} \right) \sigma \left( \frac{8kT}{\pi\mu} \right)^{1/2} \quad (16.45)$$

Las unidades de  $Z_{12}$  son colisiones por metro cúbico, o el número de colisiones por unidad de volumen. La correspondiente frecuencia de colisiones de un gas que consta sólo de un tipo de partículas, es

$$Z_{11} = \frac{1}{2} \frac{N_1}{V} z_{11} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{N_1}{V} \right)^2 \sigma \left( \frac{8kT}{\pi m_1} \right)^{1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \frac{P_1 N_A}{RT} \right)^2 \sigma \left( \frac{8RT}{\pi M_1} \right)^{1/2} \quad (16.46)$$

**TABLA 16.1**  
Parámetros de  
colisión de  
varios gases

Especies	$r$ (nm)	$\sigma$ (nm <sup>2</sup> )
He	0.13	0.21
Ne	0.14	0.24
Ar	0.17	0.36
Kr	0.20	0.52
N <sub>2</sub>	0.19	0.43
O <sub>2</sub>	0.18	0.40
CO <sub>2</sub>	0.20	0.52

El factor 1/2 que aparece en la Ecuación (16.46) asegura que cada colisión se cuenta solamente una vez. La evaluación de las Ecuaciones (16.43) a (16.46) requiere el conocimiento de las secciones eficaces de colisión que a su vez dependen de los radios de las esferas rígidas efectivas. Como veremos en el próximo capítulo, estos valores se pueden determinar midiendo varias propiedades del gas. La Tabla 16.1 proporciona los radios de las esferas rígidas de una variedad de gases comunes determinados a partir de medidas experimentales. Generalmente, para gases monoatómicos y moléculas pequeñas los radios son del orden de 0.2 nm.

#### PROBLEMA EJEMPLO 16.6

¿Cuál es  $z_{11}$  del CO<sub>2</sub> a 298 K y 1 atm?

#### Solución

La cuestión pregunta por la frecuencia de colisión de una única partícula de CO<sub>2</sub>. Usando la Ecuación (16.44) y la sección eficaz de colisión proporcionada en la Tabla 16.1, obtenemos

$$\begin{aligned} z_{\text{CO}_2} &= \frac{P_{\text{CO}_2} N_A}{RT} \sigma \sqrt{2} \left( \frac{8RT}{\pi M_{\text{CO}_2}} \right)^{1/2} \\ &= \frac{101,325 \text{ Pa} (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} (298 \text{ K})} (5.2 \times 10^{-19} \text{ m}^2) \sqrt{2} \\ &\quad \times \left( \frac{8(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{\pi(0.044 \text{ kg mol}^{-1})} \right)^{1/2} \\ &= 6.86 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Este cálculo demuestra que una única molécula de CO<sub>2</sub> sufre aproximadamente ¡7 miles de millones de colisiones por segundo en condiciones de temperatura y presión estándar! La inversa de la frecuencia de colisión corresponde al tiempo entre colisiones moleculares o aproximadamente 150 picosegundos (1 ps = 10<sup>-12</sup> s) entre las colisiones.

#### PROBLEMA EJEMPLO 16.7

¿Cuál es la frecuencia de colisión total ( $Z_{\text{ArKr}}$ ) a 298 K para una colección de Ar y Kr confinada en un recipiente de 1 cm<sup>3</sup> con presiones parciales de 360 Torr de Ar y 400 Torr de Kr?

**Solución**

La evaluación de la Ecuación (16.45) se lleva a cabo mejor evaluando separadamente cada factor de la ecuación y combinando entonces los factores para calcular la frecuencia de colisiones total como sigue:

$$\left(\frac{P_{Ar}N_A}{RT}\right) = \left(\frac{47,996 \text{ Pa}(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}(298 \text{ K})}\right) = 1.17 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$\left(\frac{P_{Kr}N_A}{RT}\right) = \left(\frac{53,328 \text{ Pa}(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}{8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}(298 \text{ K})}\right) = 1.29 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$\sigma = \pi(r_{Ar} + r_{Kr})^2 = \pi(0.17 \text{ nm} + 0.20 \text{ nm})^2 = 4.30 \text{ nm}^2 = 4.30 \times 10^{-18} \text{ m}^2$$

$$\mu = \frac{m_{Ar}m_{Kr}}{m_{Ar} + m_{Kr}} = \frac{(0.040 \text{ kg mol}^{-1})(0.084 \text{ kg mol}^{-1})}{(0.040 \text{ kg mol}^{-1}) + (0.084 \text{ kg mol}^{-1})} \times \frac{1}{N_A} = 4.48 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} = \left(\frac{8(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})}{\pi(4.48 \times 10^{-26} \text{ kg})}\right)^{1/2} = 484 \text{ m s}^{-1}$$

$$\begin{aligned} Z_{ArKr} &= \left(\frac{P_{Ar}N_A}{RT}\right)\left(\frac{P_{Kr}N_A}{RT}\right)\sigma\left(\frac{8kT}{\pi\mu}\right)^{1/2} \\ &= (1.17 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(1.29 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(4.30 \times 10^{-18} \text{ m}^2)(484 \text{ m s}^{-1}) \\ &= 3.14 \times 10^{35} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1} = 3.14 \times 10^{32} \text{ L}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

La comparación de los dos últimos problemas ejemplo revela que la frecuencia de colisión total ( $Z_{12}$ ) generalmente es mucho mayor que la frecuencia de colisión de una molécula individual ( $z_{12}$ ). La frecuencia de colisión total tiene lugar en una colección de partículas de gas (consistente con las unidades de volumen inverso); por tanto, no es inesperada la magnitud de este valor en relación a la frecuencia de colisión de una única partícula.

## 16.7 El recorrido libre medio

El **recorrido libre medio** se define como la distancia media que viaja una partícula de un gas entre colisiones sucesivas. En un intervalo de tiempo dado,  $dt$ , la distancia que una partícula viaja es igual a  $v_{med}dt$  donde  $v_{med}$  es la rapidez media de la partícula. Además, el número de colisiones que sufre la partícula viene dado por  $(z_{11} + z_{12})dt$ , donde se incluye la frecuencia de colisión con cualquier tipo de pareja de colisión en la mezcla binaria. Dadas estas cantidades, el recorrido libre medio,  $\lambda$ , está dado por la distancia media viajada dividida por el número de colisiones:

$$\lambda = \frac{v_{med}dt}{(z_{11} + z_{12})dt} = \frac{v_{med}}{(z_{11} + z_{12})} \quad (16.47)$$

Si nuestra discusión se limita a un gas con un tipo de partícula,  $N_2 = 0$  resultando  $z_{12} = 0$  y el recorrido libre medio es

$$\lambda = \frac{v_{med}}{z_{11}} = \frac{v_{med}}{\left(\frac{N_1}{V}\right)\sqrt{2}\sigma v_{med}} = \left(\frac{RT}{P_1N_A}\right)\frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \quad (16.48)$$

La Ecuación (16.41) demuestra que el recorrido libre medio disminuye si la presión aumenta o si la sección eficaz de colisión de la partícula aumenta. Este comportamiento tiene un sentido intuitivo. Conforme aumenta la densidad de partículas (es decir, conforme la pre-



sión aumenta), esperaríamos que la partícula recorriera una distancia menor entre colisiones. También, conforme aumenta el tamaño de la partícula es de esperar que la probabilidad de colisiones aumente, reduciendo, por tanto, el recorrido libre medio.

¿Qué nos dice el recorrido libre medio acerca de la escala de longitud de los eventos colisionales en relación con el tamaño molecular? Recordemos que una de las suposiciones de la teoría cinética es que la distancia entre las partículas es grande comparada con sus tamaños. ¿Es consistente el recorrido libre medio con esta suposición? Para responder a esta cuestión, volvemos al primer ejemplo proporcionado en este capítulo, Ar a una presión de 1 atm y temperatura de 298 K, para el que el recorrido libre medio es

$$\begin{aligned}\lambda_{Ar} &= \left( \frac{RT}{P_{Ar} N_A} \right) \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} \\ &= \left( \frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}{(101,325 \text{ Pa})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})} \right) \frac{1}{\sqrt{2}(3.6 \times 10^{-19} \text{ m}^2)} \\ &= 7.98 \times 10^{-8} \text{ m} \approx 80 \text{ nm}\end{aligned}$$

Comparado con el diámetro de 0.29 nm del Ar, el recorrido libre medio demuestra que un átomo de Ar viaja entre colisiones una distancia media igual a ~275 veces su diámetro. Esta diferencia en las escalas de longitud es consistente con las suposiciones de la teoría cinética. Para proporcionar profundidad adicional del comportamiento de una colección de partículas gaseosas, como se indica en el Problema ejemplo 16.6, se puede usar la frecuencia de colisiones para determinar la escala de tiempo entre colisiones, como sigue:

$$\frac{1}{z_{11}} = \frac{\lambda}{v_{med}} = \frac{7.98 \times 10^{-8} \text{ m}}{397 \text{ m s}^{-1}} = 2.01 \times 10^{-10} \text{ s}$$

Un picrosegundo es igual a  $10^{-12}$  s; por tanto, un átomo de Ar individual sufre en promedio, una colisión cada 200 ps. Como discutiremos en capítulos siguientes, propiedades tales como la frecuencia colisional y el recorrido libre medio son importantes para describir las propiedades de transporte de los gases y la dinámica de las reacciones químicas implicadas en los procesos colisionales. La descripción física del movimiento de las partículas de gas esbozado aquí es crítico para la comprensión de estos importantes aspectos de la Química Física.

## Para lecturas adicionales

Castellan, G. W., *Physical Chemistry*, 3rd ed. Addison Wesley, Reading, MA, 1983.

Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss y R. B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954.

Liboff, R. L., *Kinetic Theory: Classical, Quantum, and Relativistic Descriptions*. Springer, New York, 2003.

McQuarrie, D., *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, 1973.

## Vocabulario

colisión elástica

diámetro de colisión

distribución de velocidades de Maxwell

distribución de velocidades de Maxwell-Boltzmann

efusión

espacio de velocidades

flujo de colisiones

frecuencia colisional total

frecuencia de colisión de una partícula

función de distribución de velocidad

ley del gas ideal

rapidez de la partícula

rapidez raíz cuadrática media

recorrido libre medio

teoría cinética de gases

valores de referencia

velocidad efectiva

velocidad más probable

velocidad media

velocidad raíz cuadrática media

## Cuestiones sobre conceptos

**C16.1** ¿Por qué se usa la probabilidad para describir la velocidad y la rapidez de las moléculas de gas?

**C16.2** Describa la presión usando la teoría cinética de gases. ¿Por qué en esta teoría se espera que la presión dependa del inverso del volumen?

**C16.3** ¿Cuáles son las suposiciones inherentes acerca de las interacciones de las partículas de gas en la teoría cinética de gases?

**C16.4** Proporcione una explicación física de por qué la distribución de rapidez de Maxwell tiende a cero para rapidez elevada. ¿Por qué es  $f(v) = 0$  si  $v = 0$ ?

**C16.5** ¿Cómo es la comparación de la distribución de rapidez de Maxwell del He y del Kr si estuvieran a la misma temperatura?

**C16.6** ¿Cómo varía la rapidez media de una colección de partículas de gas con la masa de las partículas y con la temperatura?

**C16.7** ¿Depende la energía cinética media de la masa de la partícula?

**C16.8** ¿Por qué depende el recorrido libre medio de  $\sigma^2$ ? ¿Un aumento de  $\bar{N}$  aumentará o disminuirá el recorrido libre medio?

**C16.9** ¿Cuál es la escala de longitud típica de un diámetro molecular?

**C16.10** ¿Cuál es la diferencia entre  $z_{11}$  y  $z_{12}$ ?

**C16.11** Defina el recorrido libre medio. ¿Cómo varía esta cantidad con la densidad en número del diámetro de la partícula y la rapidez promedio de la partícula?

## Problemas

**P16.1** Considere una colección de partículas de gas confinadas a trasladarse en dos dimensiones (por ejemplo, una molécula de gas sobre una superficie). Deduzca la distribución de rapidez de Maxwell para un gas tal.

**P16.2** Determine  $v_{mp}$ ,  $v_{med}$  y  $v_{ms}$  para las siguientes especies a 298 K:

- |           |             |
|-----------|-------------|
| a. Ne     | d. $C_6H_6$ |
| b. Kr     | e. $C_{60}$ |
| c. $CH_4$ |             |

**P16.3** Calcule  $v_{mp}$ ,  $v_{med}$  y  $v_{ms}$  para  $O_2$  a 300 y 500 K. ¿Cómo cambiaría la respuesta para  $H_2$ ?

**P16.4** Compare la rapidez promedio y la energía cinética promedio del  $O_2$  con la del  $CCl_4$  a 298 K.

### P16.5

- ¿Cuál es el tiempo requerido para que el  $H_2$  viaje 1 m a 298 K y 1 atm?
- ¿Cuánto más largo es para el  $N_2$  viajar 1 m en promedio con relación al  $H_2$  en esas mismas condiciones?
- (Provocador) ¿Qué fracción de las partículas de  $N_2$  requerirán más de este tiempo medio para viajar 1 m? La respuesta a esta cuestión requiere evaluar una integral definida de la distribución de velocidad, lo que requiere usar métodos numéricos tales como la regla de Simpson.

**P16.6** Cómo se ha mencionado en la Sección 16.3, las únicas diferencias entre estas cantidades  $v_{mp}$ ,  $v_{med}$  y  $v_{ms}$  son constantes.

a. Deduzca las expresiones de  $v_{med}$  y  $v_{ms}$  relativas a  $v_{mp}$  proporcionadas en el texto.

b. Su resultado de la parte (a) implicará cantidades que son independientes de las cantidades del gas específico, tales como la masa o la temperatura. Dado esto, es posible construir una curva de distribución de rapidez “genérica” en unidades de  $v/v_{mp}$ . Transforme la distribución de Maxwell en la correspondiente expresión que implique a la rapidez reducida.

**P16.7** ¿A qué temperatura es la  $v_{ms}$  del Ar igual a la del  $SF_6$  a 298 K? Llevar a cabo el mismo cálculo para  $v_{mp}$ .

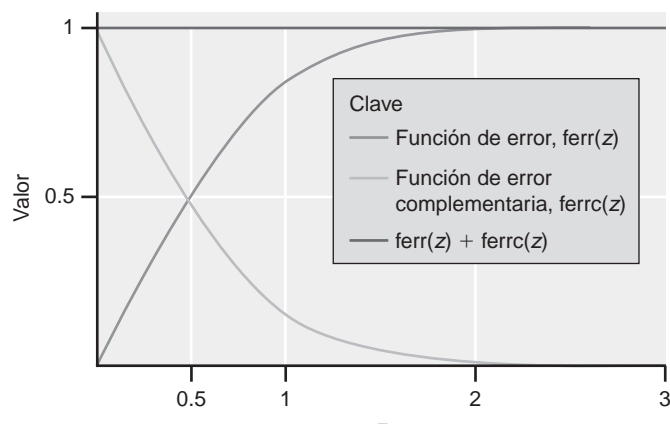
**P16.8** La probabilidad de que una partícula tenga una velocidad en la dirección  $x$  en el rango de  $-v_{x_0}$  y  $v_{x_0}$  está dada por

$$f(-v_{x_0} \leq v_x \leq v_{x_0}) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} \int_{-v_{x_0}}^{v_{x_0}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x$$

$$= \left(\frac{2m}{\pi kT}\right)^{1/2} \int_0^{v_{x_0}} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x$$

La integral precedente se puede reescribir usando la sustitución siguiente:  $\xi^2 = mv_x^2/2kT$ , resultando  $f(-v_{x_0} \leq v_x \leq v_{x_0}) = 2/\sqrt{\pi} \left(\int_0^{\xi_0} e^{-\xi^2} d\xi\right)$ , que se puede evaluar usando la función de error definida como  $\text{erf}(z) = 2/\sqrt{\pi} \left(\int_0^z e^{-x^2} dx\right)$ . La función de error complementaria se define como  $\text{erfc}(z) = 1 - \text{erf}(z)$ . Finalmente, se muestra aquí (consulte una tabla matemática) una representación de ambas,  $\text{erf}(z)$  y  $\text{erfc}(z)$  en función de  $z$ :

Usando esta gráfica de  $\text{erf}(z)$ , determine la probabilidad de que  $|v_x| \leq (2kT/m)^{1/2}$ . ¿Cuál es la probabilidad de que  $|v_x| > (2kT/m)^{1/2}$ ?



**P16.9** La rapidez del sonido está dada por  $v_{\text{sonido}} = \sqrt{\gamma kT/m} = \sqrt{\gamma RT/M}$ , donde  $\gamma = C_p/C_v$ .

- ¿Cuál es la rapidez del sonido en Ne, Kr y Ar a 1000 K?
- ¿A qué temperatura será la rapidez del sonido del Kr igual a la rapidez del sonido en Ar a 1000 K?

**P16.10** Para el  $O_2$  a 1 atm y 298 K, ¿qué fracción de moléculas tiene una rapidez que es mayor que  $v_{ms}$ ?

**P16.11** La velocidad de escape de la superficie de la Tierra está dada por  $v_E = (2gR)^{1/2}$  donde  $g$  es la aceleración de la gravedad ( $9.80 \text{ m s}^{-2}$ ) y  $R$  es el radio de la Tierra ( $6.37 \times 10^6 \text{ m}$ ).

- ¿A qué temperatura será la  $v_{mp}$  del  $N_2$  igual a la velocidad de escape?
- ¿Cambiará la respuesta de la parte (a) si el gas de interés es He?

**P16.12** Para el  $N_2$  a 298 K, ¿cuál es la fracción de moléculas que tiene una rapidez entre 200 y 300 m/s? ¿Cuál es esta fracción si la temperatura del gas es 500 K?

**P16.13** Demuestre que la distribución de rapidez de Maxwell-Boltzmann está normalizada.

**P16.14** (Provocador) Deduzca la distribución de Maxwell-Boltzmann usando la distribución de Boltzmann introducida en la Mecánica Estadística. Comience desarrollando la expresión de la distribución de la energía traslacional en una dimensión y entonces la extiende a tres dimensiones.

**P16.15** Partiendo de la distribución de rapidez de Maxwell, demuestre que la distribución de probabilidad para la energía traslacional del  $\epsilon_{Tr} \gg kT$  está dada por

$$f(\epsilon_{Tr})d\epsilon_{Tr} = 2\pi \left( \frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\epsilon_{Tr}/kT} \epsilon_{Tr}^{1/2} d\epsilon_{Tr}$$

**P16.16** Usando la distribución de la energía de traslación de una partícula proporcionada en el Problema P16.15, deducir las expresiones de las energías traslacional promedio y más probable de una colección de partículas gaseosas.

**P16.17** (Provocador) Usando la distribución de energía traslacional de partículas proporcionada en el Problema P16.15, deducir una expresión de la fracción de moléculas que tienen una energía mayor que cierta energía  $\epsilon^*$ .

La velocidad de muchas de las reacciones químicas es dependiente de la energía térmica disponible,  $kT$ , frente a algún umbral de energía. Su respuesta a esta cuestión proporcionará el grado en el que se podría esperar que tales reacciones químicas varían con la temperatura.

**P16.18** Como se discute en el Capítulo 12, el  $n$ -ésimo momento de una distribución se puede determinar como sigue:  $\langle x^n \rangle = \int x^n f(x) dx$ , donde la integración se extiende al dominio de la distribución. Deducir las expresiones del  $n$ -ésimo momento de la distribución de rapidez del gas.

**P16.19** Imagine un recipiente cúbico con caras de 1 cm de longitud que contiene 1 atm de Ar a 298 K. ¿Cuántas colisiones con las paredes del gas se dan por segundo?

**P16.20** La presión de vapor de varias sustancias se puede determinar usando la efusión. En este proceso, el material de interés se sitúa en un horno (referido como una célula Knudsen) y se determina la masa del material perdido a través de la efusión. La masa perdida ( $\Delta m$ ) viene dada por  $\Delta m = Z_c A m \Delta t$ , donde  $Z_c$  es el flujo de colisión,  $A$  es el área de la abertura a través de la cual tiene lugar la efusión,  $m$  es la masa de un átomo, y  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo en el que ocurre la pérdida de masa. Esta técnica es muy útil para determinar la presión de vapor de materiales no volátiles. Una muestra de 1.00 g de  $UF_6$  se sitúa en una célula equipada con un agujero de  $100 \mu\text{m}$  de radio y se calienta a  $18.2^\circ\text{C}$  donde la presión de vapor es 100 Torr.

- La mejor escala de su laboratorio tiene una precisión de  $\pm 0.01 \text{ g}$ . ¿Cuál es la cantidad de tiempo mínima que debe esperar hasta que se pueda determinar el cambio de masa de la célula por su balance?
- ¿Cuánto  $UF_6$  quedará en la célula Knudsen después de 5 min de efusión?

**P16.21**

- ¿Cuántas moléculas chocan con una superficie de  $1 \text{ cm}^2$  durante 1 min si la superficie se expone al  $O_2$  a 1 atm y 298 K?
- Los estudios de alto vacío emplean presiones del orden de  $10^{-10}$  Torr. ¿Cuántas colisiones tendrán lugar a esta presión a 298 K?

**P16.22** Usted es un ingeniero de la NASA enfrentado a la tarea de asegurar que el material del casco de una nave que puede soportar perforaciones por desechos espaciales. La presión del aire de la cabina inicial de 1 atm puede caer a 0.7 atm antes de que a seguridad del crucero esté en riesgo. El volumen de la cabina es  $100 \text{ m}^3$ , y la temperatura de la cabina es 285 K. Suponiendo que la lanzadera espacial toma en torno a 8 horas desde la entrada en órbita hasta el aterrizaje, ¿cuál es la abertura circular más grande creada por una perforación del casco que se puede tolerar con seguridad suponiendo que el flujo del gas al espacio es efusivo? ¿Puede considerarse que el gas que escapa al espacio lo hace por un proceso efusivo? (Puede suponer que el aire está adecuadamente representado por  $N_2$ .)

**P16.23** Muchos de los conceptos desarrollados en este Capítulo se pueden aplicar para comprender la atmósfera. Debido a que el aire de la atmósfera está constituido principalmente por  $N_2$  (aproximadamente 78% en volumen), aproxime la atmósfera como si sólo constara de  $N_2$  para responder a las siguientes cuestiones:

- ¿Cuál es la frecuencia colisional de una única partícula a nivel del mar, con  $T = 298\text{ K}$  y  $P = 1\text{ atm}$ ? La correspondiente frecuencia de colisión de una única partícula se da como  $10^{10}\text{ s}^{-1}$  en el *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (62nd ed., p. F-171).
- En la tropopausa (11 km de altitud), la frecuencia de colisión decrece a  $3.16 \times 10^9\text{ s}^{-1}$ , debido principalmente a una reducción de la temperatura y presión barométrica (es decir, pocas partículas). La temperatura en la tropopausa es  $\sim 220\text{ K}$ . ¿Cuál es la presión del  $N_2$  a esta altitud?
- En la tropopausa, ¿cuál es el recorrido libre medio del  $N_2$ ?

**P16.24**

- Determine la frecuencia de colisión total del  $CO_2$  a 1 atm y 298 K.
- ¿A qué temperatura será la frecuencia de colisión el 10% del valor determinado en la parte (a)?

**P16.25**

- Una bomba rotatoria estándar es capaz de producir un vacío del orden de  $10^{-3}$  Torr. ¿Cuál es la frecuencia de colisión de una única partícula y el recorrido libre medio del  $N_2$  a esta presión y 298 K?
- Una bomba criogénica puede producir un vacío del orden de  $10^{-10}$  Torr. ¿Cuál es la frecuencia de colisión y el recorrido libre medio del  $N_2$  a esta presión a 298 K?

**P16.26** Determine el recorrido libre medio del Ar a 298 K a las siguientes presiones:

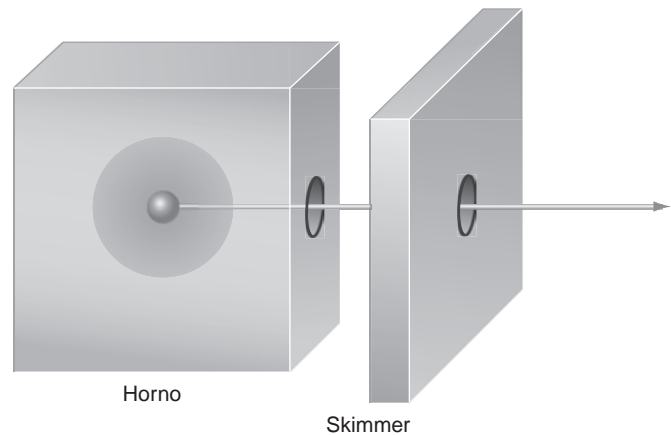
- 0.5 atm
- 0.005 atm
- $5 \times 10^{-6}$  atm

**P16.27** Determine el recorrido libre medio a 500 K y 1 atm para los siguientes:

- Ne
- Kr
- $CH_4$

Más que calcular simplemente el recorrido libre medio para cada una de las especies separadamente, en su lugar desarrollar una expresión para la ratio del recorrido libre medio de las dos especies y usar el valor calculado para una de las especies para determinar las otras dos.

**P16.28** Considere el siguiente diagrama de un aparato de haces moleculares:



En el diseño del aparato, es importante asegurar que el haz molecular que sufre la efusión desde el horno no colisiona con otras partículas hasta que el haz ha pasado el skimmer, un dispositivo que selecciona las moléculas que viajan en la dirección apropiada, resultando la creación de un haz molecular. El skimmer está localizado a 10 cm en frente del horno, de forma que un recorrido libre medio de 20 cm asegurará que las moléculas han sobrepasado bien el skimmer antes de que la colisión tenga lugar. Si el haz molecular consta de  $O_2$  a una temperatura de 500 K, ¿Cuál debe ser la presión fuera del horno para asegurar este recorrido libre medio?

**P16.29** Una comparación de  $v_{med}$ ,  $v_{mp}$  y  $v_{ms}$  para la distribución de rapidez de Maxwell revela que esas tres cantidades no son iguales. ¿Es cierto lo mismo para las distribuciones de velocidad unidimensionales?

**P16.30** A 30 km por encima de la superficie de la Tierra (aproximadamente en mitad de la estratosfera), la presión es aproximadamente 0.013 atm y la densidad del gas es  $3.74 \times 10^{23}$  moléculas/ $m^3$ . Suponiendo que el  $N_2$  es representativo de la estratosfera, usando la información del diámetro colisional proporcionada en la Tabla 16.1, determine:

- El número de colisiones que una única partícula de gas sufre en esta región de la estratosfera en 1 s.
- El número total de colisiones entre partículas que tienen lugar en 1 s.
- El recorrido libre medio de una partícula de gas en esta región de la estratosfera.

## Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

**W16.1** En esta simulación, se exploran las variaciones de las distribuciones de la velocidad y la rapidez de las partículas de un gas. Específicamente, se estudian las variaciones de esas distribuciones con la masa y se comparan con los

cálculos llevados a cabo por los estudiantes. Se han llevado a cabo cálculos similares con respecto a la variación de la distribución con la temperatura.

# Fenómenos de transporte

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 17.1 ¿Qué es el transporte?
- 17.2 Transporte de masa: difusión
- 17.3 La evolución en el tiempo de un gradiente de concentración
- 17.4 (Suplemento) Visión estadística de la difusión
- 17.5 Conducción térmica
- 17.6 Viscosidad de los gases
- 17.7 Medida de la viscosidad
- 17.8 Difusión en líquidos y viscosidad de líquidos
- 17.9 (Suplemento) Sedimentación y centrifugación
- 17.10 Conducción iónica

¿Cómo responderá un sistema cuando no esté en equilibrio? En este capítulo damos el primer paso para responder a esta cuestión. El estudio de la relajación de un sistema hacia el equilibrio se conoce como dinámica. En este capítulo, se describen los fenómenos de transporte que llevan consigo la evolución de propiedades físicas del sistema tales como la masa o la energía. Todos los fenómenos de transporte están ligados por una idea central: la velocidad de cambio de una propiedad física depende del gradiente espacial de la propiedad. En este capítulo, esta idea apuntada se describe primeramente como un concepto general y después se aplica al transporte de masa (difusión), energía (conducción térmica), momento lineal (viscosidad) y carga (conductividad iónica). Se discute la escala de tiempo del transporte de masa y se aproxima desde ambas perspectivas, macroscópica y microscópica. Es importante hacer notar que pese a que los diferentes fenómenos de transporte reseñados aquí parecen distintos, los conceptos subrayados que describen estos fenómenos tienen un origen común. ■

## 17.1 ¿Qué es el transporte?

Hasta aquí nos hemos ocupado de la descripción de las propiedades de un sistema en equilibrio. Sin embargo, consideremos la aplicación de una perturbación externa a un sistema de forma que una propiedad del sistema se desplace del equilibrio. Ejemplos de tales propiedades son la masa y la energía. Una vez que la perturbación externa se elimina, el sistema evolucionará para restablecer la distribución de equilibrio de la propiedad. Los **fenómenos de transporte** implican la evolución de una propiedad del sistema en respuesta a la distribución de no equilibrio de la misma. En la Tabla 17.1 se dan las propiedades del sistema de interés, y cada propiedad se relaciona con los procesos de transporte correspondientes.

En relación a la propiedad del sistema a transportar, debe existir una distribución espacial de la propiedad diferente de la de equilibrio. Por ejemplo, consideremos una colección de partículas de gas en las que la distribución espacial de equilibrio de las partículas corresponde a una densidad en número homogénea en el recipiente. ¿Qué ocurriría si la densidad en número de las partículas fuera mayor en una cara del recipiente que en la otra? Es de esperar que las partículas de gas se trasladen a través del recipiente para reestablecer una densidad en número homogénea. Esto es, el sistema evoluciona para restablecer una distribución de la propiedad del sistema que sea consistente con el equilibrio.

Un concepto central en los fenómenos de transporte es el **flujo**, que se define como la cantidad transferida a través de un área dada en una cantidad de tiempo. El flujo tendrá lugar cuando exista una falta de balance o gradiente de una propiedad del sistema y actuará en sentido opuesto a ese gradiente. En el ejemplo discutido, imagine que dividimos el recipiente en dos partes con una partición y contamos el número de partículas que se mueven

**T A B L A 17.1**  
**Propiedades transportadas y los correspondientes procesos de transporte**

Propiedad transportada	Proceso de transporte
Materia	Difusión
Energía	Conductividad térmica
Momento lineal	Viscosidad
Carga	Conductividad iónica

de una cara del recipiente a la otra, como se ilustra en la Figura 17.1. El flujo en este caso es igual al número de partículas que se mueven a través de la partición por unidad de tiempo. La base teórica de *todos* los procesos de transporte relacionados en la Tabla 17.1 implica al flujo y el hecho de que el gradiente espacial de una propiedad del sistema dará lugar al correspondiente flujo. La relación más básica entre el flujo y el gradiente espacial de la propiedad transportada es la siguiente:

$$J_x = -\alpha \frac{d(\text{propiedad})}{dx} \tag{17.1}$$

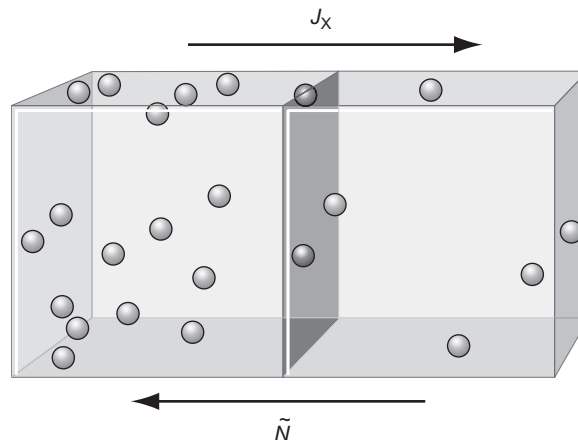
En la Ecuación (17.1),  $J_x$  es el flujo expresado en unidades de (área de la propiedad)<sup>-1</sup> tiempo<sup>-1</sup>. La derivada de la Ecuación (17.1) representa el gradiente espacial de la cantidad de interés (masa, energía, etc.). La relación lineal entre el flujo y el gradiente espacial de la propiedad es razonable cuando el desplazamiento con respecto al equilibrio es modesto. En lo que resta de capítulo suponemos el límite de desplazamiento modesto de la propiedad del sistema con respecto al equilibrio.

El signo negativo de la Ecuación (17.1) indica que el flujo tiene lugar en el sentido opuesto al gradiente; por tanto, el flujo producirá una reducción del gradiente si no se toma una acción externa para mantenerlo. Si se mantiene el gradiente externamente en un valor constante, el flujo también permanecerá constante. De nuevo, consideremos la Figura 17.1, que presenta un ejemplo gráfico de la relación entre gradiente y flujo. La densidad del gas es mayor en la parte izquierda del recipiente, de forma que la densidad de partículas aumenta al ir de la parte derecha a la izquierda del recipiente. De acuerdo con la Ecuación (17.1), el flujo de partículas tiene lugar oponiéndose al gradiente de la densidad en número, en un intento de hacer la densidad de partículas espacialmente homogénea. La cantidad final de interés en la Ecuación (17.1) es el factor  $\alpha$ . Matemáticamente, esta cantidad sirve como constante de proporcionalidad entre el gradiente y el flujo y se denomina **coeficiente de transporte**. En las secciones siguientes, determinamos los coeficientes de transporte para los procesos incluidos en la Tabla 17.1 y deducimos las expresiones del flujo implicado en los diversos fenómenos de transporte. Pese a que las deducciones de cada propiedad de transporte parecen diferentes, es importante resaltar que todas provienen de la Ecuación (17.1). Esto es, el principio subrayado tras todos los fenómenos de transporte es la relación entre el flujo y el gradiente.

## 17.2 Transporte de masa: difusión

La **difusión** es el proceso por el que la densidad de partículas evoluciona en respuesta al gradiente espacial de concentración. Con respecto a la Termodinámica, este gradiente espacial representa un gradiente del potencial químico, y el sistema se relajará hacia el equi-

**FIGURA 17.1**  
 Ilustración del flujo. El flujo de partículas de gas,  $J_x$ , se opone al gradiente de la densidad en número de partículas,  $\tilde{N}$ .



librio, eliminando ese gradiente. El primer caso que consideramos es la difusión de un gas ideal. Más adelante se tratará en este capítulo la difusión en líquidos.

Consideremos un gradiente de densidad en número de partículas de gas,  $\tilde{N}$ , como se describe en la Figura 17.2. De acuerdo con la Ecuación (17.1), habrá un flujo de partículas de gas opuesto al gradiente. El flujo se determina cuantificando el flujo de partículas por unidad de tiempo a través de un plano imaginario localizado en  $x = 0$  con área  $A$ . Nos referiremos a este plano como el *plano de flujo*. Hay localizados otros dos planos en el recorrido libre medio  $\pm\lambda$  a ambos lados del plano de flujo, y el flujo neto que proviene de las partículas que viajan desde cualquiera de estos dos planos al plano de flujo. El recorrido libre medio es la distancia que una partícula viaja, por término medio, entre colisiones, como se define en la Ecuación (16.48).

La Figura 17.2 demuestra que existe un gradiente densidad en número de partículas en la dirección  $x$  de forma que

$$\frac{d\tilde{N}}{dx} \neq 0$$

Si el gradiente de  $\tilde{N}$  fuera igual a cero, el flujo  $J_x$  sería igual a cero por la Ecuación (17.1). Sin embargo, esto no significa que las partículas están ahora estacionarias. En lugar de ello,  $J_x = 0$  indica que el flujo a través del plano de flujo de izquierda a derecha está exactamente balanceado por el flujo de partículas de derecha a izquierda. Por tanto, el flujo expresado en la Ecuación (17.1) representa el flujo neto, o suma del flujo en cada dirección a través del plano de flujo.

La Ecuación (17.1) proporciona la relación entre el flujo y el gradiente espacial de  $\tilde{N}$ . La solución de este problema de **transporte de masa** implica determinar la constante de proporcionalidad  $\alpha$ . Esta cantidad se denomina coeficiente de difusión para el transporte de masa. Para determinar esta constante, consideremos la densidad en número de partículas en  $\pm\lambda$ :

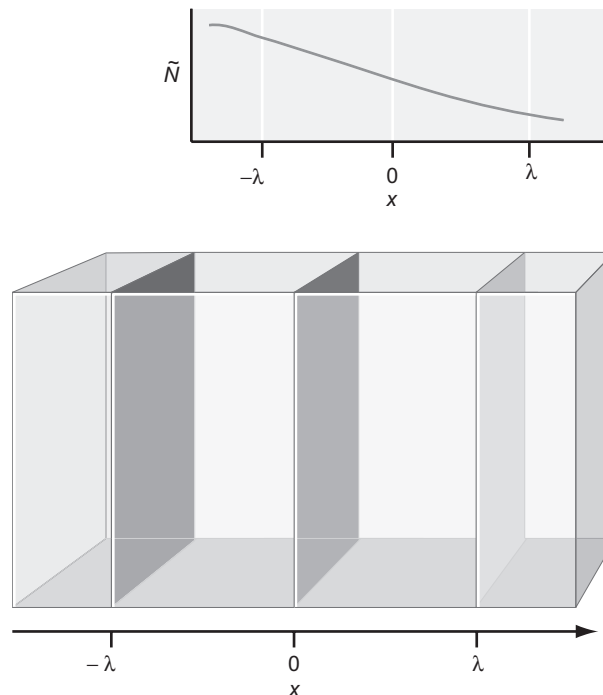
$$\tilde{N}(-\lambda) = \tilde{N}(0) - \lambda \left( \frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \quad (17.2)$$

$$\tilde{N}(\lambda) = \tilde{N}(0) + \lambda \left( \frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \quad (17.3)$$

Estas expresiones establecen que el valor de  $\tilde{N}$  más allá de  $x = 0$  es igual al valor de  $\tilde{N}$  en  $x = 0$  más un segundo término que representa el cambio de concentración conforme se mueve

FIGURA 17.2

Modelo empleado para describir la difusión del gas. El gradiente de la densidad en número  $\tilde{N}$  produce la difusión de partículas desde  $-x$  a  $+x$ . El flujo de partículas en respuesta al gradiente (el *plano de flujo*) se ha calculado en el plano localizado en  $x = 0$ . Se consideran dos planos, localizados a la distancia del recorrido libre medio ( $\pm\lambda$ ), con partículas viajando desde esos planos al plano de flujo. El flujo total a través del plano de flujo es igual a la diferencia de flujo desde los planos localizados en  $\pm\lambda$ .



hacia los planos en  $\pm\lambda$ . Formalmente, las Ecuaciones (17.2) y (17.3) se deducen del desarrollo en serie de Taylor de la densidad en número con respecto a la distancia, y manteniendo sólo los dos primeros términos del desarrollo, consistente con  $\lambda$  suficientemente pequeño de forma que se puedan despreciar los términos del desarrollo de orden elevado. El proceso de difusión se puede interpretar como una efusión de partículas a través de un plano o apertura de área  $A$ . La efusión se describió con detalle en la Sección 16.5. Procediendo de forma similar para deducir la efusión presentada al principio, el número de partículas,  $N$ , que golpean un área dada por unidad de tiempo, es igual a

$$\frac{dN}{dt} = J_x \times A \quad (17.4)$$

Consideremos el flujo de partículas viajando desde el plano en  $-\lambda$  al plano de flujo (Figura 17.2). Estamos interesados en el número de partículas que golpean el plano de flujo por unidad de tiempo; por tanto, necesitamos contar sólo las partículas que viajan en dirección al plano de flujo. De nuevo, este mismo problema lo encontramos en la sección de efusión del gas, donde el número de partículas que viajan hacia la pared fue igual al producto de la densidad en número por la velocidad promedio en la dirección  $+x$ . Teniendo en cuenta la misma aproximación, el flujo en la dirección  $+x$  está dado por

$$\begin{aligned} J_x &= \tilde{N} \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x \\ &= \tilde{N} \int_0^{\infty} v_x \left( \frac{m}{2\pi kT} \right)^{1/2} e^{-mv_x^2/2kT} dv_x \\ &= \tilde{N} \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} \\ &= \frac{\tilde{N}}{4} v_{med} \end{aligned} \quad (17.5)$$

En esta ecuación, hemos empleado la definición de  $v_{med}$  como se da en la Ecuación (16.31). Sustituyendo las Ecuaciones (17.2) y (17.3) en la expresión de la Ecuación (17.5) para  $J_x$ , el flujo desde los planos localizados en  $-\lambda$  y  $\lambda$  está dado por

$$J_{-\lambda,0} = \frac{1}{4} v_{med} \tilde{N}(-\lambda) = \frac{1}{4} v_{med} \left[ \tilde{N}(0) - \lambda \left( \frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \right] \quad (17.6)$$

$$J_{\lambda,0} = \frac{1}{4} v_{med} \tilde{N}(\lambda) = \frac{1}{4} v_{med} \left[ \tilde{N}(0) + \lambda \left( \frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \right] \quad (17.7)$$

El flujo total a través del plano de flujo es simplemente la diferencia de flujo de los planos en  $\pm\lambda$ :

$$\begin{aligned} J_{Total} &= J_{-\lambda,0} - J_{\lambda,0} = \frac{1}{4} v_{med} \left( -2\lambda \left( \frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \right) \\ &= -\frac{1}{2} v_{med} \lambda \left( \frac{d\tilde{N}}{dx} \right)_{x=0} \end{aligned} \quad (17.8)$$

Para completar la deducción resta una corrección. Hemos supuesto que las partículas se mueven desde los planos localizados en  $\pm\lambda$  hacia el plano de flujo según el eje  $x$ . Sin embargo, la Figura 17.3 ilustra que si la trayectoria de las partículas no está alineada con el eje  $x$ , la partícula no alcanzará el plano de flujo tras viajar un recorrido libre medio. En este punto, pueden darse colisiones con otras partículas, provocando que se aleje del plano de flujo; por tanto, estas partículas no contribuyen al flujo. La inclusión de estas trayectorias requiere tomar el promedio de la orientación del recorrido libre medio, y este promedio produce una

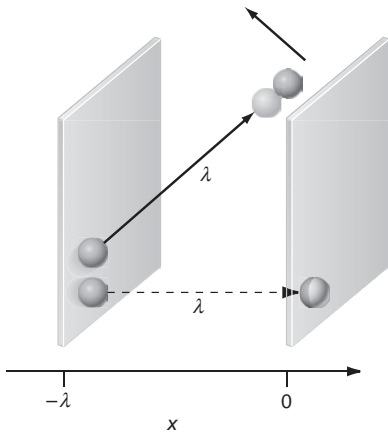


FIGURA 17.3

Las trayectorias de las partículas alineadas con el eje  $x$  (líneas de trazos) provocan que las partículas viajen entre los planos sin colisionar. Sin embargo, las trayectorias no alineadas con el eje  $x$  (línea sólida) provocan que la partícula no alcance el plano de flujo antes de que tenga lugar una colisión con otra partícula. Esta colisión puede provocar que la partícula se separe del plano de flujo.



reducción del flujo total en un factor de 2/3, como lo expresa la Ecuación (17.8). Con este promedio, el flujo total es

$$J_{Total} = -\frac{1}{3}v_{med}\lambda\left(\frac{d\tilde{N}}{dx}\right)_{x=0} \quad (17.9)$$

La Ecuación (17.9) es idéntica a la Ecuación (17.1), con la constante de proporcionalidad de difusión, o simplemente **coeficiente de difusión**, definido como:

$$D = \frac{1}{3}v_{med}\lambda \quad (17.10)$$

El coeficiente de difusión tiene unidades  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$  en el sistema SI. Con esta definición de coeficiente de difusión, la Ecuación (17.9) se convierte en:

$$J_{Total} = -D\left(\frac{d\tilde{N}}{dx}\right)_{x=0} \quad (17.11)$$

La Ecuación (17.11) se refiere como la **primera ley de Fick** de la difusión. Es importante hacer notar que el coeficiente de difusión se define usando parámetros deducidos de la teoría cinética de gases obtenidos en el Capítulo 16, a saber, la rapidez media del gas y el recorrido libre medio. El Problema Ejemplo 17.1 ilustra la dependencia del coeficiente de difusión con estos parámetros.

#### PROBLEMA EJEMPLO 17.1

Determine el coeficiente de difusión del Ar a 298 K y una presión de 1.00 atm.

##### Solución

Usando la Ecuación (17.10) y la sección eficaz de colisión del Ar proporcionada en la Tabla 16.1:

$$\begin{aligned} D_{Ar} &= \frac{1}{3}v_{med,Ar}\lambda_{Ar} \\ &= \frac{1}{3}\left(\frac{8RT}{\pi M_{Ar}}\right)^{1/2}\left(\frac{RT}{PN_A\sqrt{2}\sigma_{Ar}}\right) \\ &= \frac{1}{3}\left(\frac{8(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})298 \text{ K}}{\pi(0.040 \text{ kg mol}^{-1})}\right)^{1/2}\left(\frac{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})298 \text{ K}}{(101,325 \text{ Pa})(6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})}\right. \\ &\quad \left.\times \frac{1}{\sqrt{2}(3.6 \times 10^{-19} \text{ m}^2)}\right) \\ &= \frac{1}{3}(397 \text{ m s}^{-1})(7.98 \times 10^{-8} \text{ m}) \\ &= 1.06 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Las propiedades de transporte de los gases se pueden describir usando conceptos derivados de la teoría cinética de gases. Por ejemplo, el coeficiente de difusión depende del recorrido libre medio, que a su vez depende de la sección eficaz de colisión. Una crítica de esta aproximación es que parámetros tales como la velocidad media se deducen usando una distribución de equilibrio, y esos conceptos ahora se aplican en un contexto de no equilibrio cuando se discuten los fenómenos de transporte. El desarrollo que se presenta aquí se lleva a cabo con la suposición de que el desplazamiento del sistema con respecto al equilibrio es modesto; por tanto, las cantidades basadas en el equilibrio siguen siendo relevantes. Esto nos dice que los fenómenos de transporte se pueden describir usando distribuciones de no equilibrio; sin embargo, la complejidad matemática de esta aproximación se sitúa más allá del objetivo de este texto.

Con la expresión del coeficiente de difusión en la mano [Ecuación (17.10)], está clara la relación entre esta cantidad y los detalles de las partículas del gas. Esta relación sugiere que se pueden emplear las propiedades de transporte, tales como la difusión, para determinar parámetros de las partículas, tales como el tamaño efectivo que describe la sección eficaz de colisión. El Problema Ejemplo 17.2 ilustra la conexión entre el coeficiente de difusión y el tamaño de la partícula.

### PROBLEMA EJEMPLO 17.2

En condiciones idénticas de temperatura y presión, el coeficiente de difusión del He es aproximadamente cuatro veces mayor que el de Ar. Determine la ratio de las secciones eficaces de colisión.

#### Solución

Usando la Ecuación (17.10), la ratio de los coeficientes de difusión (después de cancelar el término constante 1/3) se puede escribir en términos de la rapidez promedio y el recorrido libre medio, como sigue:

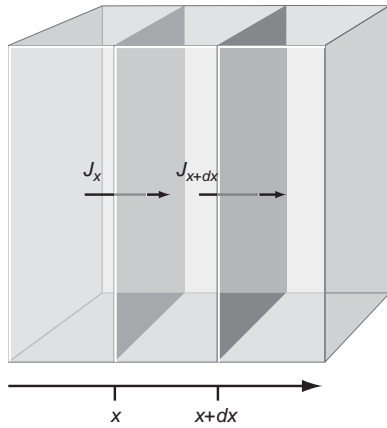
$$\begin{aligned} \frac{D_{\text{He}}}{D_{\text{Ar}}} = 4 &= \frac{v_{\text{med,He}} \lambda_{\text{He}}}{v_{\text{med,Ar}} \lambda_{\text{Ar}}} \\ &= \frac{\left(\frac{8RT}{\pi M_{\text{He}}}\right)^{1/2} \left(\frac{RT}{P_{\text{He}} N_A \sqrt{2} \sigma_{\text{He}}}\right)}{\left(\frac{8RT}{\pi M_{\text{Ar}}}\right)^{1/2} \left(\frac{RT}{P_{\text{Ar}} N_A \sqrt{2} \sigma_{\text{Ar}}}\right)} \\ &= \left(\frac{M_{\text{Ar}}}{M_{\text{He}}}\right)^{1/2} \left(\frac{\sigma_{\text{Ar}}}{\sigma_{\text{He}}}\right) \\ \left(\frac{\sigma_{\text{He}}}{\sigma_{\text{Ar}}}\right) &= \frac{1}{4} \left(\frac{M_{\text{Ar}}}{M_{\text{He}}}\right)^{1/2} = \frac{1}{4} \left(\frac{39.9 \text{ g mol}^{-1}}{4.00 \text{ g mol}^{-1}}\right)^{1/2} = 0.79 \end{aligned}$$

Recordemos de la Sección 16.6 que la sección eficaz de colisión para un gas puro es igual a  $\pi d^2$  donde  $d$  es el diámetro de la partícula de gas. La ratio de secciones eficaces de colisión determinadas usando los coeficientes de difusión, es consistente con un diámetro de He que es un 0.89 menor que el de Ar. Sin embargo, el diámetro de Ar, proporcionado en tablas de radios atómicos, es aproximadamente 2.5 veces mayor que el de He. El origen de esta discrepancia se puede remontar a la aproximación de esferas rígidas de las interacciones interpartícula.

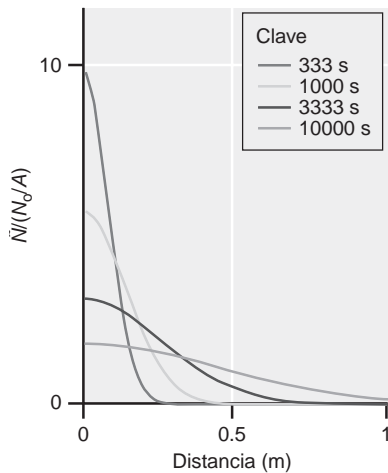
## 17.3 La evolución en el tiempo de un gradiente de concentración

Como se ilustra en la sección previa, la existencia de un gradiente de concentración produce la difusión de partículas. ¿Cuál es la escala de tiempo de la difusión y cuán lejos puede difundirse una partícula en un tiempo dado? La ecuación de difusión aborda estas cuestiones, que se pueden deducir como sigue. Partiendo de la primera ley de Fick, el flujo de partículas viene dado por

$$J_x = -D \left( \frac{d\tilde{N}(x)}{dx} \right) \quad (17.12)$$


**FIGURA 17.4**

Descripción del flujo a través de dos planos separados. Si  $J_x = J_{x+dx}$ , entonces la concentración entre los planos no cambia. Sin embargo, si los flujos no son iguales, entonces la concentración cambiará con el tiempo.


**17.1 Segunda ley de Fick**

**FIGURA 17.5**

La variación espacial de la densidad en número de partículas,  $\tilde{N}(x,t)$ , en función del tiempo. La densidad en número se define con respecto a  $N_0/A$ , el número de partículas confinadas en el plano localizado en  $x=0$  de área  $A$ . En este ejemplo,  $D=10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , un valor típico de un gas a 1 atm y 298 K (véase el Problema Ejemplo 17.1). Se indica el correspondiente tiempo de difusión para un perfil de concentración dado.

La cantidad  $J_x$  de la Ecuación (17.12) es el flujo a través del plano localizado en  $x$  como se ilustra en la Figura 17.4. El flujo en la posición  $x+dx$  también se puede escribir usando la primera ley de Fick:

$$J_{x+dx} = -D \left( \frac{d\tilde{N}(x+dx)}{dx} \right) \quad (17.13)$$

La densidad de partículas en  $(x+dx)$  está relacionada con el correspondiente valor en  $x$  como sigue:

$$\tilde{N}(x+dx) = \tilde{N}(x) + dx \left( \frac{d\tilde{N}(x)}{dx} \right) \quad (17.14)$$

Esta ecuación se deduce manteniendo los dos primeros términos del desarrollo en serie de Taylor de la densidad en número con la distancia equivalente, por el procedimiento descrito anteriormente para obtener las Ecuaciones (17.2) y (17.3). Sustituyendo la Ecuación (17.14) en la Ecuación (17.13), el flujo a través del plano  $(x+dx)$  es

$$J_{x+dx} = -D \left( \frac{d\tilde{N}(x)}{dx} + \left( \frac{d^2\tilde{N}(x)}{dx^2} \right) dx \right) \quad (17.15)$$

Consideremos el espacio entre los dos planos de flujo ilustrado en la Figura 17.4. El cambio de densidad del número de partículas en esta región del espacio depende de la diferencia de flujo a través de los dos planos. Si los flujos son idénticos, la densidad de partículas permanece constante en el tiempo. Sin embargo, en una evolución de la densidad en número de partículas en función del tiempo se producirá una diferencia de flujo. El flujo es igual al número de partículas que pasan a través de un área dada por unidad de tiempo. Si el área de los dos planos de flujo es equivalente, entonces la diferencia de flujo es directamente proporcional a la diferencia de la densidad en número. Esta relación entre la dependencia del tiempo de la densidad en número y la diferencia de flujo se expresa como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{N}(x,t)}{dt} &= \frac{d(J_x - J_{x+dx})}{dx} \\ &= \frac{d}{dx} \left[ -D \left( \frac{d\tilde{N}(x,t)}{dx} \right) - \left( -D \left( \left( \frac{d\tilde{N}(x,t)}{dx} \right) + \left( \frac{d^2\tilde{N}(x,t)}{dx^2} \right) dx \right) \right) \right] \\ \frac{d\tilde{N}(x,t)}{dt} &= D \frac{d^2\tilde{N}(x,t)}{dx^2} \end{aligned} \quad (17.16)$$

La Ecuación (17.16) se llama **ecuación de difusión**, y también se conoce como **segunda ley de difusión de Fick**. Nótese que  $\tilde{N}$  depende de ambas, posición  $x$  y tiempo  $t$ . La Ecuación (17.16) demuestra que la evolución en el tiempo del gradiente de concentración es proporcional a la segunda derivada del gradiente espacial de la concentración. Esto es, cuanto mayor “curvatura” del gradiente de concentración, más rápida procederá la relajación. La Ecuación (17.16) es una ecuación diferencial que se puede resolver usando técnicas estándar y una serie de condiciones iniciales (véase la referencia de Crank en la Sección de Lecturas adicionales al final del capítulo), produciendo la siguiente expresión para  $\tilde{N}(x,t)$ :

$$\tilde{N}(x,t) = \frac{N_0}{2A(\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt} \quad (17.17)$$

En esta expresión,  $N_0$  representa el número inicial de moléculas confinadas en un plano a  $t=0$ ,  $A$  es el área de este plano,  $x$  es la distancia que le separa del plano y  $D$  es el coeficiente de difusión. La Ecuación (17.17) se puede ver como una función de distribución que describe la probabilidad de encontrar una partícula al tiempo  $t$  en un plano localizado a una distancia  $x$  del plano inicial a  $t=0$ . En la Figura 17.5 se proporciona un ejemplo de la variación espacial de  $\tilde{N}$  frente al tiempo para especies con  $D=10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , aproximadamente equivalente al coeficiente de difusión de Ar a 298 K y 1 atm. La figura muestra que con un aumento del tiempo,  $\tilde{N}$  aumenta a distancias más alejadas del plano inicial (localizado en 0 m en la Figura 17.5).

De forma similar a otras funciones de distribución encontradas hasta ahora, es más conveniente usar una métrica o valor de referencia que proporcione una medida de  $\tilde{N}(x, t)$  alternativa a la descripción de la distribución entera. La métrica principalmente empleada para describir  $\tilde{N}(x, t)$  es el desplazamiento raíz cuadrática media (rms), determinada usando lo que será ahora una aproximación familiar:

$$\begin{aligned}
 x_{rms} &= \langle x^2 \rangle^{1/2} = \left[ \frac{A}{N_0} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \tilde{N}(x, t) dx \right]^{1/2} \\
 &= \left[ \frac{A}{N_0} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \frac{N_0}{A2(\pi Dt)^{1/2}} e^{-x^2/4Dt} dx \right]^{1/2} \\
 &= \left[ \frac{1}{2(\pi Dt)^{1/2}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-x^2/4Dt} dx \right]^{1/2} \\
 \boxed{x_{rms} &= \sqrt{2Dt}} \tag{17.18}
 \end{aligned}$$

Nótese que el desplazamiento rms aumenta con la raíz cuadrada de ambos, coeficiente de difusión y tiempo. La Ecuación (17.18) representa el desplazamiento rms en una única dimensión. Para la difusión en tres dimensiones, el correspondiente término,  $r_{rms}$ , se puede determinar usando el teorema de Pitágoras con la suposición de que la difusión es equivalente en las tres dimensiones:

$$\boxed{r_{rms} = \sqrt{6Dt}} \tag{17.19}$$

Las relaciones de difusión deducidas en esta sección y en la sección previa, implican a gases y emplea conceptos de la teoría cinética de gases. Sin embargo, esas relaciones son también aplicables a la difusión en disolución, como se demostrará más tarde en este capítulo.

**PROBLEMA EJEMPLO 17.3**

Determine  $x_{rms}$  para una partícula donde  $D = 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  para tiempos de difusión de 1000 y 10000 s.

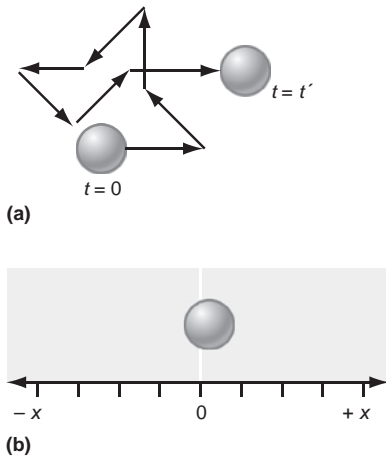
**Solución**

Empleando la Ecuación (17.18):

$$x_{rms,1000s} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2(10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})(1000 \text{ s})} = 0.141 \text{ m}$$

$$x_{rms,10\,000s} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2(10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})(10\,000 \text{ s})} = 0.447 \text{ m}$$

El coeficiente de difusión empleado en este ejemplo es equivalente al usado en la Figura 17.5 y los desplazamientos rms determinados aquí se pueden comparar con la variación espacial de  $\tilde{N}(x, t)$  descrita en la figura, para proporcionar una sensibilidad de la distancia  $x_{rms}$  con la distribución global de las distancias de la difusión de partículas frente al tiempo.



**FIGURA 17.6**  
**(a)** Ilustración de un paseo al azar. La difusión de la partícula se modela como una serie de pasos discretos (cada flecha); la longitud de cada paso es igual, pero la dirección del paso es al azar. **(b)** Ilustración de un modelo de paseo al azar unidimensional.

**SUPLEMENTO**

**17.4 Visión estadística de la difusión**

Al deducir la primera ley de Fick de la difusión, se interpretó que una partícula de gas se movía a una distancia igual al recorrido libre medio antes de colisionar con otra partícula. Después de esta colisión, se pierde la memoria de la dirección inicial del movimiento y la partícula es libre de moverse en la misma dirección o en una nueva, hasta que ocurre la siguiente colisión. Esta descripción conceptual del movimiento de las partículas se describe matemáticamente mediante la aproximación estadística de la difusión. En la aproximación estadística, ilustrada en la Figura 17.6, la difusión de partículas se modela también como

una serie de desplazamientos discretos o pasos, con la dirección de un paso no correlacionada con el paso previo. Esto es, una vez que la partícula ha efectuado un paso, la dirección del siguiente paso es al azar. Una serie de pasos tales se denomina **paseo al azar**.

En la Sección previa determinamos la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia  $x$  del origen, tras una cierta cantidad de tiempo. El modelo estadístico de la difusión se puede conectar directamente con esta idea usando el modelo del paseo al azar. Consideremos una partícula que sufre un paseo al azar según una única dimensión  $x$ , de forma que las partículas se mueven un paso bien en la dirección  $+x$  o en la  $-x$  (Figura 17.6). Después de un cierto número de pasos, la partícula efectuará un total de  $\Delta$  pasos con  $\Delta_-$  en la dirección  $-x$  y  $\Delta_+$  pasos en la dirección  $+x$ . La probabilidad de que la partícula haya viajado una distancia  $X$  desde el origen está relacionada con el peso asociado a esa distancia, como se da en la siguiente expresión:

$$W = \frac{\Delta!}{\Delta_+! \Delta_-!} = \frac{\Delta!}{\Delta_+! (\Delta - \Delta_+)!} \quad (17.20)$$

La Ecuación (17.20) es idéntica al peso asociado con la observación de un cierto número de caras tras el lanzamiento de una moneda  $\Delta$  veces, como se discutió en el Capítulo 13. Esta similitud no es una coincidencia, el modelo de paseo al azar en una dimensión es muy parecido al lanzamiento de una moneda. Cada resultado de un lanzamiento de moneda es independiente del resultado previo y sólo es posible uno de los dos resultados por lanzamiento. La evaluación de la Ecuación (17.20) requiere una expresión de  $\Delta_+$  en términos de  $\Delta$ . Esta relación se puede deducir reconociendo que  $X$  es igual a la diferencia del número de pasos en la dirección  $+x$  y  $-x$ :

$$\begin{aligned} X &= \Delta_+ - \Delta_- = \Delta_+ - (\Delta - \Delta_+) = 2\Delta_+ - \Delta \\ \frac{X + \Delta}{2} &= \Delta_+ \end{aligned}$$

Con esta definición de  $\Delta_+$ , la expresión de  $W$  se convierte en

$$W = \frac{\Delta!}{\left(\frac{\Delta + X}{2}\right)! \left(\Delta - \frac{\Delta + X}{2}\right)!} = \frac{\Delta!}{\left(\frac{\Delta + X}{2}\right)! \left(\frac{\Delta - X}{2}\right)!} \quad (17.21)$$

La probabilidad de que la partícula esté a la distancia  $X$  del origen está dada por el peso asociado a esta distancia dividida por el peso total,  $2^\Delta$ , de forma que:

$$P = \frac{W}{W_{Total}} = \frac{W}{2^\Delta} \propto e^{-X^2/2\Delta} \quad (17.22)$$

La proporcionalidad final se puede deducir por evaluación de la Ecuación (17.21) usando la aproximación de Stirling. Recordemos de la solución de la ecuación de difusión de la sección previa, que la distancia a la que se aleja una partícula que se difunde desde el origen era proporcional a un término exponencial:

$$\tilde{N}(x, t) \propto e^{-x^2/4Dt} \quad (17.23)$$

En la Ecuación (17.23),  $x$  es la distancia de difusión real,  $D$  es el coeficiente de difusión, y  $t$  es el tiempo. Para que estas dos descripciones de la difusión converjan en el mismo resultado físico, los exponentes deben ser equivalentes, de forma que

$$\frac{x^2}{4Dt} = \frac{X^2}{2\Delta} \quad (17.24)$$

En este punto, los parámetros del paseo al azar  $X$  y  $\Delta$  deben expresarse en términos de las cantidades reales de distancia de difusión  $x$  y tiempo de difusión total  $t$ . El número total de pasos del paseo al azar se expresa como el tiempo de difusión total,  $t$ , dividido por el tiempo de un paso del paseo al azar,  $\tau$ :

$$\Delta = \frac{t}{\tau} \quad (17.25)$$

Además,  $x$  se puede relacionar con el desplazamiento del paseo al azar  $X$  usando una constante de proporcionalidad,  $x_o$ , que representa la distancia media en el espacio físico que atraviesa una partícula entre colisiones, de forma que

$$x = Xx_o \tag{17.26}$$

Con estas definiciones de  $\Delta$  y  $X$ , la sustitución en la Ecuación (17.24) produce la siguiente definición de  $D$ :

$$D = \frac{x_o^2}{2\tau} \tag{17.27}$$

La Ecuación (17.27) es la **ecuación de Einstein-Smoluchowski**. La importancia de esta ecuación es que relaciona una cantidad macroscópica,  $D$ , con aspectos microscópicos de la difusión, como se describe en el modelo del paseo al azar. Para reacciones en disolución,  $x_o$  se toma generalmente como el diámetro de la partícula. Usando esta definición y el valor experimental de  $D$ , se puede determinar la escala de tiempo asociada a cada paseo al azar.

**PROBLEMA EJEMPLO 17.4**

El coeficiente de difusión del benceno líquido es  $2.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . (Los líquidos, típicamente, muestran coeficientes de difusión del orden de  $1 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  en condiciones estándar.) Dado un diámetro molecular estimado de 0.3 nm, ¿cuál es la escala de tiempo de un paseo al azar?

**Solución**

Reagrupando la Ecuación (17.27), el tiempo por paso del paseo al azar es

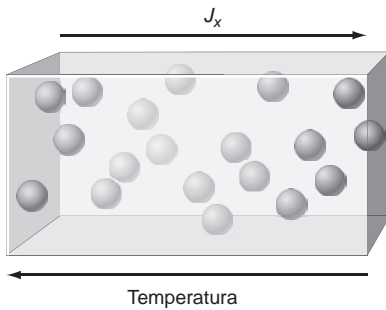
$$\tau = \frac{x_o^2}{2D} = \frac{(0.3 \times 10^{-9} \text{ m})^2}{2(2.2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})} = 2.0 \times 10^{-11} \text{ s}$$

Esto es un tiempo extremadamente corto, ¡sólo 20 ps! Este ejemplo ilustra que, en promedio, el movimiento de difusión de una molécula de benceno en fase líquida está caracterizado por el movimiento de traslación de corto alcance entre colisiones frecuentes con las moléculas vecinas.

La ecuación de Einstein-Smoluchowski se puede relacionar con la difusión del gas descrita previamente. Si igualamos  $x_o$  con el recorrido libre medio  $\lambda$  y definimos el tiempo por paso, como el tiempo medio que invierte una partícula de gas para trasladarse un recorrido libre medio  $\lambda/v_{med}$ , entonces el coeficiente de difusión viene dado por

$$D = \frac{\lambda^2}{2 \left( \frac{\lambda}{v_{med}} \right)} = \frac{1}{2} \lambda v_{med}$$

Ésta es exactamente la misma expresión de  $D$  deducida de la teoría cinética de gases en ausencia de la corrección 2/3 de la trayectoria de las partículas, como se discutió anteriormente. Esto es, los puntos de vista estadístico y de la teoría cinética de la difusión proporcionan descripciones equivalentes de la difusión de gas.



**FIGURA 17.7** Gradiente de temperatura en una colección de partículas de gas. Las regiones que contienen partículas de energía cinética elevada gris claro y las de baja energía cinética, gris oscuro. Se indica el gradiente de energía cinética, y por tanto, temperatura, y se muestra también el flujo de energía respuesta a este gradiente,  $J_x$ .

## 17.5 Conducción térmica

La **conducción térmica** es el proceso de transporte en el que la energía migra en respuesta a un gradiente de temperatura. La Figura 17.7 describe una colección de partículas de gas idénticas en las que existe un gradiente de temperatura. Nótese que el gradiente es con respecto a la temperatura sólo, y que la densidad del número de partículas es la misma a tra-

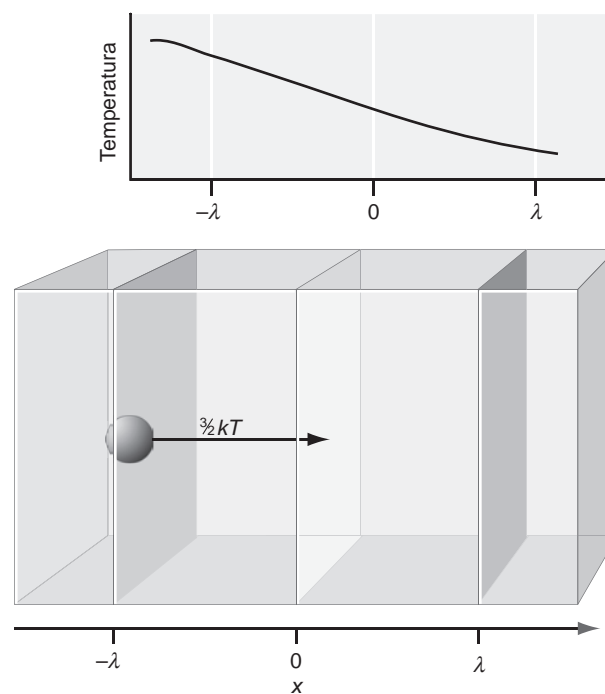
vés de la caja. El equilibrio se alcanza cuando el sistema tiene una temperatura idéntica en todas las regiones de la caja. Como la temperatura y la energía cinética están relacionadas, la relajación hacia el equilibrio implicará el transporte de energía cinética del lugar de alta temperatura de la caja al lugar de temperatura baja.

La conducción térmica tiene lugar a través de una variedad de mecanismos, dependiendo de la fase de la materia. En esta deducción suponemos que ocurre una transferencia de energía en las colisiones de las partículas y que se establece el equilibrio con el gradiente de energía, tras cada colisión, asegurando, por tanto, que las partículas están en equilibrio con el gradiente tras cada colisión. Esta descripción colisional de la transferencia de energía es fácil de considerar en un gas; sin embargo, también se puede aplicar a líquidos y sólidos. En estas fases, las moléculas no se trasladan libremente, sin embargo, la energía molecular se puede transferir a través de colisiones a las moléculas cercanas, resultando la transferencia de energía. Además de la transferencia de energía mediante colisión, la energía se puede transferir mediante transferencia por convección o radiativa. En la convección, las diferencias de densidad resultante del gradiente de temperatura pueden producir corrientes de convección. Pese a que la energía se transfiere a través de eventos de colisión cuando las partículas de la corriente chocan con otras partículas, la migración de partículas no es al azar, de forma que la transferencia a través de convección es físicamente distinta del transporte por colisiones, tal como lo hemos definido. En la transferencia radiativa, la materia se trata como un cuerpo negro que es capaz de emitir y absorber radiación electromagnética. La radiación de la materia a alta temperatura se absorbe por la materia a baja temperatura, resultando una transferencia de energía. Aquí se supone que ambas transferencias, por convección y radiativa, son despreciables.

El problema de la conducción térmica se aproxima exactamente de la misma forma que lo hicimos en la difusión. El proceso comienza considerando la transferencia de energía en un gas monoatómico ideal. Recordemos de la Mecánica Estadística y la Termodinámica que la energía de traslación media de una partícula de gas monoatómico es  $3/2 kT$ . Además de la energía traslacional, las moléculas diatómicas y poliatómicas pueden transportar más energía en los grados de libertad rotacional y vibracional, y nuestro tratamiento se extiende brevemente a esas moléculas más complejas. La energía cinética se transfiere cuando el plano de flujo lo golpean las partículas en una de las caras. En esta colisión, la energía se transmite desde una de las partes del plano de flujo a la otra. Es importante notar que la densidad en número de partículas es equivalente en toda la caja, de forma que no tiene lugar la transferencia de masa. El transporte de energía y la relajación hacia el equilibrio térmico se consiguen mediante las colisiones moleculares, no por la difusión.

FIGURA 17.8

El modelo usado para determinar la conductividad térmica de un gas. El gradiente de temperatura produce la transferencia de energía cinética de las regiones de alta temperatura (indicadas por el plano gris claro) a las regiones de baja temperatura (indicadas por el plano gris oscuro). El flujo de energía cinética en respuesta al gradiente está determinado en el plano localizado en  $x = 0$ . Se establecen dos planos, localizados a un recorrido libre medio ( $\pm\lambda$ ) del plano de flujo, con partículas que viajan desde uno de estos planos al plano de flujo. La energía se transfiere al plano de flujo vía eventos colisionales.



Usando técnicas idénticas a las empleadas en la Sección 17.2 para describir la difusión, la energía en los planos localizados en  $\pm\lambda$  con respecto al plano de flujo (Figura 17.8) es

$$\varepsilon(-\lambda) = \varepsilon(0) - \lambda \left( \frac{d\varepsilon}{dx} \right)_{x=0} \quad (17.28)$$

$$\varepsilon(\lambda) = \varepsilon(0) + \lambda \left( \frac{d\varepsilon}{dx} \right)_{x=0} \quad (17.29)$$

Procediendo de forma idéntica a la deducción de la Sección 17.2 para la difusión, el flujo se define como

$$J_x = \tilde{N}\varepsilon(x) \int_0^{\infty} v_x f(v_x) dv_x = \frac{1}{4} \tilde{N}\varepsilon(x) v_{med} \quad (17.30)$$

En la Ecuación (17.30),  $\tilde{N}$  es la densidad en número de las partículas de gas, que es constante (recordemos que no hay gradiente de densidad en número, sólo de energía). Sustituyendo las Ecuaciones (17.28) y (17.29) en la Ecuación (17.30) da lugar a la siguiente expresión para el flujo de energía desde los planos localizados a  $\pm\lambda$  del plano de flujo:

$$J_{-\lambda,0} = \frac{1}{4} v_{med} \tilde{N} \varepsilon(-\lambda) \quad (17.31)$$

$$J_{\lambda,0} = \frac{1}{4} v_{med} \tilde{N} \varepsilon(\lambda) \quad (17.32)$$

El flujo de energía total está dado por la diferencia entre las Ecuaciones (17.31) y (17.32):

$$\begin{aligned} J_{Total} &= J_{-\lambda,0} - J_{\lambda,0} \quad (17.33) \\ &= \frac{1}{4} v_{med} \tilde{N} (\varepsilon(-\lambda) - \varepsilon(\lambda)) \\ &= \frac{1}{4} v_{med} \tilde{N} \left( -2\lambda \left( \frac{d\varepsilon}{dx} \right)_{x=0} \right) \\ &= -\frac{1}{2} v_{med} \tilde{N} \lambda \left( \left( \frac{d \left( \frac{3}{2} kT \right)}{dx} \right)_{x=0} \right) \\ &= -\frac{3}{4} k v_{med} \tilde{N} \lambda \left( \frac{dT}{dx} \right)_{x=0} \end{aligned}$$

Después de multiplicar el flujo total por 2/3 del promedio según la orientación de las trayectorias de las partículas, la expresión del flujo total a través del plano de flujo se convierte en

$$J_{Total} = -\frac{1}{2} k v_{med} \tilde{N} \lambda \left( \frac{dT}{dx} \right)_{x=0} \quad (17.34)$$

La Ecuación (17.34) describe el flujo de energía total de un gas monoatómico ideal, donde la energía transferida por colisión es  $3/2 kT$ . La expresión para el flujo total se puede definir en términos de la capacidad calorífica molar,  $C_{v,m}$ , reconociendo que la capacidad calorífica molar a volumen constante de un gas monoatómico es  $3/2 R$ , por tanto:

$$\frac{C_{v,m}}{N_A} = \frac{3}{2} k \quad (\text{para un gas ideal monoatómico})$$

Con esta sustitución, el flujo se puede expresar en términos de  $C_{v,m}$  para las especies de interés y no está restringido a especies monoatómicas. Empleando esta identidad, la expresión final del flujo de energía total es

$$J_{Total} = -\frac{1}{3} \frac{C_{v,m}}{N_A} v_{med} \tilde{N} \lambda \left( \frac{dT}{dx} \right)_{x=0} \quad (17.35)$$



La comparación de la Ecuación (17.35) con la relación general entre el flujo y el gradiente de la Ecuación (17.1) implica que la constante de proporcionalidad para la transferencia de energía, referido como la **conductividad térmica**,  $\kappa$ , está dada por

$$\kappa = \frac{1}{3} \frac{C_{V,m}}{N_A} v_{med} \tilde{N} \lambda \quad (17.36)$$

El análisis de las unidades de la Ecuación (17.36) revela que  $\kappa$  tiene unidades de  $\text{J K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Cada factor de la expresión de la conductividad térmica se conoce de la Termodinámica o de la teoría cinética de gases. Para fluidos, la conductividad térmica sirve como constante de proporcionalidad entre el flujo neto de energía y el gradiente de temperatura; sin embargo, no existe una expresión simple, similar a la Ecuación (17.36). La intervención del recorrido libre medio en la Ecuación (17.36) demuestra que de forma similar al coeficiente de difusión, la conductividad térmica se puede usar para estimar el radio de esferas rígidas de los gases, como ilustra el Problema Ejemplo 17.5.

#### PROBLEMA EJEMPLO 17.5

La conductividad térmica de Ar a 300 K y 1 atm de presión es  $0.0177 \text{ J K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1}$ . ¿Cuál es la sección eficaz de colisión de Ar suponiendo un comportamiento ideal?

#### Solución

La sección eficaz de colisión está contenida en el recorrido libre medio.

Reagrupando la Ecuación (17.25) para aislar el recorrido libre medio, obtenemos

$$\lambda = \frac{3\kappa}{\left(\frac{C_{V,m}}{N_A}\right) v_{med} \tilde{N}}$$

La conductividad térmica nos la proporcionan y los otros términos necesarios para calcular  $\lambda$  son los siguientes:

$$\frac{C_{V,m}}{N_A} = \frac{\frac{3}{2}R}{N_A} = \frac{3}{2}k = 2.07 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$$

$$v_{med} = \left(\frac{8RT}{\pi M}\right)^{1/2} = 399 \text{ m s}^{-1}$$

$$\tilde{N} = \frac{N}{V} = \frac{N_A P}{RT} = 2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

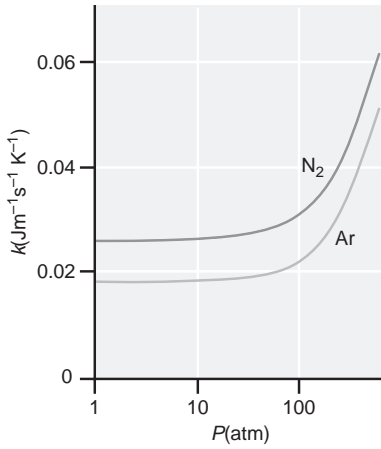
Con estas cantidades, el recorrido libre medio es

$$\lambda = \frac{3(0.0177 \text{ J K}^{-1} \text{m}^{-1} \text{s}^{-1})}{(2.07 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(399 \text{ m s}^{-1})(2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})} = 2.61 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Usando la definición de recorrido libre medio (Sección 16.7), la sección eficaz de colisión es

$$\begin{aligned} \sigma &= \frac{1}{\sqrt{2}\tilde{N}\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}(2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(2.61 \times 10^{-7} \text{ m})} \\ &= 1.11 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \end{aligned}$$

Este valor de la sección eficaz de colisión corresponde a un diámetro de partícula de 188 pm ( $\text{pm} = 10^{-12} \text{ m}$ ), que es notablemente próximo al valor de 194 pm proporcionado por el radio atómico de Ar.



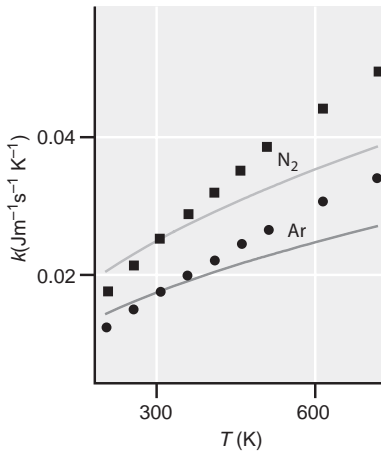
**FIGURA 17.9**  
La conductividad térmica en función de la presión de N<sub>2</sub> y Ar a 300 K. Nótese que la escala de la presión es logarítmica. La figura muestra que κ es, aproximadamente, independiente de la presión hasta 50 atm.

La conductividad térmica de un material es dependiente de  $v_{med}$ ,  $\tilde{N}$  y  $\lambda$ , cantidades que son dependientes de la temperatura y la presión. Por tanto,  $\kappa$  también dependerá de la temperatura y la presión. Se pueden hacer predicciones, que incluyen la dependencia de  $\kappa$  con  $T$  y  $P$ , con la teoría cinética de los gases, aproximación usada para describir las partículas de gas. Con respecto a la presión,  $\lambda$  es inversamente proporcional a  $\tilde{N}$  de forma que el recorrido libre medio disminuirá con la presión:

$$\lambda = \left( \frac{RT}{PN_A} \right) \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} = \left( \frac{V}{N} \right) \frac{1}{\sqrt{2}\sigma} = \frac{1}{\tilde{N}\sqrt{2}\sigma}$$

Del producto del recorrido libre medio por  $\tilde{N}$  resulta una ausencia de dependencia de  $\tilde{N}$  en la Ecuación (17.36), dando lugar al sorprendente resultado de que se predice que  $\kappa$  es independiente de la presión. La Figura 17.9 ilustra la dependencia de la presión de  $\kappa$  para N<sub>2</sub> y Ar a 300 K. La figura muestra que  $\kappa$  es esencialmente independiente de la presión ¡hasta 50 atm! A presiones elevadas, llegan a ser apreciables las fuerzas intermoleculares entre las moléculas del gas, resultando que falla el modelo de esferas rígidas y no son aplicables las expresiones deducidas usando la teoría cinética de los gases. Esta región se observa por la dramática subida de  $\kappa$  a altas presiones. También se observa dependencia de la presión de  $\kappa$  a presión muy baja, cuando el recorrido libre medio es mayor que las dimensiones del recipiente. En este caso, la energía se transporta desde una parte del recipiente a la otra mediante colisiones de las partículas con la pared, de forma que en este régimen de baja presión,  $\kappa$  aumenta con la presión.

Con respecto a la dependencia de la temperatura de  $\kappa$ , la cancelación de  $\tilde{N}$  con el recorrido libre medio provoca que solamente  $v_{med}$  y  $C_{v,m}$  sean dependientes de la temperatura. Por tanto, el término  $v_{med}$  de la Ecuación (17.36) predice que  $\kappa$  es proporcional a  $T^{1/2}$ . Se predice idéntico comportamiento en moléculas diatómicas y poliatómicas en las que es mínima la dependencia de  $C_{v,m}$  de la temperatura. La Figura 17.10 presenta la variación de  $\kappa$  con la temperatura para N<sub>2</sub> y Ar a 1 atm. También presenta la dependencia predicha de  $\kappa$  con  $T^{1/2}$ . La comparación entre la dependencia de la temperatura predicha y la experimental muestra que  $\kappa$  crece más rápidamente con la temperatura que la dependencia predicha con  $T^{1/2}$  debido a la presencia de interacciones intermoleculares que se desprecian en la aproximación de las esferas rígidas empleada en la teoría cinética de gases. Nótese que las diferencias entre la  $\kappa$  predicha y la experimental son además evidentes a baja temperatura, en contraposición al buen acuerdo entre el comportamiento de  $\kappa$  con la presión predicho y experimental, evidente en la Figura 17.9.

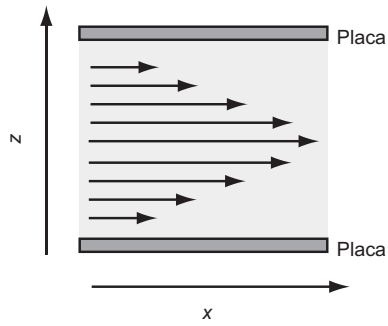


**FIGURA 17.10**  
Variación de  $\kappa$  con la temperatura para N<sub>2</sub> y Ar a 1 atm. Los datos experimentales se indican por cuadrados y la dependencia predicha con  $T^{1/2}$  mediante líneas continuas. La  $\kappa$  calculada se hace igual al valor experimental a 300 K, y entonces se aplica la dependencia  $T^{1/2}$  para generar la variación de  $\kappa$  con la temperatura.

## 17.6 Viscosidad de los gases

El tercer fenómeno de transporte considerado es el del momento lineal. La experiencia práctica proporciona una guía intuitiva con respecto a esta área de transporte. Consideremos el flujo de un gas a través de un conducto a presión. Algunos gases fluyen más fácilmente que otros, y la propiedad que caracteriza la resistencia del flujo es la **viscosidad**, representada por el símbolo  $\eta$  (eta griega minúscula). ¿Qué hace la viscosidad con el momento lineal? La Figura 17.11 proporciona una vista de un corte que separa el flujo de un gas entre dos placas. Se puede demostrar experimentalmente que la velocidad del gas,  $v_x$ , es mayor en medio entre las placas y decrece conforme el gas se aproxima a cualquiera de las placas con  $v_x = 0$  en el límite de la placa. Por tanto, existe un gradiente de  $v_x$  según la coordenada ortogonal a la dirección del flujo ( $z$  en la Figura 17.11). Como el momento lineal en la dirección  $x$  es  $mv_x$ , también debe existir un gradiente de momento lineal.

Suponemos que el flujo de gas es un **flujo laminar**, significando que el gas se puede descomponer en capas de rapidez constante, como se ilustra en la Figura 17.11. Este régimen existe para la mayoría de los gases y algunos líquidos para los que la velocidad de flujo no es demasiado elevada (véase el Problema P17.15 al final del capítulo). A velocidades de flujo elevadas, se alcanza el régimen de **flujo turbulento** donde las capas se en-



**FIGURA 17.11**  
La sección transversal de un fluido que fluye entre dos placas. El fluido se indica por el área gris entre las placas, y la longitud de las flechas representa la rapidez del fluido.

tremezclan de forma que no se puede llevar a cabo una disección clara del gas en términos de capas de la misma rapidez. La discusión presentada aquí está limitada a las condiciones de flujo laminar.

El análisis del transporte del momento lineal procede en analogía directa con la difusión y la conductividad térmica. Como se ilustra en la Figura 17.11, existe un gradiente del momento lineal en la dirección  $z$ ; por tanto, los planos de momento lineal similar se definen paralelos a la dirección del flujo de fluido, como se ilustra en la Figura 17.12. La transferencia de momento lineal tiene lugar porque una partícula de una capa de momento colisiona con el plano de flujo  $y$ , por tanto, le transfiere su momento a la capa adyacente.

Para deducir la relación entre el flujo y el gradiente del momento lineal, procedemos de forma análoga a la usada para deducir la difusión (Sección 17.2) y la conductividad térmica (Sección 17.5). Primero, el momento lineal,  $p$ , en  $\pm\lambda$  está dado por

$$p(-\lambda) = p(0) - \lambda \left( \frac{dp}{dz} \right)_{z=0} \tag{17.37}$$

$$p(\lambda) = p(0) + \lambda \left( \frac{dp}{dz} \right)_{z=0} \tag{17.38}$$

Procediendo justamente como antes para la difusión  $\zeta$  y la conducción térmica, el flujo de momento lineal de cada plano localizado en  $\pm\lambda$  al plano de flujo es

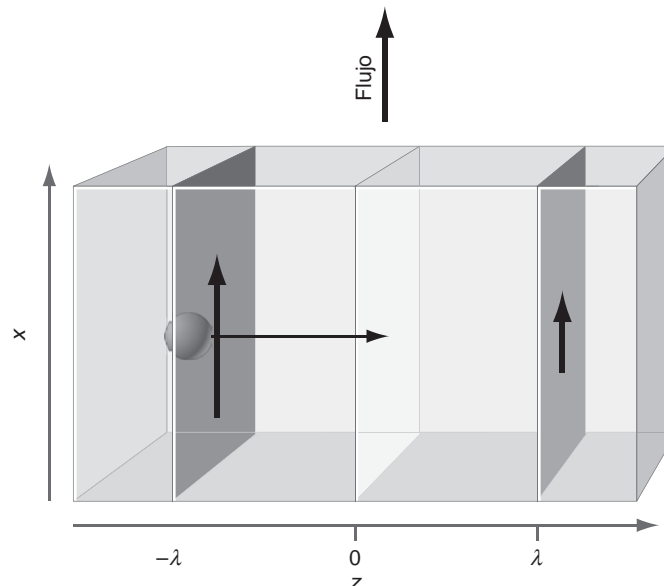
$$J_{-\lambda,0} = \frac{1}{4} v_{med} \tilde{N} p(-\lambda) \tag{17.39}$$

$$J_{\lambda,0} = \frac{1}{4} v_{med} \tilde{N} p(\lambda) \tag{17.40}$$

El flujo total es la diferencia entre las Ecuaciones (17.39) y (17.40):

$$\begin{aligned} J_{Total} &= \frac{1}{4} v_{med} \tilde{N} \left( -2\lambda \left( \frac{dp}{dz} \right)_{z=0} \right) \\ &= -\frac{1}{2} v_{med} \tilde{N} \lambda \left( \frac{d(mv_x)}{dz} \right)_{z=0} \\ &= -\frac{1}{2} v_{med} \tilde{N} \lambda m \left( \frac{dv_x}{dz} \right)_{z=0} \end{aligned} \tag{17.41}$$

**FIGURA 17.12**  
Parametrización del modelo de caja usado para deducir la viscosidad. Los planos de velocidad de partículas idénticas ( $v_x$ ) se indican por los planos grises, con la magnitud de la velocidad dada por las flechas. El gradiente de momento lineal produce una transferencia de momento desde las regiones de alto momento (plano gris oscuro) a regiones de bajo momento (indicado por el plano de gris claro). El plano localizado en  $z = 0$  es la posición en la que está determinado el flujo del momento lineal en respuesta al gradiente.



Finalmente, la Ecuación (17.41) se multiplica por 2/3 como resultado del promedio orientacional de las trayectorias de las partículas, resultando la expresión final del flujo total del momento lineal:

$$J_{Total} = -\frac{1}{3} v_{med} \tilde{N} \lambda m \left( \frac{dv_x}{dz} \right)_0 \quad (17.42)$$

La comparación de la Ecuación (17.1) y la Ecuación (17.28) indica que la constante de proporcionalidad entre el flujo y el gradiente de velocidad está definido como

$$\eta = \frac{1}{3} v_{med} \tilde{N} \lambda m \quad (17.43)$$

La Ecuación (17.43) representa la viscosidad del gas,  $\eta$ , dada en términos de los parámetros deducidos a partir de la teoría cinética de los gases. Las unidades de viscosidad son el poise (P) o  $0.1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Nótese la cantidad 0.1 en la conversión a las unidades SI. Las viscosidades generalmente se dan en  $\mu\text{P}$  ( $10^{-6}$  P) para los gases y cP ( $10^{-2}$  P) para los líquidos.

#### PROBLEMA EJEMPLO 17.6

La viscosidad de Ar es  $227 \mu\text{P}$  a  $300 \text{ K}$  y  $1 \text{ atm}$ . ¿Cuál es la sección eficaz de colisión de Ar suponiendo un comportamiento de gas ideal?

#### Solución

Como la sección eficaz de colisión está relacionada con el recorrido libre medio, la Ecuación (17.43) primero se reordena en la forma

$$\lambda = \frac{3\eta}{v_{med} \tilde{N} m}$$

A continuación, evaluamos cada término separadamente y entonces usamos esos términos para calcular el recorrido libre medio:

$$v_{med} = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} = 399 \text{ m s}^{-1}$$

$$\tilde{N} = \frac{PN_A}{RT} = 2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$m = \frac{M}{N_A} = \frac{0.040 \text{ kg mol}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 6.64 \times 10^{-26} \text{ kg}$$

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{3\eta}{v_{med} \tilde{N} m} = \frac{3(227 \times 10^{-6} \text{ P})}{(399 \text{ m s}^{-1})(2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(6.64 \times 10^{-26} \text{ kg})} \\ &= \frac{3(227 \times 10^{-7} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})}{(399 \text{ m s}^{-1})(2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(6.64 \times 10^{-26} \text{ kg})} = 1.05 \times 10^{-7} \text{ m} \end{aligned}$$

Nótese la conversión del poise a unidades SI en el último paso. Usando la definición de recorrido libre medio, se puede determinar la sección eficaz de colisión:

$$\sigma = \frac{1}{\sqrt{2} \tilde{N} \lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} (2.45 \times 10^{25} \text{ m}^{-3})(1.05 \times 10^{-7} \text{ m})} = 2.75 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

En el Problema Ejemplo 17.5, la conductividad térmica del Ar proporciona una estimación de la sección eficaz de colisión, que fue aproximadamente 1/2 de este valor. La discrepancia entre los valores de la sección eficaz de colisión determinada usando dos diferentes medidas de propiedades de transporte ilustra la naturaleza aproximada del trata-

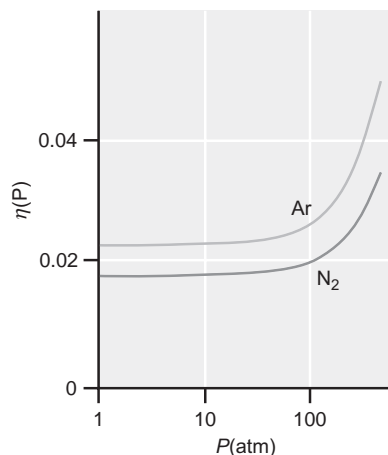


FIGURA 17.13  
La dependencia de la presión de  $\eta$  para  $N_2$  gaseoso y Ar a 300 K.

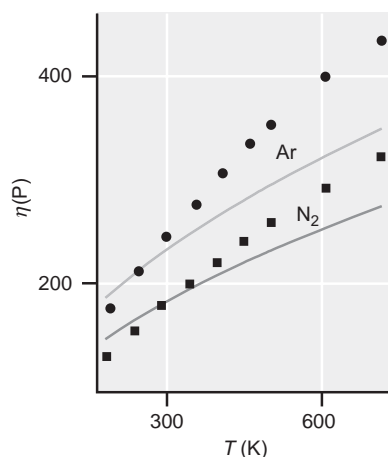


FIGURA 17.14  
Dependencia de la temperatura de  $\eta$  para  $N_2$  y Ar a 1 atm. Los valores experimentales están dados por cuadrados y círculos, y en la línea sólida se da la dependencia predicha de  $T^{1/2}$ .

miento presentado aquí. Específicamente, hemos aceptado que las interacciones intermoleculares están bien modeladas por la aproximación de esferas rígidas. La diferencia de  $\sigma$  sugiere que las fuerzas atractivas son importantes para describir la interacción de partículas en las colisiones.

Similar a la conductividad térmica, la viscosidad es dependiente de  $v_{med}$ ,  $\tilde{N}$  y  $\lambda$ , cantidades que son dependientes de ambas, temperatura y presión. Ambas  $\tilde{N}$  y  $\lambda$  demuestran dependencia de la presión, pero el producto de  $\tilde{N}$  y  $\lambda$  no contiene dependencia neta de  $\tilde{N}$ , por tanto, se predice que  $\eta$  es independiente de la presión. La Figura 17.13 presenta la dependencia de la presión de  $\eta$  para  $N_2$  y Ar a 300 K. El comportamiento es casi idéntico al observado para la conductividad térmica (Figura 17.9), con  $\eta$ , demostrando poca dependencia de la presión hasta  $\sim P = 50$  atm. A presiones elevadas, las interacciones intermoleculares llegan a ser importantes, y la interacción creciente entre las partículas da lugar a un aumento sustancial de  $\eta$  para  $P > 50$  atm, similar al caso de la conductividad térmica.

Con respecto a la dependencia de la temperatura de  $\eta$ , el término  $v_{med}$  de la Ecuación (17.43) obliga a que  $\eta$  crezca como  $T^{1/2}$ , idéntico a la dependencia de la temperatura de la conductividad térmica (Figura 17.10). Este resultado es quizás un poco sorprendente ya que los líquidos muestran un decrecimiento de  $\eta$  con un crecimiento de la temperatura. Sin embargo, el crecimiento predicho de  $\eta$  con la temperatura para un gas se da en experimentos como los ilustrados en la Figura 17.14, donde se presenta la variación de  $\eta$  con la temperatura para  $N_2$  y Ar a 1 atm. También muestra la dependencia predicha con  $T^{1/2}$ . La predicción del crecimiento de la viscosidad con la temperatura es una confirmación notable de la teoría cinética de los gases. Sin embargo, la comparación de la dependencia de la temperatura experimental y predicha demuestra que  $\eta$  crece más rápidamente que lo predicho, debido a la presencia de interacciones intermoleculares que se desprecian en el modelo de esferas rígidas, similar a la discusión de la dependencia con la temperatura de  $\kappa$  proporcionada anteriormente. El crecimiento de  $\eta$  con la temperatura de un gas es consistente con el crecimiento de la velocidad que acompaña un aumento de la temperatura y el correspondiente incremento del flujo del momento.

## 17.7 Medida de la viscosidad

La viscosidad es una medida de la resistencia de un fluido a fluir; por tanto, no es sorprendente que se mida la viscosidad de gases y líquidos usando el flujo. Típicamente la viscosidad se mide controlando el flujo de un fluido a través de un tubo, con la idea subrayada de que a mayor viscosidad menor es el flujo a través del tubo. La siguiente ecuación la dedujo Poiseuille para describir el flujo de un líquido a través de un tubo redondo en condiciones de flujo laminar:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \left( \frac{P_2 - P_1}{x_2 - x_1} \right) \quad (17.44)$$

Esta ecuación se refiere como **ley de Poiseuille**. En la Ecuación (17.44),  $\Delta V/\Delta t$  representa el volumen de fluido,  $\Delta V$ , que pasa a través del tubo en una cantidad específica de tiempo,  $\Delta t$ ;  $r$  es el radio del tubo a través del cual fluye el fluido;  $\eta$  es la viscosidad del fluido; y el factor entre paréntesis representa el gradiente de presión macroscópico en la longitud del tubo. Nótese que la velocidad a la que fluye el flujo depende del radio del tubo y es inversamente proporcional a la viscosidad del fluido. Como anticipamos, a más viscosidad del fluido menor velocidad de flujo. El flujo de un gas ideal a través de un tubo viene dado por

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4}{16\eta L P_0} (P_2^2 - P_1^2) \quad (17.45)$$

donde  $L$  es la longitud del tubo,  $P_2$  y  $P_1$  son las presiones a la entrada y salida del tubo, respectivamente y  $P_0$  es la presión a la que se mide el volumen (y es igual a  $P_1$  si el volumen se mide al final del tubo).

**PROBLEMA EJEMPLO 17.7**

Los cilindros de gas CO<sub>2</sub> se venden en función del peso de CO<sub>2</sub>. Un cilindro contiene 50 lb (22.7 kg) de CO<sub>2</sub>. ¿Cuán largo puede ser este cilindro en un experimento que requiere un flujo de CO<sub>2</sub> a 293 K ( $\eta = 146 \mu\text{P}$ ) a través de un tubo de 1.00 m de largo (diámetro = 0.75 mm) con una presión de entrada de 1.05 atm y presión de salida de 1.00 atm? El flujo se mide en la salida del tubo.

**Solución**

Usando la Ecuación (17.45), la velocidad de flujo de gas,  $\Delta V/\Delta t$ , es

$$\begin{aligned} \frac{\Delta V}{\Delta t} &= \frac{\pi r^4}{16\eta L P_0} (P_2^2 - P_1^2) \\ &= \frac{\pi(0.375 \times 10^{-3} \text{ m})^4}{16(1.46 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(1.00 \text{ m})(101\,325 \text{ Pa})} \\ &\quad \times ((106\,391 \text{ Pa})^2 - (101\,325 \text{ Pa})^2) \\ &= 2.76 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

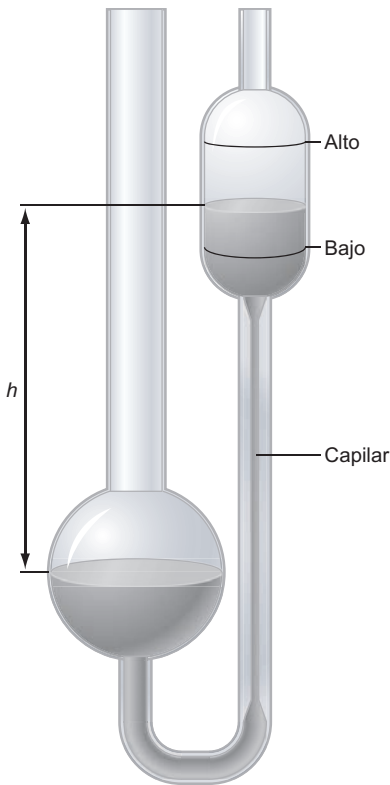
Convirtiendo el CO<sub>2</sub> contenido en el cilindro al volumen ocupado a 298 K y 1 atm de presión, obtenemos

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2} &= 22.7 \text{ kg} \left( \frac{1}{0.044 \text{ kg mol}^{-1}} \right) = 516 \text{ mol} \\ V &= \frac{nRT}{P} = 1.24 \times 10^4 \text{ L} \left( \frac{10^{-3} \text{ m}^3}{\text{L}} \right) = 12.4 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Dado el volumen efectivo de CO<sub>2</sub> contenido en el cilindro, la duración en la que se puede usar el cilindro es

$$\frac{12.4 \text{ m}^3}{2.76 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}} = 4.49 \times 10^6 \text{ s}$$

Este tiempo corresponde a aproximadamente 52 días.



**FIGURA 17.15**  
Viscosímetro de Ostwald. Se mide el tiempo para que un volumen de fluido ( $\Delta V$ ) fluya desde una marca de nivel “alta” a una marca de nivel “baja” y se usa para determinar la viscosidad del fluido por medio de la Ecuación (17.47).

Una herramienta conveniente para medir la viscosidad de los líquidos es un **viscosímetro de Ostwald** (Figura 17.15). Para determinar la viscosidad se mide el tiempo que transcurre para que el nivel de líquido caiga desde la marca de nivel “alta” a la marca de nivel “baja” y el fluido fluya a través de un capilar fino que asegura el flujo laminar. La presión que dirige el líquido a través del capilar es  $\rho gh$ , donde  $\rho$  es la densidad del fluido,  $g$  es la aceleración de la gravedad, y  $h$  es la diferencia de niveles del líquido en las dos secciones del viscosímetro, como se ilustra en la figura. Debido a que la diferencia de altura evolucionará conforme fluya el líquido,  $h$  representa una altura media. Como  $\rho gh$  es la presión que genera el flujo, la Ecuación (17.44) se puede reescribir como sigue:

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\rho gh}{(x_2 - x_1)} = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\rho gh}{l} \quad (17.46)$$

donde  $l$  es la longitud del capilar. Esta ecuación se puede reagrupar:

$$\eta = \left( \frac{\pi r^4}{8} \frac{gh}{\Delta V l} \right) \rho \Delta t = A \rho \Delta t \quad (17.47)$$

En la Ecuación (17.47),  $A$  se conoce como constante del viscosímetro y depende de la geometría del viscosímetro. Todos los parámetros del viscosímetro se pueden determinar a través de la medida cuidadosa de las dimensiones del mismo; sin embargo, la constante del viscosímetro se determina generalmente mediante calibración usando un fluido de densidad y viscosidad conocidas.

## 17.8 Difusión en líquidos y viscosidad de líquidos

El concepto de movimiento al azar resultante de la difusión de partículas se evidenció en los famosos experimentos de microscopía de Robert Brown, llevados a cabo en 1827. [Se puede encontrar un excelente informe de este trabajo en *The Microscope* 40 (1992), 235-241.] En estos experimentos, Brown tomó granos de polen de  $\sim 5 \mu\text{m}$  de diámetro suspendidos en agua y usando un microscopio fue capaz de ver que las partículas estaban “muy evidentemente en movimiento”. Después de llevar a cabo los experimentos para mostrar que el movimiento no era de convección o evaporación, Brown concluyó que el movimiento estaba asociado a las partículas mismas. Este movimiento aparentemente al azar de los granos de polen se refiere como **movimiento browniano**, y este movimiento es realmente la difusión de una partícula grande en disolución.

Consideremos la Figura 17.16 donde una partícula de masa  $m$  está embebida en un líquido que tiene una viscosidad  $\eta$ . El movimiento de la partícula está dirigido por las colisiones con las partículas de líquido, que proporcionan una fuerza que varía con el tiempo,  $F(t)$ . Descomponemos  $F(t)$  en sus componentes direccionales y nos centramos en la componente en la dirección  $x$ ,  $F_x(t)$ . El movimiento de la partícula en la dirección  $x$  producirá una fuerza friccional debida a la viscosidad del líquido:

$$F_{fr,x} = -fv_x = -f\left(\frac{dx}{dt}\right) \quad (17.48)$$

El signo negativo de la Ecuación (17.48) indica que la fuerza friccional se opone a la dirección del movimiento. En la Ecuación (17.48),  $f$  se refiere como coeficiente de fricción y es dependiente de la geometría de la partícula y la viscosidad del fluido. La fuerza total sobre la partícula es simplemente la suma de las fuerzas colisional y friccional:

$$F_{total,x} = F_x(t) + F_{fr,x} \quad (17.49)$$

$$m\left(\frac{d^2x}{dt^2}\right) = F_x(t) - f\left(\frac{dx}{dt}\right)$$

Einstein estudió esta ecuación diferencial en 1905, demostrando que cuando se promedia para numerosas colisiones de partículas de fluido, el desplazamiento cuadrático medio de la partícula en una cantidad específica de tiempo,  $t$ , viene dada por

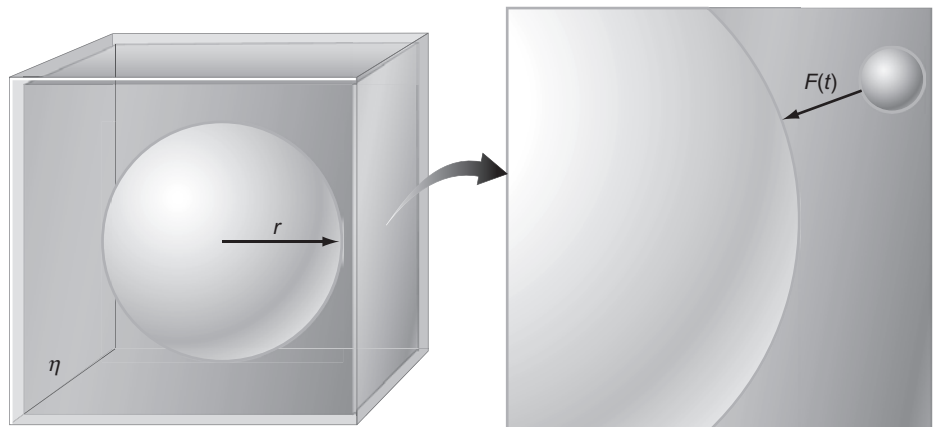
$$\langle x^2 \rangle = \frac{2kTt}{f} \quad (17.50)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura. Si la partícula que sufre difusión es esférica, el coeficiente de fricción está dado por

$$f = 6\pi\eta r \quad (17.51)$$

FIGURA 17.16

Ilustración del movimiento browniano. Una partícula esférica de radio  $r$  está embebida en un líquido de viscosidad  $\eta$ . La partícula sufre colisiones con las moléculas del disolvente (el punto superior en la figura de la derecha) resultando una fuerza que varía con el tiempo,  $F(t)$ , que inicia el movimiento de la partícula. El movimiento de la partícula se opone a la fuerza de fricción que es dependiente de la viscosidad del disolvente.



tal que

$$\langle x^2 \rangle = 2 \left( \frac{kT}{6\pi\eta r} \right) t \quad (17.52)$$

La comparación de este resultado con el valor de  $\langle x^2 \rangle$  determinado a partir de la ecuación de difusión [Ecuación (17.18)] impone que el término entre paréntesis es el coeficiente de difusión,  $D$ , dado por

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (17.53)$$

La Ecuación (17.53) es la **ecuación de Stokes-Einstein** para la difusión de una partícula esférica. Esta ecuación establece que el coeficiente de difusión depende de la viscosidad del medio, el tamaño de la partícula y la temperatura. Esta forma de la ecuación de Stokes-Einstein es aplicable a la difusión en disolución, cuando el radio de la partícula que se difunde es significativamente mayor que el radio de una partícula líquida. Para la difusión de una partícula en un fluido de tamaño similar, los datos experimentales demuestran que la Ecuación (17.53) se modifica como sigue:

$$D = \frac{kT}{4\pi\eta r} \quad (17.54)$$

La Ecuación (17.54) se puede usar también para la **autodifusión**, en la que tiene lugar la difusión de una molécula de disolvente en el mismo disolvente.

#### PROBLEMA EJEMPLO 17.8

La hemoglobina es una proteína responsable del transporte de oxígeno. El coeficiente de difusión de la hemoglobina humana en agua a 298 K ( $\eta = 0.891$  cP) es  $6.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Suponiendo que esta proteína se puede aproximar como esférica, ¿cuál es el radio de la hemoglobina?

#### Solución

Reagrupando la Ecuación (17.53) y prestando mucha atención a las unidades, el radio es

$$\begin{aligned} r &= \frac{kT}{6\pi\eta D} = \frac{(1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(298 \text{ K})}{6\pi(0.891 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1})(6.9 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})} \\ &= 3.55 \text{ nm} \end{aligned}$$

Los estudios de cristalografía de rayos X de la hemoglobina han mostrado que es una proteína globular que se puede aproximar como una esfera que tiene un radio de 2.75 nm. Una razón de esta discrepancia es que en disolución acuosa, la hemoglobina tiene agua asociada, por lo que es de esperar que aumente el tamaño efectivo de la partícula con respecto a la medida cristalográfica.

A diferencia de los gases, la dependencia de la viscosidad del fluido con la temperatura es difícil de explicar teóricamente. La principal razón de esto es que, en promedio, la distancia entre las partículas de un líquido es pequeña, y las interacciones intermoleculares llega a ser importante cuando se describen las interacciones entre partículas. Como regla general, a mayor interacción intermolecular en el líquido mayor viscosidad del líquido. Con respecto a la temperatura, las viscosidades de los líquidos aumentan conforme la temperatura disminuye. La razón de este comportamiento es que conforme se reduce la temperatura la energía cinética de las partículas también se reduce, y las partículas tienen menor energía cinética para superar la energía potencial que proviene de las interacciones intermoleculares, resultando que el fluido es más resistente al flujo.



## SUPLEMENTO

## 17.9 Sedimentación y centrifugación

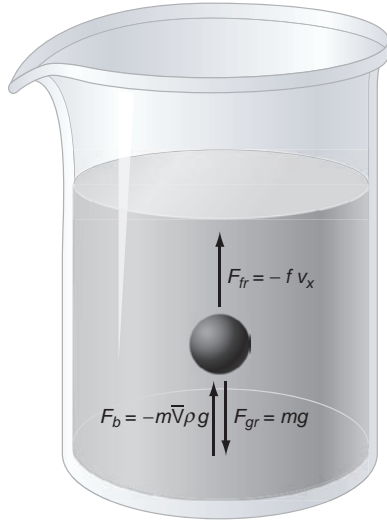


FIGURA 17.17

Ilustración de las fuerzas implicadas en la sedimentación de una partícula;  $F_{fr}$  es la fuerza de fricción,  $F_{gr}$  es la fuerza gravitacional y  $F_b$  es la fuerza ascensional.

Una importante aplicación de los fenómenos de transporte en líquidos es la **sedimentación**. La sedimentación se puede usar junto a la difusión para determinar el peso molecular de las macromoléculas. La Figura 17.17 describe una molécula con masa  $m$  que sufre sedimentación en un líquido de densidad  $\rho$  bajo la influencia del campo gravitacional de la Tierra. Tres fuerzas distintas actúan sobre la partícula:

1. La fuerza de fricción:  $F_{fr} = -fv_x$
2. La fuerza de gravitación:  $F_{gr} = mg$
3. La fuerza ascensional:  $F_b = -m\bar{V}\rho g$

En esta expresión de la fuerza ascensional,  $\bar{V}$  es el **volumen específico** del soluto, igual al cambio del volumen de la disolución por masa de soluto con unidades de  $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ .

Imaginemos que situamos la partícula en la parte superior de la disolución y la dejamos que caiga. Inicialmente, la velocidad de caída ( $v_x$ ) es cero, pero la partícula se acelerará y la velocidad crecerá. Eventualmente, se alcanzará una velocidad de partícula en la que las fuerzas de fricción y ascensional queden balanceadas por la fuerza gravitacional. Esta velocidad se conoce como velocidad terminal, y cuando se alcanza esta velocidad la aceleración de la partícula es cero. Usando la segunda ley de Newton,

$$F_{total} = ma = F_{fr} + F_{gr} + F_a \quad (17.55)$$

$$0 = -fv_{x,ter} + mg - m\bar{V}\rho g$$

$$v_{x,ter} = \frac{mg(1 - \bar{V}\rho)}{f}$$

$$\bar{s} = \frac{v_{x,ter}}{g} = \frac{m(1 - \bar{V}\rho)}{f}$$

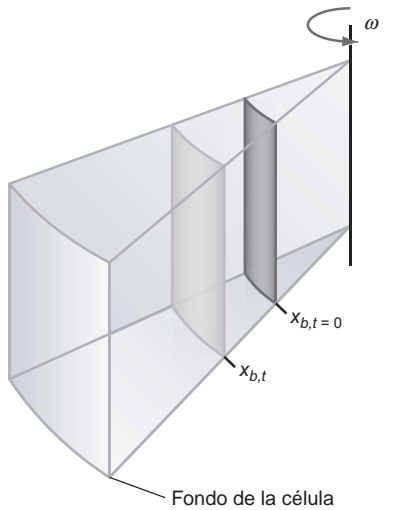
El **coeficiente de sedimentación**,  $\bar{s}$ , se define como la velocidad terminal dividida por la aceleración debida a la gravedad. Generalmente, los coeficientes de sedimentación se dan en unidades de Svedbergs (S) con  $1 \text{ S} = 10^{-13} \text{ s}$ ; sin embargo, usaremos unidades de segundos para evitar confusión con otras unidades en las secciones siguientes de este capítulo.

Generalmente la sedimentación no se efectúa usando la aceleración debido a la gravedad de la Tierra. En su lugar, la aceleración de la partícula se consigue usando una **centrifuga**, con ultracentrifugas capaces de producir aceleraciones del orden de  $10^5$  veces la aceleración debida a la gravedad. En la sedimentación centrífuga, la aceleración es igual a  $\omega^2 x$ , donde  $\omega$  es la velocidad angular (radianes  $\text{s}^{-1}$ ) y  $x$  es la distancia a la partícula desde el centro de rotación. Durante la sedimentación centrífuga, las partículas también alcanzan una velocidad terminal que depende de la aceleración debida a la centrifugación y el coeficiente de sedimentación se expresa como

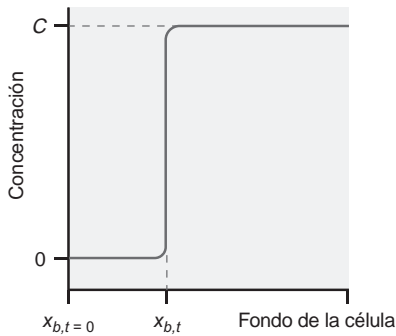
$$\bar{s} = \frac{v_{x,ter}}{\omega^2 x} = \frac{m(1 - \bar{V}\rho)}{f} \quad (17.56)$$

## PROBLEMA EJEMPLO 17.9

El coeficiente de sedimentación de la lisozima ( $M = 14,100 \text{ g mol}^{-1}$ ) en agua a  $20^\circ\text{C}$  es  $1.91 \times 10^{-13} \text{ s}$  y el volumen específico es  $0.703 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$ . La densidad del agua a esta temperatura es  $0.998 \text{ g cm}^{-3}$  y  $\eta = 1.002 \text{ cP}$ . Suponiendo que la lisozima es esférica, ¿cuál es el radio de esta proteína?



(a)



(b)

**FIGURA 17.18** Determinación del coeficiente de sedimentación por centrifugación. (a) Esquema de la célula centrífuga, que rota con velocidad angular  $\omega$ . El plano gris oscuro en  $x_{b,t=0}$  indica la posición del menisco de la disolución antes de la centrifugación. Conforme se centrifuga la muestra, se produce un límite en la disolución con un aumento de la concentración con respecto al disolvente. Este límite está representado por el plano gris claro en  $x_{b,t}$ . (b) Conforme procede la centrifugación, la capa límite se moverá hacia la célula de abajo. Una gráfica de  $\ln(x_{b,t}/x_{b,t=0})$  frente al tiempo da lugar a una línea recta con una pendiente igual a  $\omega^2$  veces el coeficiente de sedimentación.

**Solución**

El coeficiente de fricción depende del radio molecular. Resolviendo la Ecuación (17.56) para  $f$ , obtenemos

$$f = \frac{m(1 - \bar{V}\rho)}{\bar{s}} = \frac{(14100 \text{ g mol}^{-1}) (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) (1 - (0.703 \text{ mL g}^{-1})(0.998 \text{ g mL}^{-1}))}{1.91 \times 10^{-13} \text{ s}} = 3.66 \times 10^{-8} \text{ g s}^{-1}$$

El coeficiente de fricción está relacionado con el radio de una partícula esférica por la Ecuación (17.51) de forma que

$$r = \frac{f}{6\pi\eta} = \frac{3.66 \times 10^{-8} \text{ g s}^{-1}}{6\pi(1.002 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1})} = 1.94 \times 10^{-9} \text{ m} = 1.93 \text{ nm}$$

Un método para medir los coeficientes de sedimentación macromolecular es por centrifugación, como se ilustra en la Figura 17.18. En este proceso, se sitúa una disolución de macromoléculas, inicialmente homogénea, en una centrífuga y se hace girar. Tiene lugar la sedimentación, resultando que en regiones de la muestra más alejadas del eje de rotación se experimenta un crecimiento de la concentración de la macromolécula y la consiguiente reducción de concentración en las regiones de la muestra más próximas al eje de rotación. Se establece un límite entre estas dos capas de concentraciones y con el tiempo este límite se alejará del eje de rotación de la centrífuga. Si definimos  $x_b$  como el punto medio de la **capa límite** (Figura 17.18), existe la siguiente relación entre la posición de la capa límite y el tiempo de centrifugación:

$$\begin{aligned} \bar{s} &= \frac{v_{x,ter}}{\omega^2 x} = \frac{dx_b}{\omega^2 x_b} \\ \omega^2 \bar{s} \int_0^t dt &= \int_{x_{b,t=0}}^{x_{b,t}} \frac{dx_b}{x_b} \\ \omega^2 \bar{s} t &= \ln \left( \frac{x_{b,t}}{x_{b,t=0}} \right) \end{aligned} \tag{17.57}$$

La Ecuación (17.57) sugiere que una representación de  $\ln(x_b/x_{b,t=0})$  frente al tiempo dará lugar a una línea recta con pendiente igual a  $\omega^2$  veces el coeficiente de sedimentación. La determinación de los coeficientes de sedimentación por centrifugación límite se ilustra en el Problema Ejemplo 17.10.

**PROBLEMA EJEMPLO 17.10**

Se ha determinado el coeficiente de sedimentación de la lisozima por centrifugación a 55000 rpm en agua a 20°C. Los siguientes datos se obtuvieron mirando la posición de la capa límite en función del tiempo:

Tiempo (min)	$x_b$ (cm)
0	6.00
30	6.07
60	6.14
90	6.21
120	6.28
150	6.35

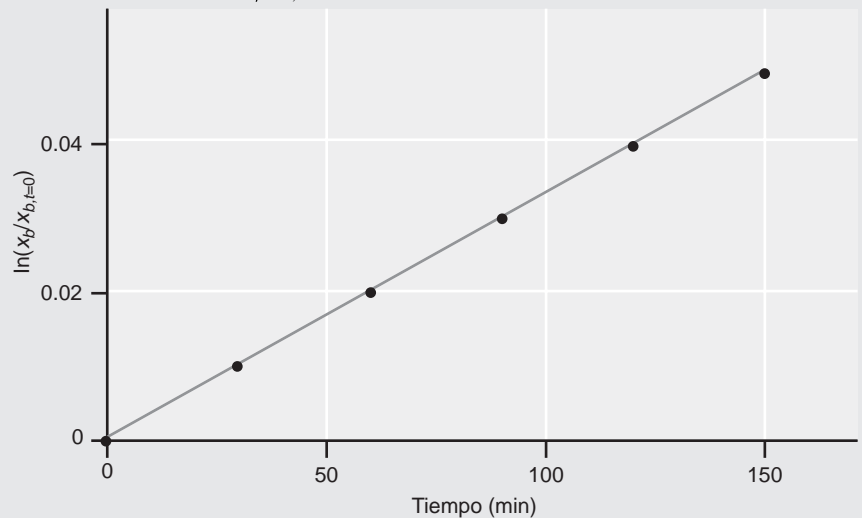
Usando estos datos, determine el coeficiente de sedimentación de la lisozima en agua a 20°C.

**Solución**

Primero, transformamos los datos para determinar  $\ln(x_b/x_{b,t=0})$  en función del tiempo:

Tiempo (min)	$x_b$ (cm)	$(x_b/x_{b,t=0})$	$\ln(x_b/x_{b,t=0})$
0	6.00	1	0
30	6.07	1.01	0.00995
60	6.14	1.02	0.01980
90	6.21	1.03	0.02956
120	6.28	1.04	0.03922
150	6.35	1.05	0.04879

La representación de  $\ln(x_b/x_{b,t=0})$  frente al tiempo se muestra aquí:



La pendiente de la línea en la representación precedente es  $3.75 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ , que es igual a  $\omega^2$  veces el coeficiente de sedimentación:

$$3.75 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} = 6.25 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1} = \omega^2 \bar{s}$$

$$\bar{s} = \frac{6.25 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}}{\omega^2} = \frac{6.25 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}}{((55\,000 \text{ rev min}^{-1})(2\pi \text{ rad rev}^{-1})(0.0167 \text{ min s}^{-1}))^2}$$

$$\bar{s} = 1.88 \times 10^{-13} \text{ s}$$

Finalmente, conociendo el coeficiente de sedimentación y el coeficiente de difusión, se puede determinar el peso molecular de una macromolécula. La Ecuación (17.56) se puede reagrupar para aislar el coeficiente de fricción:

$$f = \frac{m(1 - \bar{V}\rho)}{\bar{s}} \quad (17.58)$$

El coeficiente de fricción se puede también expresar en términos del coeficiente de difusión [Ecuaciones (17.51) y (17.53)]:

$$f = \frac{kT}{D} \quad (17.59)$$

Igualando las Ecuaciones (17.58) y (17.59), el peso de la molécula está dado por

$$m = \frac{kT\bar{s}}{D(1-\bar{V}\rho)} \quad \text{o} \quad M = \frac{RT\bar{s}}{D(1-\bar{V}\rho)} \quad (17.60)$$

La Ecuación (17.60) impone que con los coeficientes de sedimentación y difusión, así como con el volumen específico de la molécula se puede determinar el peso molecular de una macromolécula.

## 17.10 Conducción iónica

La **conducción iónica** es un fenómeno de transporte en el que la carga eléctrica en forma de electrones o iones migra bajo la influencia de un potencial eléctrico. La cantidad de carga que migra es igual a la corriente eléctrica,  $I$ , que se define como la carga,  $Q$ , que migra en un intervalo de tiempo dado:

$$I = \frac{dQ}{dt} \quad (17.61)$$

La unidad usada para la corriente es el amperio (A), que es igual a un culombio de carga por segundo:

$$1 \text{ A} = 1 \text{ C s}^{-1} \quad (17.62)$$

Recordemos que la carga de un electrón es  $1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ . Por tanto, 1.00 A de corriente corresponde al flujo de  $6.25 \times 10^{18}$  electrones en un segundo. La corriente también se puede cuantificar por la densidad de corriente,  $j$ , definido como la cantidad de corriente que fluye a través de un conductor con una sección transversal de área  $A$  (Figura 17.19):

$$j = \frac{I}{\text{Área}} \quad (17.63)$$

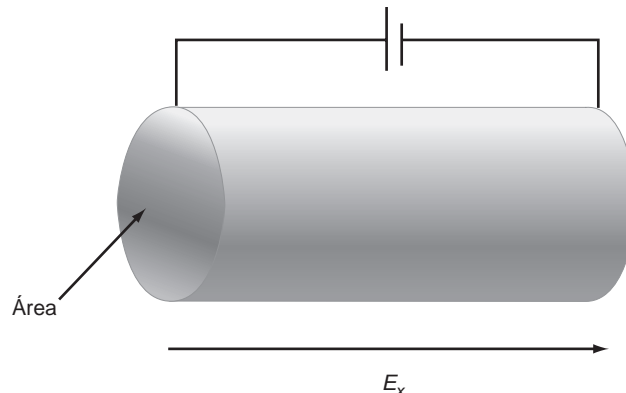
En lo que resta de sección, el área de la sección transversal se escribirá como *Área* en lugar de  $A$  para evitar confusión con los amperes.

La migración de carga se inicia por la presencia de una fuerza eléctrica, creada por un campo eléctrico. En la Figura 17.19, el campo eléctrico que atraviesa el conductor se genera usando una batería. La densidad de corriente es proporcional a la magnitud del campo eléctrico,  $E$ , y la constante de proporcionalidad se conoce como **conductividad eléctrica**,  $\kappa$ :

$$j = \kappa E \quad (17.64)$$

FIGURA 17.19

Sección transversal de un conductor que transporta corriente. El área de la sección transversal del conductor se indica por el área sombreada. También se muestra la dirección del campo eléctrico aplicado,  $E_x$ , creado por la batería.



Desgraciadamente, por convención la conductividad térmica y la eléctrica se denotan ambas mediante el símbolo  $\kappa$ . Por tanto, usaremos los términos *térmico* o *eléctrico* cuando discutamos la conductividad, para evitar confusión. La conductividad eléctrica tiene unidades de siemens por metro, o  $S\ m^{-1}$ , donde 1 S es igual a  $1\ \Omega^{-1}$  ( $ohm^{-1}$ ). Finalmente, la **resistividad**,  $\rho$ , de un material es la inversa de la conductividad eléctrica:

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \frac{E}{j} \quad (17.65)$$

La resistividad se expresa en unidades de  $\Omega\ m$ . Consideremos la Figura 17.19 en la que se aplica un campo eléctrico  $E$  a un conductor cilíndrico con una sección transversal *Área* y una longitud  $l$ . Si el cilindro es de composición homogénea, el campo eléctrico y la densidad de corriente serán equivalentes a través del conductor permitiéndonos escribir:

$$E = \frac{V}{l} \quad (17.66)$$

$$j = \frac{I}{\text{Área}} \quad (17.67)$$

En la Ecuación (17.66),  $V$  es la magnitud del potencial eléctrico, diferencia entre los extremos del conductor, comúnmente referido como voltaje. Sustituyendo las Ecuaciones (17.66) y (17.67) en la expresión de la resistividad, la Ecuación (17.65), da lugar a lo siguiente:

$$\rho = \frac{1}{\kappa} = \left(\frac{V}{I}\right) \frac{\text{Área}}{l} = R \frac{\text{Área}}{l} \quad (17.68)$$

En la Ecuación (17.68), se usó la ley de Ohm para reescribir  $V/I$  como  $R$ , la resistencia. Esta ecuación demuestra que la resistividad es proporcional a la resistencia del material,  $R$ , en unidades de  $\Omega$  con una constante de proporcionalidad que es igual al área,  $A$ , de la sección transversal del conductor dividida por la longitud del conductor  $l$ .

¿Cómo se relaciona la conductividad eléctrica con el transporte? De nuevo, consideremos la aplicación de una batería a un conductor, como se muestra en la Figura 17.19. La batería producirá un campo eléctrico dentro del conductor, y la dirección del campo eléctrico se toma en la dirección  $x$ . El campo eléctrico se relaciona con el gradiente del potencial eléctrico como sigue:

$$E_x = -\frac{d\phi}{dx} \quad (17.69)$$

Usando esta definición, la Ecuación (17.64) se convierte en

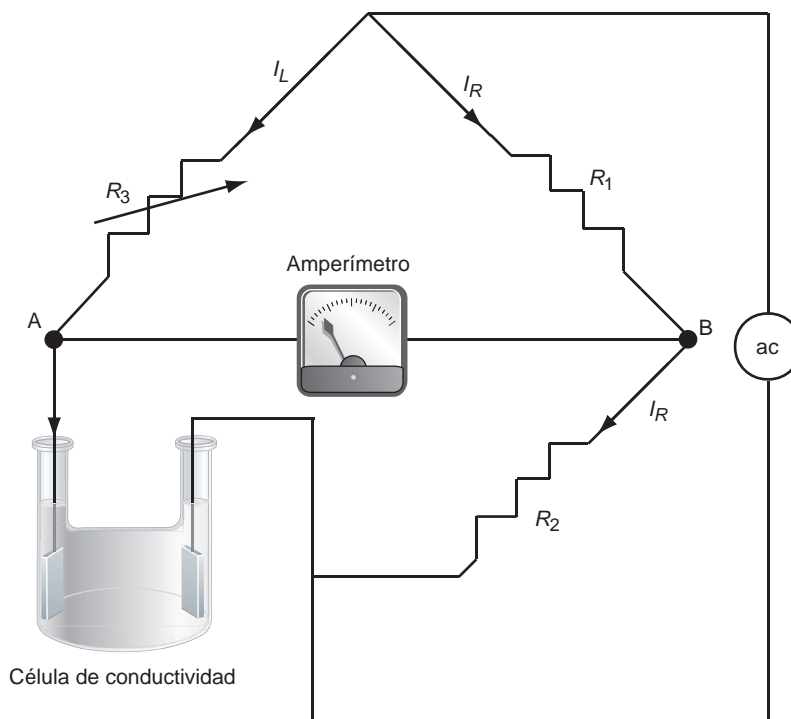
$$\frac{1}{\text{Área}} \frac{dQ}{dt} = -\kappa \frac{d\phi}{dx} \quad (17.70)$$

El primer miembro de la Ecuación (17.70) es simplemente el flujo de carga a través del conductor en respuesta al gradiente de potencial eléctrico. La comparación de la Ecuación (17.70) con la Ecuación (17.1) demuestra que la conductividad iónica se describe exactamente como otro proceso de transporte. La constante de proporcionalidad entre el gradiente de potencial y el flujo de carga es la conductividad eléctrica.

Profundizando en la naturaleza del transporte de carga en disolución se puede obtener por medida de la conductividad de las disoluciones conteniendo iones. Las medidas se llevan a cabo usualmente, empleando una célula de conductividad, que simplemente es un recipiente en el que se sitúan dos electrodos de área y separación bien definidos y en el que se añade una disolución de electrolito (Figura 17.20). La resistencia de la célula de conductividad se mide generalmente usando corrientes alternativas para limitar la aparición de productos de la electrolisis en los electrodos. La resistencia de la célula se mide usando un

FIGURA 17.20

Esquema de un circuito eléctrico usado para llevar a cabo las medidas de la conductividad eléctrica. La disolución de interés se sitúa en la célula de conductividad, que se pone en uno de los brazos de un circuito puente de Wheatstone, que incluye  $R_3$  y la célula. La resistencia  $R_3$  se ajusta hasta que no fluye corriente entre los puntos A y B. En esas condiciones se puede determinar la resistencia de la célula.



puente de Wheatstone como se ilustra en la Figura 17.20. El principio operativo de este circuito es que cuando los dos “brazos” del puente tienen igual resistencia, no fluirá corriente entre los puntos A y B. En el experimento, se varía la resistencia de  $R_3$  hasta que ocurre esto. En estas condiciones, la resistencia de la célula está dada por

$$R_{\text{célula}} = \frac{R_2 R_3}{R_1} \quad (17.71)$$

Si se mide la resistencia de la célula, la conductividad eléctrica de la disolución se puede determinar usando la Ecuación (17.68).

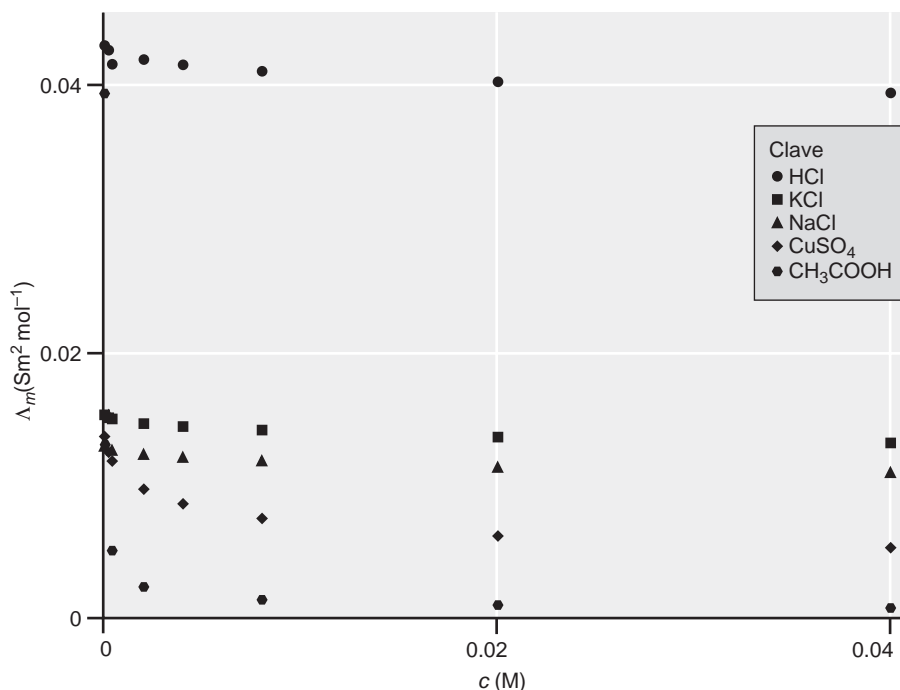
La conductividad eléctrica de una disolución depende del número de iones presentes. La conductividad de las disoluciones iónicas se expresa como la **conductividad molar**,  $\Lambda_m$ , que se define como sigue:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (17.72)$$

donde  $c$  es la concentración molar de electrolito. La conductividad molar tiene unidades de  $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ . Si  $\kappa$  es proporcional linealmente a la concentración de electrolito, entonces la conductividad molar será independiente de la concentración. La Figura 17.21 presenta la conductividad molar medida para una variedad de electrolitos en función de la concentración en agua a  $25^\circ\text{C}$ . Son inmediatamente evidentes dos tendencias: primero, ninguno de los electrolitos muestra una conductividad molar independiente de la concentración; segundo, la dependencia de la concentración de las diferentes especies indica que los electrolitos se pueden dividir en dos categorías. En la primera categoría están los **electrolitos fuertes**, que muestran un modesto decrecimiento de la conductividad molar con un aumento de la concentración. En la Figura 17.21, HCl, NaCl, KCl y  $\text{CuSO}_4$  son todos electrolitos fuertes. En la segunda categoría están los **electrolitos débiles** representados por  $\text{CH}_3\text{COOH}$  en la Figura 17.21. La conductividad molar de los electrolitos débiles es comparable a un electrolito fuerte de baja concentración, pero decrece rápidamente con el aumento de la concentración. Nótese que una especie dada se puede comportar como electrolito fuerte o débil, dependiendo del disolvente empleado. En lo que queda de sección, discutimos la física subyacente en la conductividad de electrolitos fuertes y débiles.

FIGURA 17.21

La conductividad molar,  $\Lambda_m$ , de varios compuestos en función de la concentración,  $c$ . Las medidas se llevaron a cabo en agua a 25°C. Nótese la suave reducción de  $\Lambda_m$  en función de la concentración de HCl, KCl, NaCl y  $\text{CuSO}_4$ . Este comportamiento es característico de un electrolito fuerte. En contraste,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  muestra una reducción sustancial de  $\Lambda_m$  con el aumento de concentración, característica de un electrolito débil.



### 17.10.1 Electrolitos fuertes

La diferencia central entre electrolitos fuertes y débiles es la extensión de la formación de iones en disolución. Los electrolitos fuertes, incluyendo los sólidos iónicos (por ejemplo, KCl) y ácidos/bases fuertes (por ejemplo, HCl), existen como especies iónicas en disolución y la concentración de electrolitos está directamente relacionada con la concentración de las especies iónicas en disolución.

En 1900, Kohlrausch demostró que la dependencia de la conductividad molar de los electrolitos fuertes está bien descrita por la siguiente ecuación:

$$\Lambda_m = \Lambda_m^0 - K \sqrt{\frac{c}{c_0}} \quad (17.73)$$

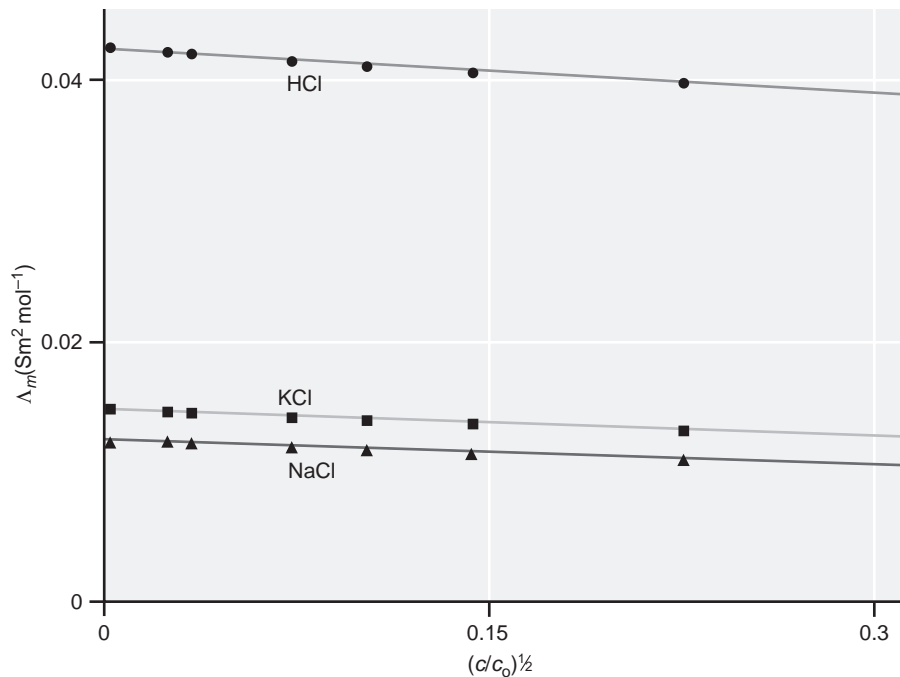
Esta ecuación, conocida como **ley de Kohlrausch**, establece que la conductividad molar de los electrolitos fuertes decrece con la raíz cuadrada de concentración, con pendiente dada por la cantidad  $K$ . Se encuentra que la pendiente depende más de la estequiometría de los electrolitos ( $\text{AB}$ ,  $\text{AB}_2$ , etc.) que de la composición. En la Ecuación (17.73),  $\Lambda_m^0$  es la conductividad molar a dilución infinita y representa la conductividad molar esperada si las interacciones interiónicas estuvieran enteramente ausentes. Claramente, cualquier medida a dilución “infinita” es imposible llevarla a cabo; sin embargo, la ley de Kohlrausch muestra que  $\Lambda_m^0$  se puede realmente determinar representando  $\Lambda_m$  en función de la raíz cuadrada de la concentración (referida a una concentración estándar,  $c_0$ , generalmente 1 M), y entonces se extrapola a  $c = 0$ . La Figura 17.22 presenta la conductividad molar de HCl, KCl y NaCl originalmente presentada en la Figura 17.21, pero ahora muestra la representación de  $\Lambda_m$  en función de  $(c/c_0)^{1/2}$ . La línea continua es un ajuste de los datos usando la ley de Kohlrausch, y evidencia la capacidad de esta ecuación para reproducir la dependencia de la concentración de  $\Lambda_m$  para electrolitos fuertes.

Kohlrausch fue también capaz de demostrar que para los electrolitos fuertes, la conductividad molar a dilución infinita se puede describir en términos de contribuciones de los constituyentes iónicos individuales, como sigue:

$$\Lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- \quad (17.74)$$

FIGURA 17.22

La conductividad molar  $\Lambda_m$  frente a la raíz cuadrada de la concentración para tres electrolitos fuertes: HCl, KCl y NaCl. Las líneas continuas son los ajustes de la ley de Kohlrausch [Ecuación (17.73)].



En la Ecuación (17.74),  $\nu_+$  y  $\nu_-$  son el número de especies cargadas positiva y negativamente, respectivamente, en el peso fórmula de un electrolito. Por ejemplo,  $\nu_+ = \nu_- = 1$  para el NaCl, correspondiendo a  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cl}^-$ . La **conductancia iónica equivalente** de los cationes y aniones se denotan por  $\lambda_+$  y  $\lambda_-$ , respectivamente y representa la conductividad de un constituyente iónico individual del electrolito. La Ecuación (17.74) se conoce como **ley de migración independiente de los iones** y establece que en condiciones diluidas la conductividad molecular de un electrolito es igual a la suma de las conductividades de los constituyentes iónicos. La Tabla 17.2 proporciona las conductividades molares de varios iones en disolución acuosa.

#### PROBLEMA EJEMPLO 17.11

¿Cuál es la conductividad molar esperada a dilución infinita para el  $\text{MgCl}_2$ ?

#### Solución

Usando la Ecuación (17.44) y los datos proporcionados en la Tabla 17.2:

$$\begin{aligned}\Lambda_m^0(\text{MgCl}_2) &= 1\lambda(\text{Mg}^{2+}) + 2\lambda(\text{Cl}^-) \\ &= (0.0106 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}) + 2(0.0076 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}) \\ &= 0.0258 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Como se determina por una representación de la conductividad frente a  $(c/c_0)^{1/2}$ ,  $\Lambda_m^0$  para el  $\text{MgCl}_2$  es igual a  $0.212 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$ . La comparación de este valor a la conductividad molar esperada calculada anteriormente demuestra que el  $\text{MgCl}_2$  se comporta como un electrolito fuerte en disolución acuosa.

¿Cuál es el origen de la dependencia de  $c^{1/2}$  establecida en la ley de Kohlrausch? En las Secciones 10.3 y 10.4 se demostró que la actividad de los electrolitos demuestra una dependencia similar de la concentración y esta dependencia se relaciona con el apantallamiento dieléctrico, como expresa la ley límite de Debye-Hückel. Esta ley establece que el logaritmo natural de la actividad iónica es proporcional a la raíz cuadrada de la fuerza iónica de la disolución o concentración de iones. Un ion en disolución se caracteriza no sólo por el ion en



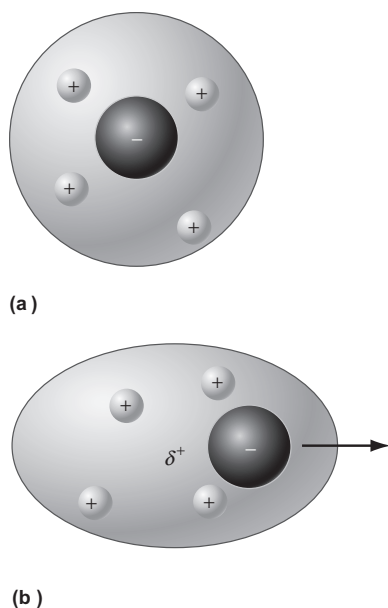


FIGURA 17.23

Ion negativo en disolución y atmósfera iónica asociada. (a) en ausencia de campo eléctrico, el centro de carga positiva y negativa es idéntico. (b) Sin embargo, cuando hay presente un campo eléctrico, el movimiento del ion negativo produce un desplazamiento del centro de carga positiva y negativa. Este campo eléctrico local se opone al campo eléctrico aplicado de forma que se reduce la velocidad de la migración.

TABLA 17.2

Valores de la conductancia iónica equivalente de iones representativos

Ion	$\lambda$ (S m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )	Ion	$\lambda$ (S m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
H <sup>+</sup>	0.0350	OH <sup>-</sup>	0.0199
Na <sup>+</sup>	0.0050	Cl <sup>-</sup>	0.0076
K <sup>+</sup>	0.0074	Br <sup>-</sup>	0.0078
Mg <sup>+2</sup>	0.0106	F <sup>-</sup>	0.0054
Cu <sup>+2</sup>	0.0107	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0.0071
Ca <sup>+2</sup>	0.0119	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	0.0139

sí mismo sino también por la atmósfera iónica que rodea al ion, como se discutió en el Capítulo 10 y se describe en la Figura 17.23. En la figura, un ion negativo está rodeado por unos pocos iones positivos muy próximos comprendidos en la atmósfera iónica. En ausencia del campo eléctrico, la atmósfera iónica será esféricamente simétrica, y los centros de carga positiva y negativa serán idénticos. Sin embargo, la aplicación de un campo producirá un movimiento de iones, y este movimiento creará dos efectos. Primero, consideremos la situación en la que un ion negativo de la Figura 17.23 migra y la atmósfera sigue la migración de este ion. La atmósfera iónica no es capaz de responder al movimiento de iones negativos instantáneamente y el retraso de la respuesta produce un desplazamiento de los centros de carga positiva y negativa. Este desplazamiento da lugar a un campo eléctrico local opuesto al campo aplicado. Correspondientemente, la velocidad de migración del ion y subsecuentemente la conductividad, se reducen. Este efecto se llama **efecto de relajación** y este término implica que hay asociada una dependencia del tiempo de este fenómeno. En este caso, es el tiempo que invierte la atmósfera iónica para responder al movimiento del ion negativo.

Se puede obtener información mirando la escala de tiempo de la relajación de la atmósfera iónica, variando la frecuencia del campo eléctrico  $\omega$  para estudiar la conductividad iónica. Un segundo efecto que reduce la velocidad de migración del ion es el **efecto electroforético**. Los iones cargados negativa y positivamente migrarán en direcciones opuestas de forma que experimentará un crecimiento el rastro viscoso del ion. La reducción de la movilidad iónica que acompaña el crecimiento del rastro viscoso disminuirá la conductividad.

### 17.10.2 Electrolitos débiles

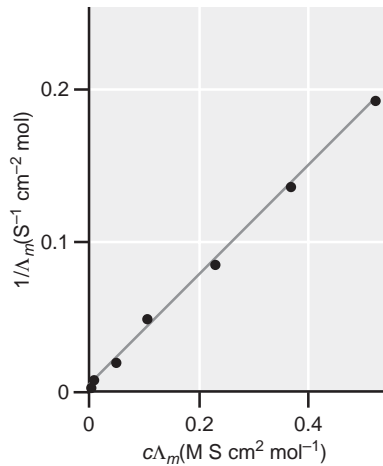
Los electrolitos débiles sufren sólo una conversión fraccionaria de sus constituyentes iónicos en disolución. El ácido acético, un ácido débil, es un ejemplo clásico de electrolito débil. Los ácidos débiles se caracterizan por conversión incompleta a H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y la base conjugada. La dependencia de  $\Lambda_m$  con la concentración de un electrolito débil se puede comprender considerando la extensión de la ionización. Para el caso de un ácido débil (HA) que se disocia en agua para formar H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> y la base conjugada (A<sup>-</sup>), la ionización incompleta se puede factorizar en las concentraciones iónica y electrolítica del modo:

$$[H_3O^+] = [A^-] = \alpha c \quad (17.75)$$

$$[HA] = (1 - \alpha)c \quad (17.76)$$

En las Ecuaciones (17.75) y (17.76),  $\alpha$  es el grado de ionización (su valor está en el intervalo 0 a 1), y  $c$  es la concentración inicial de electrolito. Sustituyendo las Ecuaciones (17.75) y (17.76) en la expresión de la constante de equilibrio de un ácido débil resulta la Ecuación (17.77):

$$K_a = \frac{\alpha^2 c}{(1 - \alpha)} \quad (17.77)$$



**FIGURA 17.24**  
Comparación de la conductividad experimental y predicha del ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) en función de la concentración, usando la ley de dilución de Ostwald de la Ecuación (17.80). La intercepción en la gráfica,  $y$ , es igual a  $1/\Lambda_m^0$ .

Resolviendo la Ecuación (17.77) de  $\alpha$  da lugar a

$$\alpha = \frac{K_a}{2c} \left( \left( 1 + \frac{4c}{K_a} \right)^{1/2} - 1 \right) \quad (17.78)$$

La conductividad molar de un electrolito débil a una concentración de electrolito dada,  $\Lambda_m$ , se relaciona con la conductividad molar a dilución infinita,  $\Lambda_m^0$ , por

$$\Lambda_m = \alpha \Lambda_m^0 \quad (17.79)$$

Usando las Ecuaciones (17.78) y (17.79), se puede determinar la dependencia con la concentración de la conductividad molar y comparar con el experimento. La relación entre  $\Lambda_m$  y  $c$  para un electrolito débil viene descrita por la **ley de dilución de Ostwald**:

$$\frac{1}{\Lambda_m} = \frac{1}{\Lambda_m^0} + \frac{c\Lambda_m^0}{K_a (\Lambda_m^0)^2} \quad (17.80)$$

En la Figura 17.24 se presenta la comparación del comportamiento predicho dado por la Ecuación (17.80) con el experimento para el ácido acético ( $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ,  $\Lambda_m^0 = 003957 \text{ S m}^{-2} \text{ mol}^{-1}$ ) y se observa un excelente acuerdo. La ley de dilución de Ostwald se puede usar para determinar la conductividad molar a dilución infinita para un ácido débil.

## Para lecturas adicionales

Bird, R. B., W. E. Stewart y E. N. Lightfoot, *Transport Phenomena*. Wiley, New York, 1960.  
Cantor, C. R. y P. R. Schimmel, *Biophysical Chemistry. Part II: Techniques for the Study of Biological Structure and Function*. W. H. Freeman, San Francisco, 1980.  
Castellan, G. W., *Physical Chemistry*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1983.  
Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*. Clarendon Press, Oxford, 1975.

Hirschfelder, J. O., C. F. Curtiss y R. B. Bird, *The Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954.  
Reid, R. C., J. M. Prausnitz y T. K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, 1977.  
Vargaftik, N. B., *Tables on the Thermophysical Properties of Liquids and Gases*. Wiley, New York, 1975.  
Welty, J. R., C. E. Wicks y R. E. Wilson, *Fundamentals of Momentum, Heat, and Mass Transfer*. Wiley, New York, 1969.

## Vocabulario

autodifusión  
capa límite  
centrífuga  
coeficiente de difusión  
coeficiente de sedimentación  
coeficiente de transporte  
conductividad eléctrica  
conducción iónica  
conducción térmica  
conductancia iónica equivalente  
conductividad molar  
conductividad térmica  
difusión

ecuación de difusión  
ecuación de Einstein-Smoluchowski  
ecuación de Stokes-Einstein  
efecto de relajación  
efecto electroforético  
electrolitos débiles  
electrolitos fuertes  
fenómeno de transporte  
flujo  
flujo laminar  
flujo turbulento  
ley de dilución de Ostwald  
ley de Kohlrausch

ley de migración independiente de iones  
ley de Poiseuille  
movimiento browniano  
paseo al azar  
primera ley de Fick  
segunda ley de difusión de Fick  
resistividad  
sedimentación  
transporte de masa  
viscosidad  
viscosímetro de Ostwald  
volumen específico

## Cuestiones sobre conceptos

**C17.1** ¿Cuál es la relación general entre el gradiente espacial de una propiedad del sistema y el flujo de esa propiedad?

**C17.2** ¿Cuál es la expresión para el coeficiente de difusión,  $D$ , en términos de los parámetros de la teoría cinética de gases? ¿Cómo se espera que varíe  $D$  con un aumento de la masa molecular o la sección eficaz de colisión?

**C17.3** Las partículas están confinadas en un plano y se les permite que se difundan. ¿Cómo varía la densidad en número con la distancia al plano inicial?

**C17.4** ¿Cómo varía la raíz cuadrada media de la distancia de difusión con el coeficiente de difusión? ¿Cómo varía esta cantidad con el tiempo?

**C17.5** ¿Cuál es la expresión de la conductividad térmica en términos de los parámetros de las partículas deducidas a partir de la teoría cinética de gases?

**C17.6** ¿Por qué se espera que la conductividad térmica de un gas ideal sea independiente de la presión? ¿Por qué la conductividad térmica de un gas ideal aumenta con  $T^{1/2}$ ?

**C17.7** Al describir la viscosidad, ¿qué cantidad del sistema se transporta? ¿Cuál es la expresión de la viscosidad en términos de los parámetros de las partículas deducida de la teoría cinética de gases?

**C17.8** ¿Qué observable se usa para medir la viscosidad de un gas o un líquido?

**C17.9** ¿Qué es el movimiento browniano?

**C17.10** En la Ecuación de Stokes-Einstein que describe la difusión de partículas para partículas esféricas, ¿cómo depende el coeficiente de difusión de la viscosidad del fluido y el tamaño de partículas?

**C17.11** ¿Cuál es la diferencia entre un electrolito fuerte y uno débil?

**C17.12** De acuerdo con la ley de Kohlrausch, ¿cómo cambia la conductividad molar de un electrolito fuerte con la concentración?

## Problemas

**P17.1** El coeficiente de difusión del  $\text{CO}_2$  a 273 K y 1 atm es  $1.00 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Estime la sección eficaz de colisión del  $\text{CO}_2$  dado este coeficiente de difusión.

**P17.2**

- El coeficiente de difusión del Xe a 273 K y 1 atm es  $0.5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál es la sección eficaz de colisión del Xe?
- El coeficiente de difusión de  $\text{N}_2$  es tres veces mayor que el de Xe en las mismas condiciones de presión y temperatura. ¿Cuál es la sección eficaz de colisión de  $\text{N}_2$ ?

**P17.3**

- El coeficiente de difusión de la sacarosa en agua a 298 K es  $0.522 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Determine el tiempo que en promedio invertirá una molécula de sacarosa para difundirse a una distancia rms de 1 mm.
- Si el diámetro molecular de la sacarosa se toma como 0.8 nm, ¿cuál es el tiempo de un paso de paseo al azar?

**P17.4**

- El coeficiente de difusión de la proteína lisozima (P.m. = 14.1 kg/mol) es  $0.104 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuánto tardará esta proteína en difundirse a una distancia rms de  $1 \mu\text{m}$ ? Modele la difusión como un proceso tridimensional.
- Usted va a llevar a cabo un experimento de microscopía en el que controlará la fluorescencia de una molécula de lisozima. La resolución espacial del microscopio es  $1 \mu\text{m}$ . Intente controlar la difusión usando una cámara que es capaz de dar una imagen cada 60 s. ¿Es suficiente la

velocidad de la cámara para detectar la difusión de una proteína lisozima a una longitud de  $1 \mu\text{m}$ ?

- Suponga que en el experimento de microscopía del apartado (b) usted usa una fina capa de agua, de forma que la difusión está restringida a dos dimensiones. ¿Cuánto tardará una proteína en difundirse una distancia rms de  $1 \mu\text{m}$  en estas condiciones?

**P17.5** Una disolución consta de 1 g de sacarosa en 10 mL de agua que se vierte en un cilindro graduado de 1 L con un radio de 2.5 cm. Entonces se llena el cilindro con agua pura.

- La difusión de sacarosa se puede considerar difusión en una dimensión. Deducir una expresión para la distancia media de difusión,  $x_{pro}$ .
- Determine  $x_{pro}$  y  $x_{rms}$  para la sacarosa en periodos de tiempo de 1 s, 1 min y 1 h.

**P17.6** Una ventana de termovidrio consta de dos hojas de cristal separadas por un volumen relleno de aire (que modelamos como  $\text{N}_2$  donde  $\kappa = 0.0240 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Para una ventana de termovidrio que tiene  $1 \text{ m}^2$  de área con una separación entre las hojas de cristal de 3 cm, ¿cuál es la pérdida de energía cuando:

- el exterior de la ventana está a una temperatura de  $10^\circ\text{C}$  y el interior de la ventana está a una temperatura de  $22^\circ\text{C}$ ?
- el exterior de la ventana está a una temperatura de  $-20^\circ\text{C}$  y el interior de la ventana está a una temperatura de  $22^\circ\text{C}$ ?
- se usa la misma temperatura diferencial de la parte (b) pero la ventana está llena de Ar ( $\kappa = 0.0163 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) en lugar de  $\text{N}_2$ ?

**P17.7** Dos placas de metal paralelas separadas por 1 cm se mantienen a 300 y 298 K, respectivamente. El espacio entre las placas se llena con  $N_2$  ( $\sigma = 0.430 \text{ nm}^2$  y  $C_{v,m} = 5/2 R$ ). Determine el flujo de calor entre las dos placas en unidades de  $W \text{ cm}^{-2}$ .

**P17.8** Determine la conductividad térmica de las siguientes especies a 273 K y 1 atm:

- Ar ( $\sigma = 0.36 \text{ nm}^2$ )
- $Cl_2$  ( $\sigma = 0.93 \text{ nm}^2$ )
- $SO_2$  ( $\sigma = 0.58 \text{ nm}^2$ , geometría: angular)

Necesita determinar  $C_{v,m}$  para las especies relacionadas. Puede suponer que los grados de libertad traslacional y rotacional están en el límite de alta temperatura, y que la contribución vibracional a  $C_{v,m}$  se puede ignorar a esta temperatura.

**P17.9** La conductividad térmica de Kr es  $0.0087 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 273 K y 1 atm. Estime la sección eficaz de colisión de Kr.

**P17.10** La conductividad térmica del Kr es aproximadamente la mitad de la del Ar en idénticas condiciones de presión y temperatura. Ambos gases son monoatómicos, de forma que  $C_{v,m} = 3/2 R$ .

- ¿Por qué es de esperar que la conductividad térmica de Kr es menor que la de Ar?
- Determine la ratio de las secciones eficaces de colisión de Ar relativa a Kr, suponiendo condiciones de idéntica presión y temperatura.
- Para Kr a 273 K a 1 atm,  $\kappa = 0.0087 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Determine la sección eficaz de colisión de Kr.

#### P17.11

- Determine la ratio de la conductividad térmica de  $N_2$  ( $\sigma = 0.43 \text{ nm}^2$ ) a nivel del mar ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ) frente a la baja estratosfera ( $T = 230 \text{ K}$ ,  $P = 0.25 \text{ atm}$ ).
- Determine la ratio de la conductividad térmica de  $N_2$  a nivel del mar si  $P = 1 \text{ atm}$ , pero la temperatura es 100 K. ¿Qué grados de libertad energéticos serán operativos a baja temperatura y cómo afectará a  $C_{v,m}$ ?

**P17.12** Las conductividades térmicas del acetileno ( $C_2H_2$ ) y  $N_2$  a 273 K y 1 atm son  $0.01866$  y  $0.0240 \text{ J m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , respectivamente. Basado en estos datos, ¿cuál es la ratio de la sección eficaz de colisión del acetileno relativa a  $N_2$ ?

#### P17.13

- La viscosidad de  $Cl_2$  a 293 K y 1 atm es  $132 \mu\text{P}$ . Determine la sección eficaz de colisión de esta molécula basada en la viscosidad.
- Dada su respuesta al apartado (a), estime la conductividad térmica de  $Cl_2$  en las mismas condiciones de presión y temperatura.

#### P17.14

- La viscosidad de  $O_2$  a 293 K y 1 atm es  $204 \mu\text{P}$ . ¿Cuál es la velocidad de flujo esperada a través de un tubo que tiene

un radio de 2 mm, longitud de 10 cm, presión de entrada de 765 Torr, presión de salida de 760 Torr, con el flujo medido en el final de la salida del tubo?

- Si se usara Ar en el aparato ( $\eta = 223 \mu\text{P}$ ) del apartado (a), ¿cuál sería la velocidad de flujo esperada? ¿Puede usted determinar la velocidad de flujo sin evaluar la ecuación de Poiseuille?

**P17.15** El número de Reynolds (Re) se define como  $Re = \rho \langle v_x \rangle d / \eta$ , donde  $\rho$  y  $\eta$  son la densidad del fluido y viscosidad, respectivamente;  $d$  es el diámetro del tubo a través del cual fluye el fluido y  $\langle v_x \rangle$  es la velocidad media. El flujo laminar se da cuando  $Re < 2000$ , el límite en el que se dedujeron las ecuaciones de la viscosidad del gas de este capítulo. El flujo turbulento se da cuando  $Re > 2000$ . Para las especies siguientes, determine el valor máximo de  $\langle v_x \rangle$  para el que se da el flujo laminar:

- Ne a 293 K ( $\eta = 313 \mu\text{P}$ ,  $\rho =$  el de un gas ideal) a través de un tubo de 2 mm de diámetro.
- El agua líquida a 293 K ( $\eta = 0.891 \text{ cP}$ ,  $\rho = 0.998 \text{ g mL}^{-1}$ ) a través de un tubo de 2 mm de diámetro.

**P17.16** La viscosidad de  $H_2$  a 273 K a 1 atm es  $84 \mu\text{P}$ . Determine las viscosidades de  $D_2$  y HD.

**P17.17** Un viscosímetro de Ostwald se calibra usando agua a  $20^\circ\text{C}$  ( $\eta = 1.0015 \text{ cP}$ ,  $\rho = 0.998 \text{ g mL}^{-1}$ ). Invierte 15 s en que el fluido caiga desde el nivel superior al inferior del viscosímetro. Un segundo líquido se sitúa entonces en el viscosímetro e invierte 37 s en que el fluido caiga entre los niveles. Finalmente, 100 mL del segundo líquido pesa 76.5 g. ¿Cuál es la viscosidad del líquido?

**P17.18** ¿Cuánto invertirá en pasar 200 mL de  $H_2$  a 273 K a través de 10 cm de largo de un tubo capilar de 0.25 mm si las presiones de entrada y salida del gas son 1.05 y 1.00 atm, respectivamente?

#### P17.19

- Deduzca la relación general entre el coeficiente de difusión y viscosidad de un gas.
- Dado que la viscosidad de Ar es  $223 \mu\text{P}$  a 293 K y 1 atm, ¿cuál es el coeficiente de difusión?

#### P17.20

- Deduzca la relación general entre la conductividad térmica y la viscosidad.
- Dado que la viscosidad de Ar es  $223 \mu\text{P}$  a 293 K y 1 atm, ¿cuál es la conductividad térmica?
- Dado que la viscosidad de Ar es  $223 \mu\text{P}$  a 293 K y 1 atm, ¿cuál es la conductividad térmica de Ne en estas mismas condiciones?

**P17.21** Como se menciona en el texto, la viscosidad de los líquidos decrece cuando crece la temperatura. La ecuación empírica  $\eta(T) = Ae^{E/RT}$  proporciona la relación entre la viscosidad y la temperatura de un líquido. En esta ecuación,  $A$  y  $E$  son constantes, refiriéndose  $E$  como la energía de activación del flujo.

- a. ¿Cómo se puede usar la ecuación propuesta para determinar  $A$  y  $E$  dadas una serie de viscosidades frente a medidas de temperatura?
- b. Use la respuesta del apartado (a) para determinar  $A$  y  $E$  para el benceno líquido dados los siguientes datos:

$T$ (K)	$\eta$ (cP)
5	0.826
40	0.492
80	0.318
120	0.219
160	0.156

**P17.22** La mioglobina es una proteína que participa en el transporte de oxígeno. Para la mioglobina en agua a  $20^\circ\text{C}$ ,  $\bar{s} = 2.04 \times 10^{-13}$  s,  $D = 1.13 \times 10^{-11}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, y  $\bar{V} = 0.740$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. La densidad del agua es 0.998 g cm<sup>3</sup> y la viscosidad es 1.002 cP a estas temperatura.

- a. Usando la información proporcionada, estime el tamaño de la mioglobina.
- b. ¿Cuál es el peso molecular de la mioglobina?

**P17.23** Está interesado en purificar una muestra que contiene la proteína alcohol deshidrogenasa obtenida a partir del hígado de caballo; sin embargo la muestra también contiene una segunda proteína, catalasa. Estas dos proteínas tienen las siguientes propiedades de transporte:

	Catalasa	Alcohol Deshidrogenasa
$\bar{s}$ (s)	$11.3 \times 10^{-13}$	$4.88 \times 10^{-13}$
$D$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$4.1 \times 10^{-11}$	$6.5 \times 10^{-11}$
$\bar{V}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.715	0.751

- a. Determine el peso molecular de la catalasa y alcohol deshidrogenasa.
- b. Tiene acceso a una centrífuga que puede proporcionar velocidades angulares hasta 35000 rpm. Para las especies que espera que viajen la distancia mayor en el tubo de la centrífuga, determine el tiempo que invierte la centrífuga en un desplazamiento de 3 cm de la capa límite relativo a la posición inicial de 5 cm de la capa límite relativa, con respecto al eje de la centrífuga.
- c. Para separar las proteínas, es preciso una separación de al menos 1.5 cm entre las capas límite asociadas a cada proteína. Usando su respuesta al apartado (b), ¿es posible separar las proteínas por centrifugación?

**P17.24** La centrifugación límite se lleva a cabo a una velocidad angular de 40000 rpm para determinar el coeficiente de sedimentación del citocromo  $c$  ( $M = 13,400$  g mol<sup>-1</sup>) en agua a  $20^\circ\text{C}$  ( $\rho = 0.998$  g cm<sup>3</sup>,  $\eta = 1.002$  cP). Se obtienen los siguientes datos sobre la posición de la capa límite en función del tiempo:

Tiempo (h)	$x_b$ (cm)
0	4.00
2.5	4.11
5.2	4.23
12.3	4.57
19.1	4.91

- a. ¿Cuál es el coeficiente de sedimentación del citocromo  $c$  en estas condiciones?
- b. El volumen específico del citocromo  $c$  es  $0.728$  cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. Estime el tamaño del citocromo  $c$ .

**P17.25** Se aplica una corriente de 2.00 A a una varilla metálica durante 30 s. ¿cuántos electrones pasan a través de un punto dado de la varilla durante este tiempo?

**P17.26** Use los siguientes datos para determinar la conductancia a dilución infinita para el NaNO<sub>3</sub>:

$$\Lambda_m^0(\text{KCl}) = 0.0149 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^0(\text{NaCl}) = 0.0127 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^0(\text{KNO}_3) = 0.0145 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$$

**P17.27** Se obtienen los siguientes datos de conductividad molar para un electrolito:

Concentración (M)	$\Lambda_m$ (S m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
0.0005	0.01245
0.001	0.01237
0.005	0.01207
0.01	0.01185
0.02	0.01158
0.05	0.01111
0.1	0.01067

Determine si el electrolito es fuerte o débil y la conductividad del electrolito a dilución infinita.

**P17.28** La conductividad molar del acetato de sodio, CH<sub>3</sub>COONa, se mide en función de la concentración de agua a 298 K, y se obtienen los siguientes datos:

Concentración (M)	$\Lambda_m$ (S m <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
0.0005	0.00892
0.001	0.00885
0.005	0.00857
0.01	0.00838
0.02	0.00812
0.05	0.00769
0.1	0.00728

¿El acetato de sodio es un electrolito fuerte o débil? Determine  $\Lambda_m^0$  usando la metodología apropiada dependiendo de su respuesta.

**P17.29** Partiendo de las Ecuaciones (17.47) y (17.48), deduzca la ley de dilución de Ostwald.

**P17.30** Para un paseo al azar unidimensional, determine la probabilidad de que la partícula se haya movido seis pasos bien en la dirección  $+x$  o  $-x$  después de 10, 20 y 100 pasos.

**P17.31** A principios de 1990, se propuso la fusión que implica al hidrógeno disuelto en paladio a temperatura ambiente, o *fusión fría*, como una nueva fuente de energía. Este proceso descansa en la difusión del  $H_2$  en paladio. La difusión del hidrógeno gas se mide a través de una hoja de paladio de 0.005 cm de espesor con una sección eficaz de  $0.750 \text{ cm}^2$ . En una cara de la hoja, se mantiene un volumen de gas a 298 K y se aplica 1 atm, mientras que por la otra cara de la hoja se aplica vacío. Después de 24 h, el volumen del hidrógeno gas decrece  $15.2 \text{ cm}^3$ . ¿Cuál es el coeficiente de difusión del hidrógeno gas en paladio?

**P17.32** En la determinación de las conductividades molares, es conveniente definir la constante de la célula,  $K$ , como  $K = l/A$  donde  $l$  es la separación entre los electrodos en la célula de conductividad, y  $A$  es el área de los electrodos.

- a. Una disolución estándar de KCl (conductividad o  $\kappa = 1.06296 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$  a 298 K) se emplea para estandarizar la célula, y se mide una resistencia de  $4.2156 \Omega$ . ¿Cuál es la constante de la célula?

- b. La misma célula se llena con una disolución de HCl y se mide una resistencia de  $1.0326 \Omega$ . ¿Cuál es la conductividad de la disolución de HCl?

**P17.33** Las medidas de conductividad fueron uno de los primeros métodos usados para determinar la constante de autoionización del agua. La constante de autoionización del agua se mide mediante la siguiente ecuación:

$$K_w = a_{H^+} a_{OH^-} = \left( \frac{[H^+]}{1M} \right) \left( \frac{[OH^-]}{1M} \right)$$

donde  $a$  es la actividad de las especies, que es igual a la concentración real de las especies dividida por la concentración del estado estándar a dilución infinita. Esta sustitución de concentraciones por actividades es una aproximación razonable dadas las pequeñas concentraciones de  $H^+$  y  $OH^-$  que se producen en la autoionización.

- a. Usando la expresión proporcionada, demostrar que la conductividad del agua pura se puede escribir como.

$$\Lambda_m(H_2O) = (1M)K_w^{1/2} (\lambda(H^+) + \lambda(OH^-))$$

- b. Kohlrausch y Heydweiller midieron la conductividad del agua en 1894 y determinaron que  $\Lambda_m(H_2O) = 5.5 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$  a 298 K. Usando la información de la Tabla 17.2 determine  $K_w$ .

## Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

**W17.1** En este problema, la dependencia en una dimensión de la concentración del tiempo se describe como predice la segunda ley de Fick de la difusión. Específicamente, se investiga la variación de la densidad del número de partículas

en función de la distancia con el tiempo y la constante de difusión  $D$ . Se llevan a cabo las comparaciones de la distribución completa para  $x_{rms}$  para ilustrar el comportamiento de  $x_{rms}$  con el tiempo y  $D$ .

# Cinética química elemental

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 18.1 Introducción a la cinética
- 18.2 Velocidades de reacción
- 18.3 Leyes de velocidad
- 18.4 Mecanismos de reacción
- 18.5 Expresiones de la ley de velocidad integrada
- 18.6 (Suplemento) Aproximaciones numéricas
- 18.7 Reacciones de primer orden secuenciales
- 18.8 Reacciones paralelas
- 18.9 Dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad
- 18.10 Reacciones reversibles y equilibrio
- 18.11 (Suplemento) Métodos de perturbación-relajación
- 18.12 (Suplemento) La autoionización del agua: un ejemplo de salto  $T$
- 18.13 Superficies de energía potencial
- 18.14 Teoría del complejo activado

En los Capítulos 18 y 19 se discute la evolución de un sistema hacia el equilibrio con respecto a la composición química. La cuestión central de interés en cinética química es quizás la primera que se formula para cualquier reacción química: ¿cómo conseguir que los reactantes lleguen a productos? En cinética química, esta cuestión se responde determinando la escala de tiempo y el mecanismo de una reacción química. En este capítulo se presentan las herramientas básicas de este campo. Primero, se discuten las velocidades de reacción y los métodos de determinación. A continuación, se presenta el concepto de mecanismo de reacción en términos de las etapas de reacción elementales. Se destacan las aproximaciones para describir las etapas de reacción elementales, incluyendo las expresiones de velocidad integradas y los métodos numéricos. Se describen los tipos de reacción básicos, tales como las unidireccionales, las secuenciales y las reacciones paralelas. Se introduce la posibilidad de las reacciones hacia atrás o inversas y se usan estas reacciones para establecer la definición cinética de equilibrio. Finalmente, se describen las dinámicas de reacción por medio de las superficies de energía potencial y se introducen los conceptos de la teoría del complejo activado. Las ideas presentadas aquí proporcionan una “herramienta” que se empleará para describir las reacciones complejas en el Capítulo 19. ■

---

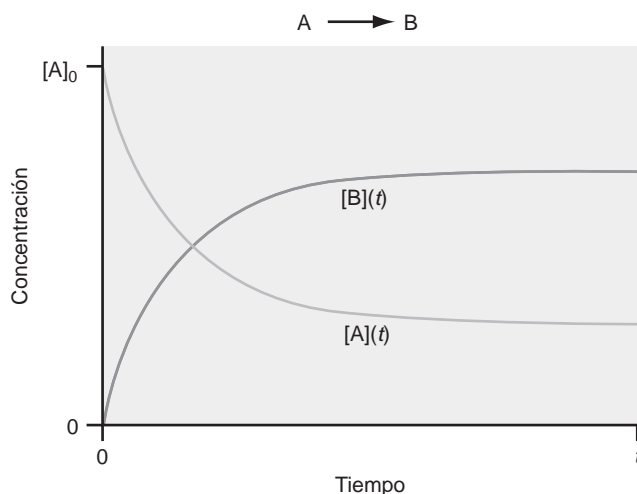
## 18.1 Introducción a la cinética

En el capítulo previo, se discutió la evolución de las propiedades físicas de un sistema hacia el equilibrio. En ese fenómeno de transporte, el sistema sufre la relajación sin un cambio de composición química. Los fenómenos de transporte a veces se refieren como cinética física para indicar que las propiedades del sistema evolucionan pero no la composición del sistema. En este capítulo y en el siguiente, nos centramos en la cinética química donde la composición del sistema evoluciona con el tiempo.

La **cinética química** implica el estudio de las velocidades y mecanismos de las reacciones químicas. Esta área cubre un salto importante en nuestra discusión de las reacciones químicas hasta este momento. Las descripciones termodinámicas de las reacciones químicas implican a la energía de Gibbs o Helmholtz de una reacción y las correspondientes constantes de equilibrio. Estas cantidades son suficientes para predecir las concentraciones de reactivos y productos en el equilibrio, pero son de poca utilidad para determinar la escala de tiempo en la que ocurren las reacciones químicas. Esto es, la Termodinámica puede establecer que una reacción es espontánea, pero ¿ocurre en  $10^{-15}$  s (un femtosegundo, la escala de tiempo de las reacciones químicas más rápidas que se conocen hasta la fecha) o  $10^{15}$  s (la edad del Universo)? La respuesta a esta cuestión está ligada al dominio de la cinética química.

FIGURA 18.1

La concentración en función del tiempo para la conversión del reactante A en el producto B. La concentración de A a  $t = 0$  es  $[A]_0$ , y la concentración de B es cero. Conforme procede la reacción, la pérdida de A produce la producción de B.

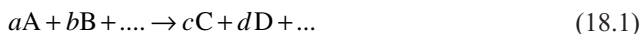


En el curso de una reacción química, la concentración cambia con el tiempo conforme los “reactantes” llegan a ser “productos”. La Figura 18.1 presenta posiblemente la primera reacción química en la que usted fue iniciado en un curso de química introductoria: la conversión del reactante A en el producto B. La figura ilustra que, conforme la reacción procede, se observa un decrecimiento de la concentración de reactante y el correspondiente aumento de la concentración de producto. Una forma de describir este proceso es definir la velocidad de cambio de concentración con el tiempo, una cantidad que se refiere como velocidad de reacción.

La idea central tras la cinética química es ésta: controlando la velocidad a la que discurren las reacciones químicas y determinando la dependencia de esta velocidad con los parámetros del sistema, tales como la temperatura, concentración y presión, podemos profundizar en el mecanismo de reacción. La cinética química experimental incluye la medida y análisis de la dinámica de la reacción química. Además de los experimentos, se ha llevado a cabo una cantidad sustancial de trabajo teórico para comprender los mecanismos de reacción y la física subyacente que gobierna las velocidades de las transformaciones químicas. La sinergia entre la cinética experimental y teórica ha proporcionado importantes avances en este campo. Finalmente, la importancia de la cinética química se evidencia por su aplicación en, prácticamente, todas las áreas de la Química. Al encontrarla en áreas tales como la catálisis enzimática, procesamiento de materiales y química atmosférica, la cinética química es claramente un aspecto importante de la química física.

## 18.2 Velocidades de reacción

Consideremos la siguiente reacción química “genérica”:



En la Ecuación (18.1), las mayúsculas indican una especie química y las minúsculas representan el coeficiente estequiométrico de las especies en la reacción ajustada. Las especies a la izquierda y a la derecha de la flecha se refieren como *reactantes* y *productos*, respectivamente. El número de moles de una especie en cualquier momento de la reacción viene dado por

$$n_i = n_i^o + \nu_i \xi \quad (18.2)$$

donde  $n_i$  es el número de moles de la especie  $i$  en cualquier momento durante la reacción,  $n_i^o$  es el número de moles de la especie  $i$  presente antes de iniciarse la reacción,  $\nu_i$  relacionado con el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$ , y  $\xi$  representa el avance de la reacción y es igual a cero al comienzo de la reacción. La variable avance nos permite cuantificar la velocidad de la reacción con respecto a todas las especies, al margen de la estequiometría (véase la discusión posterior). Para la reacción descrita en la Ecuación (18.1), los reactantes se



consumen y los productos se forman durante la reacción. Para asegurar que este comportamiento se refleja en la Ecuación (18.2),  $\nu_i$  se hace igual a  $-1$  por el coeficiente estequiométrico de los reactantes, y se hace igual al coeficiente estequiométrico de los productos.

La evolución en el tiempo de las concentraciones de los reactantes y los productos se cuantifica derivando ambos miembros de la Ecuación (18.2) con respecto al tiempo:

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \frac{d\xi}{dt} \quad (18.3)$$

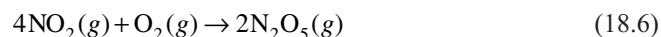
La **velocidad de reacción** se define como el cambio en el avance de la reacción con el tiempo:

$$Velocidad = \frac{d\xi}{dt} \quad (18.4)$$

Con esta definición, la velocidad de reacción con respecto al cambio en el número de moles de una especie dada con el tiempo es

$$Velocidad = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \quad (18.5)$$

Como ejemplo de cómo se define la velocidad de reacción relativa al cambio de moles de reactante o producto con el tiempo, consideremos la siguiente reacción:



La velocidad de reacción se puede expresar con respecto a cualquier especie en la Ecuación (18.6):

$$Velocidad = -\frac{1}{4} \frac{dn_{\text{NO}_2}}{dt} = -\frac{dn_{\text{O}_2}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} \quad (18.7)$$

Nótese la convención de signo del coeficiente con respecto a los reactantes y productos: negativo para reactantes y positivo para productos. También, nótese que la velocidad de reacción se puede definir con respecto a ambos reactantes y productos. En nuestro ejemplo, 4 moles de  $\text{NO}_2$  reaccionan con 1 mol de  $\text{O}_2$  para producir 2 moles de  $\text{N}_2\text{O}_5$  productos. Por tanto, la **velocidad de conversión** de  $\text{NO}_2$  será cuatro veces mayor que la velocidad de conversión de  $\text{O}_2$ . Pese a que las velocidades de conversión son diferentes, la velocidad de reacción definida con respecto a cualquiera de las especies será la misma. Además, como ambos  $\text{NO}_2$  y  $\text{O}_2$  son reactantes, el cambio en las moles de estas especies con respecto al tiempo es negativo. Sin embargo, usando el coeficiente estequiométrico negativo, la velocidad de reacción definida con respecto a los reactantes será una cantidad positiva.

Aplicando la Ecuación (18.5) para definir una velocidad de reacción, se debe emplear una serie de coeficientes estequiométricos; sin embargo, estos coeficientes no son únicos. Por ejemplo, si multiplicamos ambos miembros de la Ecuación (18.6) por un factor 2, la expresión de la velocidad de conversión debe cambiar también. Generalmente, en un problema de cinética dado se decide sobre una serie de coeficientes de una reacción ajustada y se usan esos coeficientes, consistentemente.

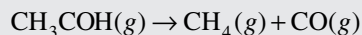
En nuestra definición presente, tal como se escribe la velocidad de reacción es una propiedad extensiva; por tanto, depende del tamaño del sistema. La velocidad se puede hacer intensiva dividiendo la Ecuación (18.5) por el volumen del sistema:

$$R = \frac{Velocidad}{V} = \frac{1}{V} \left( \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_i}{dt} \right) = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt} \quad (18.8)$$

En la Ecuación (18.8),  $R$  es la velocidad de reacción intensiva. La última igualdad de la Ecuación (18.8) se mejora reconociendo que las moles de la especie  $i$  por unidad de volumen, simplemente es la molaridad de la especie  $i$ , o  $[i]$ . La Ecuación (18.8) es la definición de velocidad de reacción a volumen constante. Para especies en disolución, la aplicación de la Ecuación (18.8) definiendo la velocidad de reacción está clara, pero se puede usar también para gases, como ilustra el Problema Ejemplo 18.1.

**PROBLEMA EJEMPLO 18.1**

La descomposición del acetaldehído está dada por la siguiente reacción ajustada:



Defina la velocidad de reacción con respecto a la presión del reactante.

**Solución**

Comenzando con la Ecuación (18.2) y centrándonos en el reactante acetaldehído, obtenemos

$$n_{\text{CH}_3\text{COH}} = n_{\text{CH}_3\text{COH}}^0 - \xi$$

Usando la ley de los gases ideales, la presión del acetaldehído se expresa como

$$P_{\text{CH}_3\text{COH}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COH}}}{V} RT = [\text{CH}_3\text{COH}]RT$$

Por tanto, la presión está relacionada con la concentración mediante la cantidad  $RT$ . Sustituyendo este resultado en la Ecuación (18.8) con  $\nu_i = 1$  dando lugar a

$$\begin{aligned} R &= \frac{\text{Velocidad}}{V} = -\frac{1}{\nu_{\text{CH}_3\text{COH}}} \frac{d[\text{CH}_3\text{COH}]}{dt} \\ &= -\frac{1}{RT} \frac{dP_{\text{CH}_3\text{COH}}}{dt} \end{aligned}$$

### 18.3 Leyes de velocidad

Comenzamos nuestra discusión de las leyes de velocidad con unas cuantas definiciones importantes. La velocidad de una reacción depende generalmente de la temperatura, presión y concentraciones de las especies involucradas en la reacción. Además, la velocidad puede depender de la fase o fases en las que ocurre la reacción. Las reacciones homogéneas tienen lugar en una única fase, mientras que las reacciones heterogéneas implican más de una fase. Las reacciones que implican una superficie son ejemplos clásicos de reacciones heterogéneas. Limitaremos nuestra discusión inicial a las reacciones homogéneas, y la reactividad heterogénea se discutirá en el Capítulo 19. Para la mayoría de las reacciones homogéneas, se puede escribir una relación empírica entre las concentraciones de reactantes y la velocidad de una reacción química. Esta relación se conoce como una **ley de velocidad**, y para la reacción mostrada en la Ecuación (18.1) se escribe como

$$R = k[\text{A}]^\alpha[\text{B}]^\beta \dots \quad (18.9)$$

donde  $[\text{A}]$  es la concentración del reactante A,  $[\text{B}]$  es la concentración del reactante B, y así sucesivamente. La constante  $\alpha$  se conoce como **orden de reacción** con respecto a la especie A,  $\beta$  el orden de reacción con respecto a la especie B, y así sucesivamente. El orden de la reacción global es igual a la suma de los órdenes de reacción individuales ( $\alpha + \beta + \dots$ ). Finalmente, la constante  $k$  se refiere como **constante de velocidad** de la reacción. La constante de velocidad es independiente de la concentración, pero depende de la presión y la temperatura, como se discutirá más tarde en la Sección 18.9.

Los órdenes de reacción indican la dependencia de la concentración de la velocidad de reacción. El orden de reacción puede ser entero, cero, o fraccionario. *No se ha destacado que los órdenes de reacción no tienen relación con los coeficientes estequiométricos y están determinados por el experimento.* Por ejemplo, reconsideremos la reacción del dióxido de nitrógeno con el oxígeno molecular [Ecuación (18.6)]:

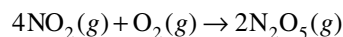


TABLA 18.1

Relación entre la ley de velocidad, orden y la constante de velocidad,  $k^*$ 

Ley de velocidad	Orden	Unidades de $k$
Velocidad = $k$	Cero	$M s^{-1}$
Velocidad = $k[A]$	Primer orden con respecto a A Primer orden global	$s^{-1}$
Velocidad = $k[A]^2$	Segundo orden con respecto a A Segundo orden total	$M^{-1} s^{-1}$
Velocidad = $k[A][B]$	Primer orden con respecto a A Primer orden con respecto a B Segundo orden global	$M^{-1} s^{-1}$
Velocidad = $k[A][B][C]$	Primer orden con respecto a A Primer orden con respecto a B Primer orden con respecto a C Tercer orden global	$M^{-2} s^{-1}$

\*En las unidades de  $k$ , M representa  $\text{mol L}^{-1}$  o moles por litro.

La expresión de la ley de velocidad determinada experimentalmente para esta reacción es

$$R = k[\text{NO}_2]^2[\text{O}_2]$$

Esto es, la reacción es de segundo orden con respecto al  $\text{NO}_2$ , primer orden con respecto al  $\text{O}_2$ , y tercer orden global. Nótese que los órdenes de reacción no son iguales a los coeficientes estequiométricos. *Todas las leyes de velocidad se deben determinar experimentalmente con respecto a cada reactante, y no se gana profundidad considerando la estequiometría de la reacción.*

En la expresión de la ley de velocidad de la Ecuación (18.9), la constante de velocidad sirve como constante de proporcionalidad entre la concentración de las distintas especies y la velocidad de reacción. La inspección de la Ecuación (18.8) demuestra que la velocidad de reacción tendrá *siempre* unidades de concentración tiempo<sup>-1</sup>. Por tanto, las unidades de  $k$  deben cambiar con respecto al orden global de la reacción para asegurar que la velocidad de reacción tenga las unidades correctas. En la Tabla 18.1 se presenta la relación de la expresión de la ley de velocidad, el orden y las unidades de  $k$ .

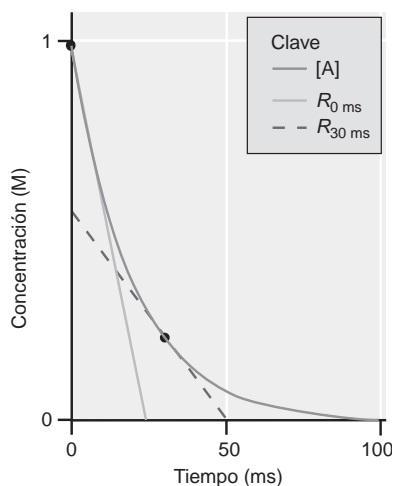


FIGURA 18.2

Medida de la velocidad de reacción. Se presenta la concentración de reactante A en función del tiempo. La velocidad  $R$  es igual a la pendiente de la tangente de esta curva. Esta pendiente depende del tiempo al que se determina la tangente. La tangente determinada a los 30 ms de reacción se representa por la línea de trazos y la tangente a  $t = 0$  mediante la línea gris claro.

## 18.3.1 Medida de las velocidades de reacción

Con las definiciones de velocidad de reacción y la ley de velocidad proporcionadas por las Ecuaciones (18.8) y (18.9), llega a ser importante la cuestión de cómo se mide la velocidad de la reacción. Para ilustrar este punto, consideremos la siguiente reacción:



La velocidad de esta reacción en términos de  $[A]$  viene dada por

$$R = -\frac{d[A]}{dt} \quad (18.11)$$

Además, supongamos que los experimentos demuestran que la reacción es de primer orden en A, primer orden global y  $k = 40 \text{ s}^{-1}$  de forma que

$$R = k[A] = (40 \text{ s}^{-1})[A] \quad (18.12)$$

La Ecuación (18.11) establece que la velocidad de la reacción es igual al negativo de la derivada con respecto al tiempo de  $[A]$ . Imaginemos que llevamos a cabo el experimento en el que  $[A]$  se mide en función del tiempo como se muestra en la Figura 18.2. La derivada de la Ecuación (18.11) es simplemente la pendiente de la tangente de la curva de concentración para un tiempo específico. Por tanto, la velocidad de reacción dependerá del tiempo

al que se determina la velocidad. La Figura 18.2 presenta una medida de la velocidad en dos tiempos,  $t = 0$  ms ( $1 \text{ ms} = 10^{-3} \text{ s}$ ) y  $t = 30$  ms. A  $t = 0$  ms, la velocidad de reacción está dada por el negativo de la pendiente de la línea correspondiente al cambio de  $[A]$  con el tiempo, por la Ecuación (18.11):

$$R_{t=0} = -\frac{d[A]}{dt} = 40 \text{ Ms}^{-1}$$

Sin embargo, cuando se miden a 30 ms la velocidad es

$$R_{t=30\text{ms}} = -\frac{d[A]}{dt} = 12 \text{ Ms}^{-1}$$

Nótese que la velocidad de reacción decrece con el tiempo. Este comportamiento es una consecuencia directa del cambio de  $[A]$  en función del tiempo, como se espera según la ley de velocidad de la Ecuación (18.8). Específicamente, a  $t = 0$ ,

$$R_{t=0} = 40 \text{ s}^{-1}[A]_{t=0} = 40 \text{ s}^{-1} (1 \text{ M}) = 40 \text{ Ms}^{-1}$$

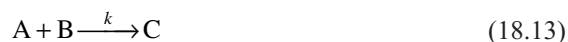
Sin embargo, para  $t = 30$  ms la concentración de A decrece a 0.3 M de forma que la velocidad es

$$R_{t=30\text{ms}} = 40 \text{ s}^{-1}[A]_{t=30\text{ms}} = 40 \text{ s}^{-1}(0.3 \text{ M}) = 12 \text{ Ms}^{-1}$$

Esta diferencia de velocidad pone delante una cuestión importante de la cinética: ¿cómo definimos una velocidad de reacción si la velocidad cambia con el tiempo? Una convención es definir la velocidad antes de que las concentraciones de los reactantes hayan sufrido algún cambio sustancial con respecto a sus valores iniciales. La velocidad de reacción obtenida en tales condiciones se conoce como **velocidad inicial**. La velocidad inicial en el ejemplo previo es la determinada a  $t = 0$ . En lo que resta de nuestra discusión sobre cinética, la velocidad de reacción se toma sinónima a velocidad inicial. Sin embargo, la constante de velocidad es independiente de la concentración; por tanto, si son conocidas la constante de velocidad, concentraciones y dependencia de la velocidad de reacción, la velocidad de reacción se puede determinar en cualquier tiempo.

### 18.3.2 Determinación de los órdenes de reacción

Consideremos la siguiente reacción:



La expresión de la ley de velocidad de esta reacción es

$$R = k[A]^\alpha[B]^\beta \quad (18.14)$$

¿Cómo se puede determinar el orden de reacción con respecto a A y B? Primero, nótese que la medida de la velocidad de una serie de concentraciones de A y B no proporciona por sí misma una medida de  $\alpha$  y  $\beta$  porque tenemos sólo una ecuación [Ecuación (18.14)], pero dos cantidades desconocidas. Por tanto, la determinación del orden de reacción implicará la medida de la velocidad de reacción para varias condiciones de concentración. Esta aproximación supone que se pueden variar las concentraciones de los reactantes, pero en algunas reacciones esto no es posible. En este caso, discutiremos brevemente otra aproximación. Hasta ahora, suponemos que las concentraciones de los reactantes se pueden variar. La cuestión entonces es “¿qué concentraciones se usarán para determinar la velocidad de reacción?” Una respuesta a esta cuestión se conoce como el **método aislado**. En esta aproximación, la reacción se lleva a cabo con todas las especies, pero una de ellas en exceso. En estas condiciones, sólo la concentración de una de las especies variará en una extensión significativa durante la reacción. Por ejemplo, consideremos el ejemplo de la reacción  $A + B$  mostrado en la Ecuación (18.13). Imaginemos llevar a cabo el experimento en el que la concentración inicial de A es 1.00 M y la concentración de B es 0.01 M. La velocidad de la reacción será cero cuando se han usado todos los reactantes B; sin embargo, la concentración de A se ha reducido a 0.99 M, sólo una ligera reducción de la concentración inicial. Este simple ejemplo demuestra que la concentración de las especies presentes en exceso será esencialmente constante en el tiempo. Esta in-

dependencia del tiempo simplifica la expresión de la velocidad de reacción porque la velocidad de reacción dependerá sólo de la concentración de las especies que no están en exceso. En nuestra reacción ejemplo donde A está en exceso, la Ecuación (18.14) simplifica a

$$R = k'[B]^\beta \quad (18.15)$$

En la Ecuación (18.15),  $k'$  es el producto de la constante de velocidad original por  $[A]^\alpha$ , ambas independientes del tiempo. Aislando los resultados de la dependencia de la velocidad de reacción exclusivamente con  $[B]$  se determina el orden de reacción con respecto a B midiendo la velocidad de reacción conforme se varía  $[B]$ . Desde luego, el método de aislamiento se puede aplicar fácilmente para determinar  $\alpha$  llevando a cabo las medidas con exceso de B.

Una segunda estrategia que se emplea para determinar velocidades de reacción se refiere como el **método de las velocidades iniciales**. En esta aproximación, se cambia la concentración de un único reactante mientras que se mantienen constantes todas las demás concentraciones, y se determina la velocidad inicial de la reacción. La variación de la velocidad inicial en función de la concentración se analiza entonces, para determinar el orden de la reacción con respecto al reactante que se varía. Consideremos la reacción descrita en la Ecuación (18.13). Para determinar el orden de la reacción para cada reactante, la velocidad de reacción se mide variando  $[A]$  y la concentración de B se mantiene constante. Entonces se analiza la velocidad de reacción a dos valores diferentes de  $[A]$  para determinar el orden de la reacción con respecto a  $[A]$  como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{R_1}{R_2} &= \frac{k[A]_1^\alpha [B]_0^\beta}{k[A]_2^\alpha [B]_0^\beta} = \left( \frac{[A]_1}{[A]_2} \right)^\alpha \\ \ln \left( \frac{R_1}{R_2} \right) &= \alpha \ln \left( \frac{[A]_1}{[A]_2} \right) \end{aligned} \quad (18.16)$$

Nótese que  $[B]$  y  $k$  son constantes para cada medida; por tanto, se cancelan cuando se evalúa la ratio de las velocidades de reacción medidas. Usando la Ecuación (18.16) se determina fácilmente el orden de la reacción con respecto a A. Se puede llevar a cabo un experimento similar para determinar  $\beta$  donde  $[A]$  se mantiene constante y se mide la dependencia de la velocidad de reacción con  $[B]$ .

#### PROBLEMA EJEMPLO 18.2

Usando los siguientes datos para la reacción ilustrada en la Ecuación (18.13), determine el orden de la reacción con respecto a A y B, y la constante de velocidad de la reacción:

[A] (M)	[B] (M)	Velocidad inicial (M s <sup>-1</sup> )
$2.30 \times 10^{-4}$	$3.10 \times 10^{-5}$	$5.25 \times 10^{-4}$
$4.60 \times 10^{-4}$	$6.20 \times 10^{-5}$	$4.20 \times 10^{-3}$
$9.20 \times 10^{-4}$	$6.20 \times 10^{-5}$	$1.70 \times 10^{-2}$

#### Solución

Usando las dos últimas entradas de la tabla, el orden de la reacción con respecto a A es

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{R_1}{R_2} \right) &= \alpha \ln \left( \frac{[A]_1}{[A]_2} \right) \\ \ln \left( \frac{4.20 \times 10^{-3}}{1.70 \times 10^{-2}} \right) &= \alpha \ln \left( \frac{4.60 \times 10^{-4}}{9.20 \times 10^{-4}} \right) \\ -1.398 &= \alpha(-0.693) \\ 2 &= \alpha \end{aligned}$$

Usando este resultado y las dos primeras entradas de la tabla, el orden de la reacción con respecto a B está dada por

$$\frac{R_1}{R_2} = \frac{k[A]_1^2[B]_1^\beta}{k[A]_2^2[B]_2^\beta} = \frac{[A]_1^2[B]_1^\beta}{[A]_2^2[B]_2^\beta}$$

$$\left(\frac{5.25 \times 10^{-4}}{4.20 \times 10^{-3}}\right) = \left(\frac{2.30 \times 10^{-4}}{4.60 \times 10^{-4}}\right)^2 \left(\frac{3.10 \times 10^{-5}}{6.20 \times 10^{-5}}\right)^\beta$$

$$0.500 = (0.500)^\beta$$

$$1 = \beta$$

Por tanto, la reacción es de segundo orden en A primer orden en B y tercer orden global. Usando cualquier fila de la tabla, la constante de velocidad se determina fácilmente:

$$R = k[A]^2[B]$$

$$5.2 \times 10^{-4} \text{ Ms}^{-1} = k(2.3 \times 10^{-4} \text{ M})^2(3.1 \times 10^{-5} \text{ M})$$

$$3.17 \times 10^8 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} = k$$

Habiendo determinado  $k$ , la ley de velocidad global es

$$R = (3.17 \times 10^8 \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1})[A]^2[B]$$

La cuestión remanente a formular es ¿cómo se determina experimentalmente la velocidad de una reacción química? Las técnicas de medida se incluyen usualmente en una de las dos categorías: química y física. Como su nombre indica, los **métodos químicos** en los estudios cinéticos descansan en los procesos químicos para determinar el progreso de una reacción con respecto al tiempo. En estos métodos, se inicia una reacción química, y se toman muestras de la reacción y se manipulan de forma que finalice la reacción de la muestra. La terminación de la reacción se completa enfriando rápidamente la muestra o añadiendo una especie química que agota uno de los reactantes. Después de detener la reacción, se analiza el contenido de la muestra. Llevando a cabo este análisis en una serie de muestras sacadas del recipiente de reacción original, en función del tiempo desde que se inició la reacción, se puede determinar la cinética de la reacción. Los métodos químicos son generalmente incómodos de usar y están limitados a reacciones que tienen lugar en escalas de tiempo lentas.

La mayoría de los experimentos cinéticos modernos implican **métodos físicos**. En estos métodos, se controla una propiedad física del sistema conforme transcurre la reacción. En algunas reacciones, la presión o el volumen del sistema proporcionan una propiedad física conveniente para controlar el progreso de la reacción. Por ejemplo, consideremos la descomposición térmica de  $\text{PCl}_5$ :



Conforme la reacción procede, por cada molécula de  $\text{PCl}_5$  gaseoso que decae, se forman dos moléculas gaseosas de producto. Por tanto, la presión total del sistema se incrementará conforme proceda la reacción. La medida de esta presión que crece en función del tiempo proporciona información sobre la cinética de la reacción.

Los métodos físicos más complejos implican técnicas que son capaces de controlar la concentración de una especie individual en función del tiempo. Muchas de las técnicas espectroscópicas descritas en este texto son extremadamente útiles para tales medidas. Por ejemplo, se pueden llevar a cabo medidas de absorción electrónica en las que se controla la concentración de una especie usando la absorción electrónica de una molécula y la ley de Beer-Lambert. Se pueden emplear las medidas espectroscópicas usando la absorción infrarroja y la dispersión Raman para controlar las transiciones vibracionales de los reactantes o productos proporcionando información sobre su consumo o producción. Finalmente, la espectroscopía de RMN es una técnica útil para seguir la cinética de reacción de sistemas complejos.

El reto en cinética química es llevar a cabo medidas con suficiente resolución temporal para controlar la química de interés. Si la reacción es lenta (segundos o mayor) entonces se pueden usar los métodos químicos descritos para controlar la cinética. Sin embargo, muchas reacciones químicas ocurren en escalas de tiempo tan cortas como picosegundo ( $10^{-12}$  s) y femtosegundo ( $10^{-15}$  s). Las reacciones que ocurren en esas escalas de tiempo tan cortos se estudian más fácilmente usando métodos físicos.

Para reacciones que ocurren en escalas de tiempo del orden de 1 ms ( $10^{-3}$  s), las **técnicas de flujo detenido** proporcionan un método conveniente para medir reacciones en fase disolución. Estas técnicas son excepcionalmente populares en los estudios de biomoléculas. En la Figura 18.3 se ilustra un experimento de flujo detenido. Dos reactantes (A y B) se mantienen en reservorios conectados por una jeringa de bombeo. La reacción se inicia quitando la presión de las jeringas y los reactantes se mezclan en la unión, como se indica en la figura. La reacción se controla observando el cambio en la absorbancia de la mezcla de reacción en función del tiempo. Las resoluciones temporales de las técnicas de flujo detenido están limitadas generalmente por el tiempo que invierten los reactantes en mezclarse.

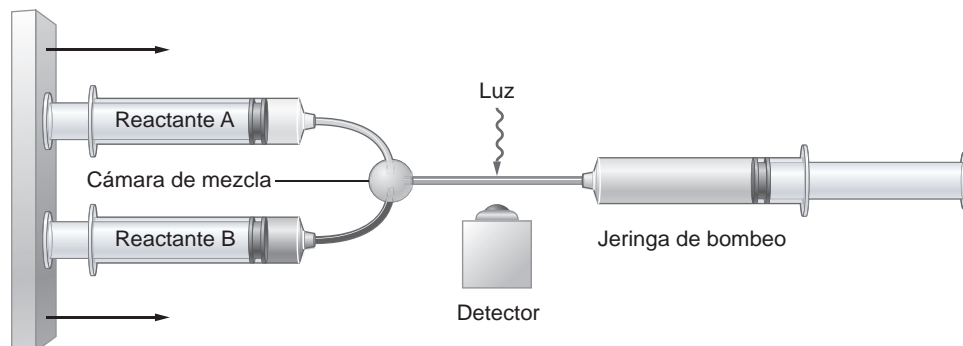
Las reacciones que pueden iniciarse por la acción de la luz se estudian usando las **técnicas de fotólisis de flash**. En la fotólisis de flash, la muestra se expone a un pulso temporal de luz que inicia la reacción. Hay disponibles pulsos de luz cortos del orden de 10 femtosegundos ( $10 \text{ fs} = 10^{-14}$  s) en la región visible del espectro electromagnético, de forma que se pueden estudiar las dinámicas de reacción en esta extremadamente corta o ultracorta escala de tiempo. Como referencia, un modo vibracional de  $3000 \text{ cm}^{-1}$  tiene un periodo de aproximadamente 10 fs. Por tanto, las reacciones se pueden iniciar en la misma escala de tiempo que los movimientos de vibración molecular, y esta capacidad ha abierto muchos campos excitantes de la cinética química. Esta capacidad se ha usado para determinar las cinéticas de reacción ultrarrápidas asociadas a la visión, fotosíntesis, procesos atmosféricos y dinámica de transporte de carga en semiconductores. En la Sección “Para lecturas adicionales” al final de este capítulo se incluyen referencias recientes de algunos de estos trabajos. Se pueden usar pulsos ópticos cortos para llevar a cabo las medidas espectroscópicas vibracionales (absorción infrarroja o Raman) en la escala de tiempo de 100 fs. Finalmente, se pueden usar las técnicas de RMN, así como la espectroscopía de absorción óptica y vibracional, para estudiar las reacciones que tienen lugar en la escala de tiempo de microsegundo ( $10^{-6}$  s) y mayor.

Otra aproximación para estudiar la cinética química es la de los **métodos de perturbación-relajación**. En esta aproximación, un sistema químico inicialmente en equilibrio se perturba de forma que el sistema deja de estar en equilibrio. Siguiendo la relajación del sistema hacia el equilibrio, se puede determinar la constante de velocidad de la reacción. Cualquier variable del sistema que afecta la posición de equilibrio tal como la presión, pH o temperatura se puedan usar en un experimento de perturbación-relajación. La perturbación de la temperatura o experimentos de salto de  $T$  son los tipos de experimentos de perturbación más comunes y se describen en detalle posteriormente en este capítulo.

En resumen, la técnica de medida elegida para la determinación de la velocidad de reacción dependerá de la especificidad de la reacción, así como de la escala de tiempo en la que ocurre la reacción. En cada evento, la determinación de las velocidades de reacción es un ejercicio experimental y debe completarse mediante cuidadosas medidas que implican experimentos bien diseñados.

FIGURA 18.3

Esquema de un experimento de flujo detenido. Dos reactantes se introducen rápidamente en la cámara de mezcla mediante jeringas. Después de la mezcla, se controla la cinética de la reacción observando el cambio de la concentración de la mezcla frente al tiempo, en este ejemplo midiendo la absorción de la luz en función del tiempo transcurrido tras la mezcla.



## 18.4 Mecanismos de reacción

Como ya se discutió en la sección previa, el orden de una reacción con respecto a un reactante dado no está determinado por la estequiometría de la reacción. La razón de la no equivalencia del coeficiente estequiométrico y el orden de reacción es que la reacción química ajustada no proporciona información con respecto al mecanismo de la reacción química. Un **mecanismo de reacción** se define como la colección de procesos cinéticos individuales o pasos elementales implicados en la transformación de reactantes en productos. La expresión de la ley de velocidad de una reacción química, incluyendo el orden de la reacción, es enteramente dependiente del mecanismo de reacción. En contraste, la energía de Gibbs de una reacción es dependiente de la concentración de equilibrio de reactantes y productos. Al igual que el estudio de concentraciones en función de las condiciones de reacción proporciona información sobre la termodinámica de la reacción, el estudio de las velocidades de reacción en función de las condiciones de reacción proporciona información sobre el mecanismo de reacción.

Todos los mecanismos de reacción constan de una serie de **etapas elementales de reacción**, o procesos químicos que ocurren en un simple paso. La **molecularidad** de una etapa de reacción es la cantidad estequiométrica de reactantes implicados en un paso de reacción. Por ejemplo, las reacciones unimoleculares implican una especie reactante única. Un ejemplo de etapa de reacción unimolecular es la descomposición de una molécula diatómica en sus fragmentos atómicos:



Pese a que la Ecuación (18.17) se refiere como una reacción unimolecular, los cambios de entalpía que acompañan la reacción, generalmente, implican la transferencia de este calor a través de colisiones con otras moléculas vecinas. El papel de las colisiones en el intercambio de energía con las moléculas que la rodean figura de forma prominente en la discusión de las reacciones de disociación unimolecular en el siguiente capítulo (Sección 19.3), pero en esta discusión suprimimos estos procesos de intercambio de energía. Las etapas de una reacción bimolecular implican la interacción de dos reactantes. Por ejemplo, la reacción del óxido nítrico con ozono es una reacción bimolecular:



La importancia de las etapas de reacción elementales es que la correspondiente expresión de la ley de velocidad de la reacción se puede escribir en función de la molecularidad de la reacción. Para la reacción unimolecular, la expresión de la ley de velocidad es la de una reacción de primer orden. Para la descomposición unimolecular del  $\text{I}_2$  presentada en la Ecuación (18.17), la expresión de la ley de velocidad de esta etapa elemental es

$$R = -\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_d[\text{I}_2] \quad (18.19)$$

Del mismo modo, la expresión de la ley de velocidad de la reacción bimolecular del NO y  $\text{O}_3$  es

$$R = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = k_r[\text{NO}][\text{O}_3] \quad (18.20)$$

La comparación de las expresiones de la ley de velocidad con sus correspondientes reacciones demuestra que el orden de la reacción es igual al coeficiente estequiométrico. Para las reacciones elementales, el orden de la reacción se puede inferir de la molecularidad de la reacción. Téngase en mente que *la equivalencia del orden y la molecularidad sólo es cierta para las etapas de reacción elementales*.

Un problema común en cinética es identificar qué variedad de los mecanismos de reacción propuestos es el mecanismo “correcto”. El diseño de los experimentos cinéticos para diferenciar entre los mecanismos propuestos es muy retador. Debido a la complejidad de muchas reacciones, es difícil, a menudo, diferenciar experimentalmente entre varios mecanismos potenciales. Una regla general de la cinética es que pese a que es posible que funcione un mecanismo propuesto, nunca es posible probar inequívocamente que un mecanismo dado



es correcto. El siguiente ejemplo ilustra los orígenes de esta regla. Consideremos la siguiente reacción:



Como se ha escrito, la reacción es una simple transformación de primer orden del reactante A en el producto P y puede ocurrir a través de una etapa elemental única. Sin embargo, podría ocurrir la reacción a través de dos etapas elementales como las siguientes:



En este mecanismo, el decaimiento del reactante A origina la formación de una especie intermedia, I, que sufre el subsecuente decaimiento para producir el producto de reacción, P. Una forma de validar este mecanismo es observar la formación de las especies intermedias. Sin embargo, si la velocidad de la segunda etapa de la reacción es rápida comparada con la velocidad de la primera etapa, la concentración [I] es muy pequeña, de forma que la detección del intermedio puede ser difícil. Como veremos más tarde, en este límite la cinética de formación de producto será consistente con el mecanismo de la etapa elemental única, y la verificación del mecanismo de dos etapas no es posible. Se supone usualmente que el mecanismo más simple consistente con la dependencia del orden determinada experimentalmente es correcta hasta que se pruebe otra cosa. En este ejemplo, un mecanismo simple de una etapa única se consideraría “correcto” hasta que una química más inteligente descubra una serie de condiciones de reacción que demuestren que la reacción debe ocurrir por un mecanismo secuencial.

Para que un mecanismo de reacción sea válido, el orden de la reacción predicho por el mecanismo debe estar de acuerdo con la ley de velocidad determinada experimentalmente. Al evaluar un mecanismo de reacción, se debe expresar el mecanismo en términos de las etapas de reacción elementales. Lo que resta de este capítulo implica una investigación de varios procesos de reacción elementales y deducciones de las expresiones de la ley de velocidad para estas reacciones. Las técnicas desarrolladas en este capítulo se pueden emplear fácilmente en la evaluación de problemas cinéticos complejos.

## 18.5 Expresiones de la ley de velocidad integrada

Los métodos para determinar la ley de velocidad de la sección previa suponen que se tiene un control sustancial de la reacción. Específicamente, la aplicación del método de las velocidades iniciales requiere que se controlen las concentraciones de reactantes y se mezclen en la proporción deseada. Además, este método requiere que la velocidad de reacción se mida inmediatamente después del inicio de la reacción. Por desgracia, muchas reacciones no se pueden estudiar por esta técnica debido a la inestabilidad de los reactantes implicados o a la escala de tiempo de la reacción de interés. En ese caso se deben emplear otras aproximaciones.

Una aproximación es suponer que la reacción ocurre con una dependencia de orden dada y entonces determinar cómo varían las concentraciones de reactantes y productos en función del tiempo. Las predicciones del modelo se comparan con el experimento para determinar si el modelo proporciona una descripción apropiada de la cinética de la reacción. Las **expresiones de la ley de velocidad integrada** proporcionan la evolución temporal predicha de las concentraciones de los reactantes y los productos de las reacciones para las que hemos supuesto un orden de dependencia. En esta sección deducimos estas expresiones. Para muchas reacciones elementales, se pueden deducir las expresiones de la ley de velocidades integrada y algunos de estos casos se consideran en esta sección. Sin embargo, las reacciones más complejas pueden ser difíciles de aproximar usando esta técnica y se debe recurrir a métodos numéricos para evaluar el comportamiento cinético asociado a un mecanismo de reacción dado.

### 18.5.1 Reacciones de primer orden

Consideremos la etapa de reacción elemental siguiente, donde el reactante A decae, resultando la formación del producto P:



Si la reacción es de primer orden en  $[A]$ , la expresión de la ley de velocidad es

$$R = k[A] \quad (18.24)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción. La velocidad de reacción también se puede escribir en términos de la derivada con respecto al tiempo de  $[A]$ :

$$R = -\frac{d[A]}{dt} \quad (18.25)$$

Como las velocidades de reacción dadas por las Ecuaciones (18.24) y (18.25) son las mismas, podemos escribir

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (18.26)$$

La Ecuación (18.26) se conoce como una expresión de velocidad diferencial. Relaciona la derivada con respecto al tiempo de  $A$  con la constante de velocidad y la dependencia de la concentración de la reacción. También es una ecuación diferencial estándar que se puede integrar como sigue:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = \int_0^t -k dt$$

$$\ln\left(\frac{[A]}{[A]_0}\right) = -kt$$

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad (18.27a)$$

Los límites de integración empleados para obtener la Ecuación (18.27a) corresponden a la concentración inicial de reactante cuando la reacción se inicia ( $[A] = [A]_0$  a  $t = 0$ ) y la concentración de reactante a un tiempo dado tras comenzar la reacción. Si sólo está presente el reactante en  $t = 0$ , la suma de las concentraciones de reactante y producto en cualquier tiempo es igual a  $[A]_0$ . Usando esta idea, la concentración de producto en el tiempo para esta **reacción de primer orden** es

$$[P] + [A] = [A]_0$$

$$[P] = [A]_0 - [A]$$

$$[P] = [A]_0 (1 - e^{-kt}) \quad (18.27b)$$

La Ecuación (18.27a) demuestra que para una reacción de primer orden, la concentración de  $A$  sufre un decaimiento exponencial con el tiempo. Una versión gráfica de la Ecuación (18.27a) para comparación con el experimento se obtiene tomando el logaritmo natural de la ecuación:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt \quad (18.28)$$

La Ecuación (18.28) predice que para una reacción de primer orden, una representación del logaritmo natural de la concentración de reactante frente al tiempo será una línea recta de pendiente  $-k$  e intercepta al eje log natural en la concentración inicial. La Figura 18.4 proporciona una comparación de las dependencias de la concentración predichas por las Ecuaciones (18.27) y la Ecuación (18.28) para las reacciones de primer orden. Es importante notar que la comparación de los datos experimentales con la expresión de la ley de velocidad integrada requiere que la variación de la concentración con el tiempo se conozca con precisión en un amplio rango de tiempos de reacción, para determinar si la reacción sigue una cierta dependencia del orden.

### 18.5.2 Vida media y reacciones de primer orden

El tiempo que tarda la concentración de reactante para disminuir a la mitad de su valor inicial se llama **vida media** de la reacción y se denota por  $t_{1/2}$ . Para una reacción de primer orden, la sustitución de la definición de  $t_{1/2}$  en la Ecuación (18.28) produce lo siguiente:

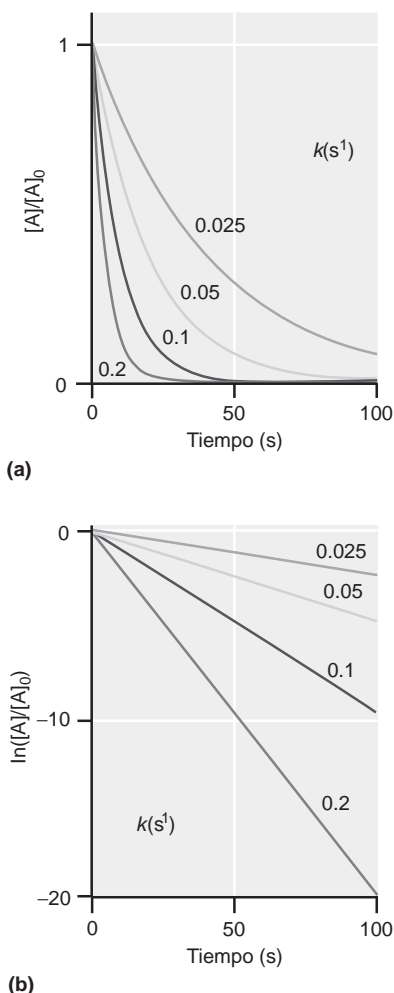


FIGURA 18.4

La concentración de reactante en función del tiempo para una reacción química de primer orden dada por la Ecuación (18.27). (a) Representación de  $[A]$  en función del tiempo para varias constantes de velocidad  $k$ . La constante de velocidad de una curva dada se da en la figura. (b) El log natural de la concentración de reactante en función del tiempo para una reacción química dada en la Ecuación (18.28).

$$-kt_{1/2} = \ln\left(\frac{[A]_0/2}{[A]_0}\right) = -\ln 2$$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (18.29)$$

Nótese que la vida media de una reacción de primer orden es independiente de la concentración inicial, y sólo influye en  $t_{1/2}$  la constante de velocidad de la reacción.

### PROBLEMA EJEMPLO 18.3

La descomposición de  $N_2O_5$  es un proceso importante en la química troposférica. La vida media de la descomposición de primer orden de este compuesto es  $2.05 \times 10^4$  s. ¿Cuánto tiempo transcurrirá para que una muestra de  $N_2O_5$  decaiga al 60% de su valor inicial?

#### Solución

Usando la Ecuación (18.29), usando la vida media la constante de velocidad de la reacción de decaimiento se determina como sigue:

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{2.05 \times 10^4 \text{ s}} = 3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

El tiempo al que la muestra decae al 60% de su valor inicial está entonces determinado usando la Ecuación (18.27a):

$$[N_2O_5] = 0.6[N_2O_5]_0 = [N_2O_5]_0 e^{-(3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})t}$$

$$0.6 = e^{-(3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1})t}$$

$$\frac{-\ln(0.6)}{3.38 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}} = t = 1.51 \times 10^4 \text{ s}$$

El decaimiento radiactivo de los isótopos nucleares inestables es un ejemplo importante de proceso de primer orden. La velocidad de decaimiento se establece usualmente como la vida media. El Problema Ejemplo 18.4 demuestra el uso del decaimiento radiactivo para determinar la edad de un material que contiene carbono.

### PROBLEMA EJEMPLO 18.4

El carbono 14 es un núcleo radiactivo con una vida media de 5760. La materia viva intercambia carbono con su medio (por ejemplo, a través del  $CO_2$ ) de forma que se mantiene un nivel constante de  $^{14}C$ , correspondiente a 15.3 eventos de decaimiento por minuto (cuentas de un detector). Una vez que la materia viva ha muerto, el carbono contenido en la materia no se intercambia con el medio y la cantidad de  $^{14}C$  que permanece en el material muerto decrece con el tiempo debido al decaimiento radiactivo. Consideremos una pieza de madera fosilizada que muestra 2.4 eventos de decaimiento de  $^{14}C$  por minuto. ¿Cuán vieja es la madera?

#### Solución

La ratio de eventos de decaimiento da lugar a que la cantidad de  $^{14}C$  presente actualmente frente a la cantidad presente cuando el árbol murió:

$$\frac{[^{14}C]}{[^{14}C]_0} = \frac{2.40 \text{ min}^{-1}}{15.3 \text{ min}^{-1}} = 0.157$$

La relación de la constante de velocidad del decaimiento isotópico y la vida media es

$$k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{5760 \text{ años}} = \frac{\ln 2}{1.82 \times 10^{11} \text{ s}} = 3.81 \times 10^{-12} \text{ s}^{-1}$$

Con la constante de velocidad y la ratio de concentraciones de isótopo, la edad de la madera fosilizada se determina fácilmente:

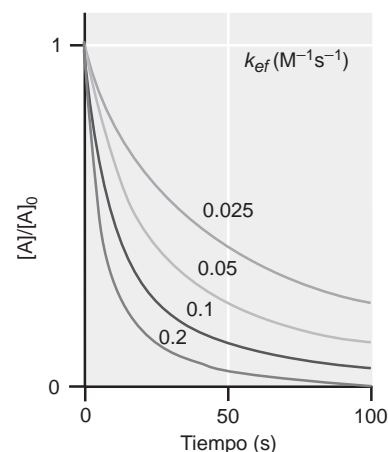
$$\frac{[^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}]_0} = e^{-kt}$$

$$\ln\left(\frac{[^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}]_0}\right) = -kt$$

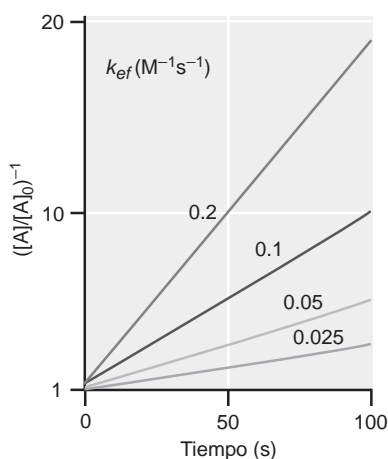
$$-\frac{1}{k} \ln\left(\frac{[^{14}\text{C}]}{[^{14}\text{C}]_0}\right) = -\frac{1}{3.81 \times 10^{-12} \text{ s}} \ln(0.157) = t$$

$$4.86 \times 10^{11} \text{ s} = t$$

Este tiempo corresponde a una edad aproximadamente de 15400 años.



(a)



(b)

FIGURA 18.5

La concentración de reactante en función del tiempo para una reacción química de segundo orden del tipo I. (a) Gráfica de  $[A]$  en función del tiempo para varias constantes de velocidad. En la figura se da la constante de velocidad de cada curva. (b) Inversa de la concentración de reactante en función del tiempo dada por la Ecuación (18.34).

### 18.5.3 Reacción de segundo orden (Tipo I)

Consideremos la siguiente reacción, que es de segundo orden con respecto al reactante A:



Las **reacciones de segundo orden** que implican una única especie de reactante se refieren como **tipo I**. Otra reacción que es de segundo orden global implica a dos reactantes, A y B, con una ley de velocidad que es de primer orden con respecto a cada reactante. Tales reacciones se refieren como **reacciones de segundo orden de tipo II**. Nos centramos en primer lugar en el caso de tipo I. Para esta reacción, la correspondiente expresión de la ley de velocidad es

$$R = k[A]^2 \quad (18.31)$$

La velocidad expresada como derivada de la concentración de reactante es

$$R = -\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} \quad (18.32)$$

Las velocidades de las dos expresiones precedentes son equivalentes, de forma que

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k[A]^2 \quad (18.33)$$

Generalmente, la cantidad  $2k$  se escribe como una constante de velocidad efectiva, denotada como  $k_{ef}$ . Con esta sustitución, la integración de la Ecuación (18.33) da lugar a

$$-\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = \int_0^t k_{ef} dt$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k_{ef} t$$

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + k_{ef} t \quad (18.34)$$

La Ecuación (18.34) muestra que para una reacción de segundo orden, una representación de la inversa de la concentración del reactante frente al tiempo produce una línea recta que tiene de pendiente  $k_{ef}$  e y la intercepción de  $1/[A]_0$ . La Figura 18.5 presenta una comparación entre  $[A]$  frente al tiempo para una reacción de segundo orden y  $1/[A]$  frente al tiempo. El comportamiento lineal predicho por la Ecuación (18.34) es evidente.

### 18.5.4 Vida media y reacciones de segundo orden (Tipo I)

Recordemos que la definición de vida media es cuando la concentración de un reactante es la mitad de su valor inicial. Con esta definición, la vida media de una reacción de segundo orden del tipo I es

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_{ef} [A]_0} \quad (18.35)$$

En contraste con las reacciones de primer orden, la vida media de una reacción de segundo orden es dependiente de la concentración inicial de reactante, y al aumentar la concentración inicial resulta una disminución de  $t_{1/2}$ . Este comportamiento es consistente con una reacción de primer orden que ocurre a través de un proceso unimolecular, mientras que la reacción de segundo orden implica un proceso bimolecular en el que se anticipa la dependencia con la concentración de la velocidad de reacción.

### 18.5.5 Reacción de segundo orden (Tipo II)

La reacción de segundo orden del tipo II implica a dos reactantes diferentes, A y B, como sigue:



Suponiendo que la reacción es de primer orden en A y B, la velocidad de reacción es

$$R = k[A][B] \quad (18.37)$$

Además, la velocidad con respecto al tiempo deducida de la concentración de reactante es

$$R = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} \quad (18.38)$$

Nótese que la velocidad de pérdida de los reactantes es igual, de forma que

$$\begin{aligned} [A]_0 - [A] &= [B]_0 - [B] \\ [B]_0 - [A]_0 + [A] &= [B] \\ \Delta + [A] &= [B] \end{aligned} \quad (18.39)$$

La Ecuación (18.39) proporciona una definición de [B] en términos de [A] y la diferencia de concentraciones iniciales,  $[B]_0 - [A]_0$ , denotada por  $\Delta$ . Con esta definición, la expresión de la ley de velocidad integrada se puede resolver como sigue: primero, igualem las Ecuaciones (18.37) y (18.38), obteniendo la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k[A][B] = -k[A](\Delta + [A]) \\ \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A](\Delta + [A])} &= -\int_0^t k dt \end{aligned} \quad (18.40)$$

A continuación, la solución a la integral que involucra a [A] está dada por

$$\int \frac{dx}{x(c+x)} = -\frac{1}{c} \ln \left( \frac{c+x}{x} \right)$$

Usando esta solución para la integral, la expresión de la ley de velocidad integrada es

$$\begin{aligned} -\frac{1}{\Delta} \ln \left( \frac{\Delta + [A]}{[A]} \right) \Bigg|_{[A]_0}^{[A]} &= -kt \\ \frac{1}{\Delta} \left[ \ln \left( \frac{\Delta + [A]}{[A]} \right) - \ln \left( \frac{\Delta + [A]_0}{[A]_0} \right) \right] &= kt \\ \frac{1}{\Delta} \left[ \ln \left( \frac{[B]}{[A]} \right) - \ln \left( \frac{[B]_0}{[A]_0} \right) \right] &= kt \\ \frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left( \frac{[B]/[B]_0}{[A]/[A]_0} \right) &= kt \end{aligned} \quad (18.41)$$

La Ecuación (18.41) no es aplicable en el caso de que las concentraciones iniciales sean equivalentes, esto es, cuando  $[B]_0 = [A]_0$ . Para este caso específico, las concentraciones de  $[A]$  y  $[B]$  se reducen a la expresión de una reacción de segundo orden del tipo I con  $k_{ef} = k$ . La evolución en el tiempo de las concentraciones de reactivos depende de la cantidad de cada reactante presente. Finalmente, el concepto de vida media no se aplica a las reacciones de segundo orden del tipo II. Salvo que los reactivos se mezclen en proporciones estequiométricas (1:1 para el caso discutido en esta sección), las concentraciones de ambas especies no serán 1/2 de sus concentraciones iniciales al mismo tiempo.

## SUPLEMENTO

## 18.6 Aproximaciones numéricas

Para las reacciones simples señaladas en la sección precedente, se puede determinar fácilmente una expresión de la ley de velocidad integrada. Sin embargo, hay una amplia variedad de problemas cinéticos para los que no se puede obtener una expresión de la ley de velocidad integrada. ¿Cómo se puede comparar un modelo cinético con el experimento en ausencia de una ley de velocidad integrada? En tales casos, los métodos numéricos proporcionan otra aproximación mediante la cual determinar la evolución en el tiempo de las concentraciones predichas por un modelo cinético. Para ilustrar esta aproximación, consideremos la siguiente reacción de primer orden:



La expresión de velocidad diferencial de esta reacción es

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (18.43)$$

La derivada con respecto al tiempo corresponde al cambio de  $[A]$  para una duración que es infinitesimalmente pequeña. Usando esta idea, podemos establecer que para una duración finita,  $\Delta t$ , el cambio de  $[A]$  está dado por

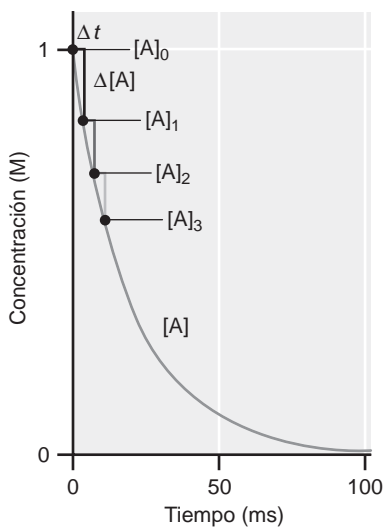
$$\begin{aligned} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} &= -k[A] \\ \Delta[A] &= -\Delta t(k[A]) \end{aligned} \quad (18.44)$$

En la Ecuación (18.44),  $[A]$  es la concentración de  $[A]$  a un tiempo específico. Por tanto, podemos usar esta ecuación para determinar el cambio de la concentración de A,  $\Delta[A]$ , en el periodo de tiempo  $\Delta t$  y entonces usar este cambio de concentración para determinar la concentración al final del periodo de tiempo. Esta nueva concentración se puede usar para determinar el cambio subsecuente de  $[A]$  en el siguiente periodo de tiempo, y este proceso se continúa hasta que la reacción se completa. Matemáticamente,

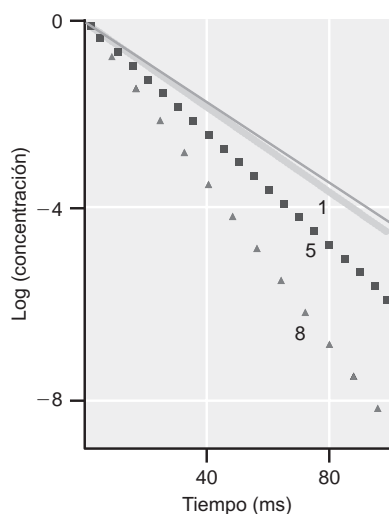
$$\begin{aligned} [A]_{t+\Delta t} &= [A]_t + \Delta[A] \\ &= [A]_t + \Delta t(-k[A]_t) \\ &= [A]_t - k\Delta t[A]_t \end{aligned} \quad (18.45)$$

En la Ecuación (18.45),  $[A]_t$  es la concentración al comienzo del intervalo de tiempo, y  $[A]_{t+\Delta t}$  es la concentración al final del intervalo de tiempo. Este proceso se ilustra en la Figura 18.6. En la figura, la concentración inicial se usa para determinar  $\Delta[A]$  en el intervalo de tiempo  $\Delta t$ . La concentración en este siguiente punto de tiempo,  $[A]_1$ , se usa para determinar  $\Delta[A]$  en el siguiente intervalo de tiempo, resultando la concentración  $[A]_2$ . Se continúa este proceso hasta que se evalúa el perfil completo de concentración.

El ejemplo específico discutido aquí es representativo de la aproximación general a la integración numérica de ecuaciones diferenciales, conocido como **método de Euler**. La aplicación del método de Euler requiere algún conocimiento de la escala de tiempo de interés, y entonces se selecciona un intervalo de tiempo,  $\Delta t$ , que sea suficientemente pequeño para



**FIGURA 18.6**  
Representación esquemática de la evaluación numérica de una ley de velocidad.



**FIGURA 18.7**  
Comparación del método de aproximación numérico con la expresión de la ley de velocidad integrada para una reacción de primer orden. La constante de velocidad es  $0.1 \text{ m s}^{-1}$ . La evolución en el tiempo de la concentración de reactante, determinada por la expresión de la ley de velocidad integrada (18.27), se muestra en la línea continua gris oscuro. Se da la comparación de tres aproximaciones numéricas, y se indica el tamaño del paso de tiempo (en ms) empleado en cada aproximación. Nótese la mejora de la aproximación numérica conforme se disminuye el paso del tiempo.

capturar la evolución de la concentración. La Figura 18.7 presenta una comparación de la concentración de reactante determinada usando la expresión de la ley de velocidad integrada para una reacción de primer orden, con la determinada numéricamente para tres elecciones de  $\Delta t$ . La figura ilustra que la precisión de este método es altamente dependiente de una elección apropiada de  $\Delta t$ . En la práctica, la convergencia del modelo numérico se demuestra reduciendo  $\Delta t$  y observando que no cambia la evolución predicha de las concentraciones.

El método numérico se puede aplicar a cualquier proceso cinético para el que se pueden prescribir expresiones de velocidad diferencial. El método de Euler proporciona la forma más directa de predecir cómo varían las concentraciones de reactante y producto para un esquema cinético específico. Sin embargo, este método es “fuerza bruta” porque se debe elegir un paso de tiempo suficientemente pequeño para capturar con precisión la pendiente de la concentración y los pasos de tiempo pueden ser muy pequeños, requiriendo un gran número de iteraciones en orden a reproducir el curso completo de la reacción en el tiempo. El método de Euler se puede usar computacionalmente. Existen aproximaciones más elegantes, tales como el método de Runge-Kutta, que permiten llevar a cabo evaluaciones numéricas para pasos de tiempo grandes y se anima a los lectores interesados en investigar estas aproximaciones.

## 18.7 Reacciones de primer orden secuenciales

Muchas reacciones químicas ocurren en una serie de etapas en que reactantes se transforman en productos a través de múltiples etapas de reacción elementales secuenciales. Por ejemplo, consideremos el siguiente esquema de **reacción secuencial**:



En este esquema, el reactante A decae para formar el **intermedio** I, y este intermedio sufre un decaimiento subsecuente resultando la formación del producto P. La especie I se conoce como un intermedio. El esquema de reacción secuencial ilustrado en la Ecuación (18.46) implica una serie de reacciones de primer orden elementales. Reconociendo esto, las expresiones de velocidad diferencial para cada especie se pueden escribir como sigue:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \quad (18.47)$$

$$\frac{d[I]}{dt} = k_A[A] - k_I[I] \quad (18.48)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_I[I] \quad (18.49)$$

Estas expresiones vienen naturalmente de las etapas de reacción elemental en las que participa una especie dada. Por ejemplo, el decaimiento de A ocurre en el primer paso de la reacción. El decaimiento es un proceso estándar de primer orden, consistente con la expresión de velocidad diferencial de la Ecuación (18.47). La formación del producto P también es un proceso de primer orden por la Ecuación (18.49). La expresión de la Ecuación (18.48) para el intermedio I refleja el hecho de que I está implicado en ambas etapas de reacción elemental, el decaimiento de A ( $k_A[A]$ ), y la formación de P ( $-k_I[I]$ ). En correspondencia, la expresión de velocidad diferencial de [I] es la suma de las velocidades asociadas a esas dos etapas de reacción. Para determinar las concentraciones de cada especie en función del tiempo, comenzamos con la Ecuación (18.47), que se puede integrar fácilmente dando una serie de concentraciones iniciales. Supongamos que a  $t = 0$  sólo está presente el reactante A, de forma que

$$[A]_0 \neq 0 \quad [I]_0 = 0 \quad [P]_0 = 0 \quad (18.50)$$

Con estas condiciones iniciales, la expresión de [A] es exactamente la deducida previamente:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A t} \quad (18.51)$$

La expresión de  $[A]$  dada por la Ecuación (18.51) se puede sustituir en la expresión de velocidad diferencial de I, resultando

$$\begin{aligned}\frac{d[I]}{dt} &= k_A[A] - k_I[I] \\ &= k_A[A]_0 e^{-k_A t} - k_I[I]\end{aligned}\quad (18.52)$$

La Ecuación (18.52) es una ecuación diferencial que cuando se resuelve da lugar a la siguiente expresión para  $[I]$ :

$$[I] = \frac{k_A}{k_I - k_A} (e^{-k_A t} - e^{-k_I t}) [A]_0 \quad (18.53)$$

Finalmente, la expresión de  $[P]$  se determina fácilmente usando las condiciones iniciales de la reacción con la concentración inicial de A,  $[A]_0$ , igual a la suma de todas las concentraciones para  $t > 0$ :

$$\begin{aligned}[A]_0 &= [A] + [I] + [P] \\ [P] &= [A]_0 - [A] - [I]\end{aligned}\quad (18.54)$$

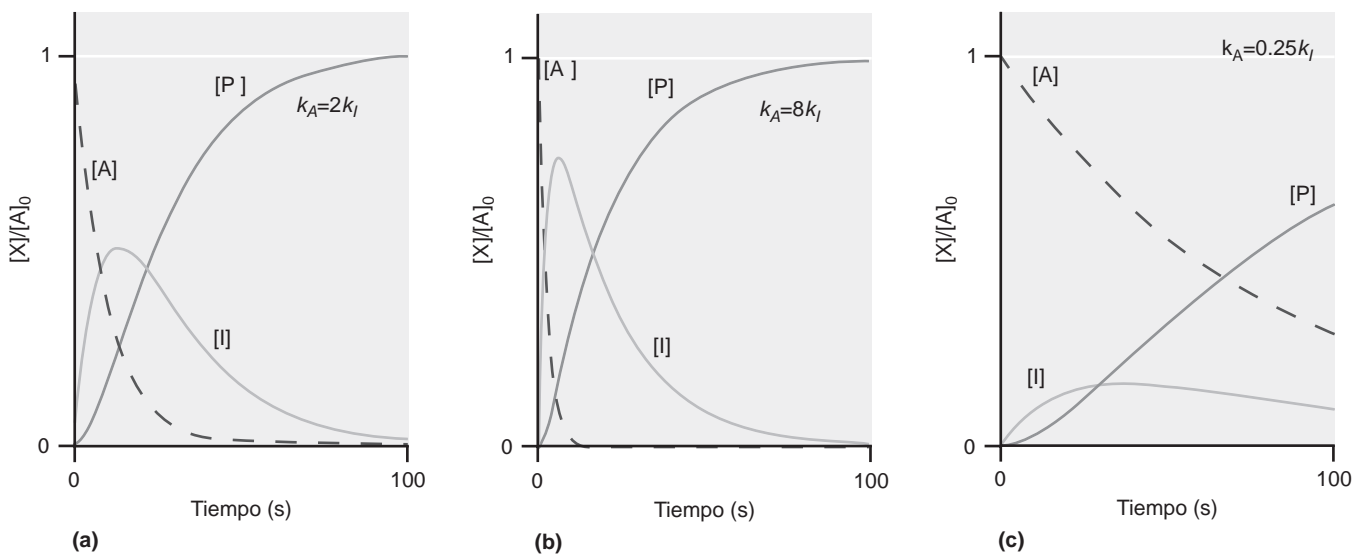
Sustituyendo las Ecuaciones (18.51) y (18.53) en la Ecuación (18.54) resulta la siguiente expresión para  $[P]$ :

$$[P] = \left( \frac{k_A e^{-k_I t} - k_I e^{-k_A t}}{k_I - k_A} + 1 \right) [A]_0 \quad (18.55)$$

FIGURA 18.8

Perfiles de concentración para una reacción secuencial en la que el reactante (A, línea de trazos) forma un intermedio (I, línea gris claro) que sufre un posterior decaimiento para formar el producto (P, línea gris oscuro) donde (a)  $k_A = 2k_I = 0.1 \text{ s}^{-1}$  y (b)  $k_A = 8k_I = 0.4 \text{ s}^{-1}$ . Nótese que en ambos la cantidad máxima de I, además del tiempo del máximo, cambian en relación al primer cuadro. (c)  $k_A = 0.025k_I = 0.0125 \text{ s}^{-1}$ . En este caso, se forma muy poco intermedio y el máximo de  $[I]$  se retrasa en el tiempo en relación a los dos primeros ejemplos.

Pese a que la expresión de  $[I]$  y  $[P]$  parecen complicadas, la evolución temporal de la concentración predicha por estas ecuaciones es intuitiva como muestra la Figura 18.8. La Figura 18.8a presenta la evolución de la concentración cuando  $k_A = 2k_I$ . Nótese que A sufre un decaimiento exponencial resultando la producción de I. El intermedio a su vez sufre un decaimiento posterior para formar el producto. La evolución temporal de  $[I]$  es extremadamente dependiente de las constantes de velocidad relativas para la producción,  $k_A$ , y decaimiento,  $k_I$ . La Figura 18.8b presenta el caso en el que  $k_A \gg k_I$ . Aquí, la concentración de intermedio máxima es mayor que en el primer caso. El límite opuesto se ilustra en la Figura 18.8c, donde  $k_A < k_I$  y el máximo de la concentración de intermedio se reduce significativamente. Este comportamiento es consistente con la intuición: si el intermedio sufre decaimiento a una velocidad más rápida que la velocidad a la que se forma, entonces la concentración del intermedio será pequeña. Desde luego, es válida la lógica contraria como se evidencia en el ejemplo presentado en la Figura 18.8b para  $k_A \gg k_I$ .





### 18.7.1 Concentración de intermedio máxima

La inspección de la Figura 18.8 demuestra que el tiempo al que la concentración de la especie intermedia se sitúa en el máximo depende de las constantes de velocidad para su producción y decaimiento. ¿Podemos predecir cuando [I] está en un máximo? La concentración máxima del intermedio se alcanza cuando la derivada de [I] con respecto al tiempo es igual a cero:

$$\left(\frac{d[I]}{dt}\right)_{t=t_{\text{máx}}} = 0 \quad (18.56)$$

Usando la expresión de [I] dada en la Ecuación (18.53) en la ecuación precedente, el tiempo al que [I] está en un máximo,  $t_{\text{máx}}$ , es

$$t_{\text{máx}} = \frac{1}{k_A - k_I} \ln\left(\frac{k_A}{k_I}\right) \quad (18.57)$$

#### PROBLEMA EJEMPLO 18.5

Determine el tiempo al que [I] está en un máximo, para  $k_A = 2k_I = 0.1 \text{ s}^{-1}$ .

#### Solución

Éste es el primer ejemplo ilustrado en la Figura 18.8 donde  $k_A = 0.1 \text{ s}^{-1}$  y  $k_I = 0.05 \text{ s}^{-1}$ . Usando estas constantes de velocidad y la Ecuación (18.57),  $t_{\text{máx}}$  se determina como sigue:

$$t_{\text{máx}} = \frac{1}{k_A - k_I} \ln\left(\frac{k_A}{k_I}\right) = \frac{1}{0.1 \text{ s}^{-1} - 0.05 \text{ s}^{-1}} \ln\left(\frac{0.1 \text{ s}^{-1}}{0.05 \text{ s}^{-1}}\right) = 13.9 \text{ s}$$

### 18.7.2 Etapas determinantes de la velocidad

En la subsección precedente, se encontró que la velocidad de la formación de producto en una reacción secuencial era dependiente de la escala de tiempo de la producción y decaimiento de las especies intermedias. Se pueden divisar dos situaciones límites en este punto. El primer límite es el que la constante de velocidad del decaimiento intermedio es mucho mayor que la constante de velocidad de producción, esto es, cuando  $k_I \gg k_A$  en la Ecuación (18.46). En este límite, cualquier intermedio que se forme rápidamente irá hacia el producto, y la velocidad de formación del producto depende de la velocidad de decaimiento del reactante. El límite opuesto se da cuando la constante de velocidad de la producción del intermedio es significativamente mayor que la constante de velocidad de decaimiento del intermedio, esto es, cuando  $k_A \gg k_I$  en la Ecuación (18.46). En este límite, los reactantes producen rápidamente intermedio, pero la velocidad de formación del producto depende de la velocidad de decaimiento del intermedio. Estos dos límites dan lugar a una de las más importantes aproximaciones efectuadas en el análisis de los problemas cinéticos, el de la **etapa determinante de la velocidad** o etapa limitante de la velocidad. La idea central tras esta aproximación es: si una etapa de la reacción secuencial es mucho más lenta que cualquier otra, esta etapa lenta controlará la formación de producto y es, por tanto, la etapa determinante de la velocidad.

Consideremos la reacción secuencial ilustrada en la Ecuación (18.46) cuando  $k_A \gg k_I$ . En este límite, la etapa cinética correspondiente al decaimiento del intermedio I es la etapa limitante de la velocidad. Como  $k_A \gg k_I$ ,  $e^{-k_A t} \ll e^{-k_I t}$  y la expresión de [P] de la Ecuación (18.55) es

$$\lim_{k_A \rightarrow \infty} [P] = \lim_{k_A \rightarrow \infty} \left( \left( \frac{k_A e^{-k_I t} - k_I e^{-k_A t}}{k_I - k_A} + 1 \right) [A]_0 \right) = (1 - e^{-k_I t}) [A]_0 \quad (18.58)$$

La dependencia de [P] del tiempo, cuando  $k_I$  es la etapa limitante de la velocidad, es idéntica a la predicha para el decaimiento de primer orden de I, resultante en la formación del producto. El otro límite se da cuando  $k_I \gg k_A$ , donde  $e^{-k_I t} \ll e^{-k_A t}$ , y la expresión de [P] es

$$\lim_{k_I \rightarrow \infty} [P] = \lim_{k_I \rightarrow \infty} \left( \left( \frac{k_A e^{-k_I t} - k_I e^{-k_A t}}{k_I - k_A} + 1 \right) [A]_0 \right) = (1 - e^{-k_A t}) [A]_0 \quad (18.59)$$

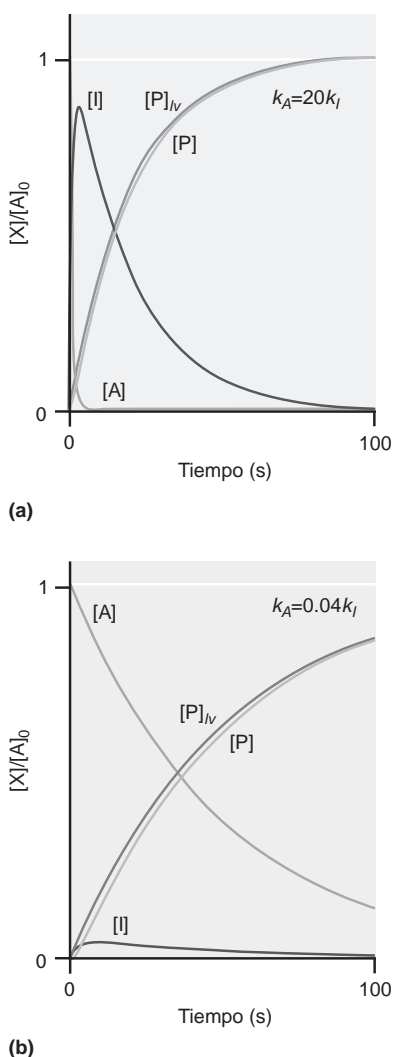


FIGURA 18.9

Comportamiento de la etapa limitante de la velocidad en unas reacciones secuenciales. (a)  $k_A = 20k_I = 1 \text{ s}^{-1}$  de forma que la etapa limitante de la velocidad es el decaimiento del intermedio  $I$ . En este caso, la reducción de  $[I]$  se refleja por la aparición de  $[P]$ . La evolución con el tiempo de  $[P]$  predicho por el mecanismo secuencial está dado por la línea gris claro, y la correspondiente evolución suponiendo el comportamiento de la etapa limitante de la velocidad,  $[P]_{lv}$ , se da en la curva gris oscuro ascendente. (b) El caso opuesto al de la parte (a) en el que  $k_A = 0.04k_I = 0.02 \text{ s}^{-1}$  de forma que la etapa limitante de la velocidad es el decaimiento del reactante  $A$ .

En este límite, la dependencia de  $[P]$  del tiempo es idéntica a la predicha para el decaimiento de primer orden del reactante  $A$ , resultando la formación de producto.

¿Cuándo es apropiada la aproximación de la etapa determinante de la velocidad? Para la reacción que consideramos de dos etapas, son suficientes diferencias de 20 veces entre las constantes de velocidad, para asegurar que la constante de velocidad más pequeña será la determinante de la velocidad. La Figura 18.9 presenta una comparación de  $[P]$  determinada usando el resultado exacto de la Ecuación (18.55) y la predicción limitada por la velocidad de las Ecuaciones (18.58) y (18.59), para el caso en que  $k_A = 20k_I = 1 \text{ s}^{-1}$  y para  $k_A = 0.04k_I = 0.02 \text{ s}^{-1}$ . En la Figura 18.9a, el decaimiento del intermedio es la etapa limitante de la velocidad de formación del producto. Nótese el rápido decaimiento del reactante, resultando una apreciable concentración de intermedio, con el decaimiento subsecuente del intermedio reflejado en el aumento correspondiente de  $[P]$ . La similitud de las curvas exacta y limitada por la velocidad para  $[P]$  muestran la validez de la aproximación para este ratio de constantes de velocidad. El límite contrario se representa en la Figura 18.9b. En este caso, el decaimiento del reactante es la etapa limitante de la velocidad en la formación de productos. Cuando el decaimiento del reactante es la etapa limitante, se produce muy poco intermedio. En este caso, la pérdida de  $[A]$  es especular con el crecimiento de  $[P]$ . De nuevo, el acuerdo entre las descripciones exacta y limitante de la velocidad de  $[P]$  demuestra la validez de la aproximación limitante de la velocidad cuando existe una diferencia sustancial en las constantes de velocidad para la producción y decaimiento del intermedio.

### 18.7.3 La aproximación del estado estacionario

Consideremos el siguiente esquema de reacción secuencial:



En esta reacción, la formación de producto resulta de la formación y decaimiento de dos especies intermedias,  $I_1$  y  $I_2$ . Las expresiones de velocidad diferencial para este esquema son como sigue:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \quad (18.61)$$

$$\frac{d[I_1]}{dt} = k_A[A] - k_1[I_1] \quad (18.62)$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = k_1[I_1] - k_2[I_2] \quad (18.63)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[I_2] \quad (18.64)$$

La determinación de las concentraciones dependientes del tiempo para las especies involucradas en esta reacción por integración de las expresiones de velocidad diferencial no es trivial, por tanto, ¿cómo se pueden determinar las concentraciones? Una aproximación es usar el método de Euler para determinar las concentraciones en función del tiempo. El resultado de esta aproximación para  $k_A = 0.02 \text{ s}^{-1}$  y  $k_1 = k_2 = 0.2 \text{ s}^{-1}$  se presenta en la Figura 18.10. Nótese que la magnitud relativa de las constantes de velocidad producen sólo concentraciones intermedias modestas.

La inspección de la Figura 18.10 ilustra que además las modestas concentraciones de intermedio,  $[I_1]$  e  $[I_2]$  cambian muy poco con el tiempo, de forma que la derivada con respecto al tiempo de esas concentraciones se pueden igualar aproximadamente a cero:

$$\frac{d[I]}{dt} = 0 \quad (18.65)$$

La Ecuación (18.65) se conoce como la **aproximación del estado estacionario**. Esta aproximación se usa para evaluar las expresiones de velocidad diferencial, simplemente ha-

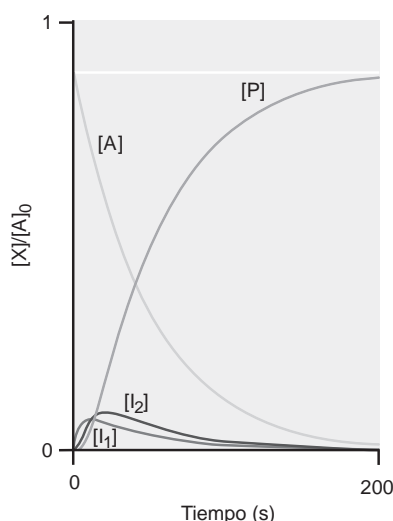


FIGURA 18.10

Concentraciones determinadas por la evaluación numérica del esquema de reacción secuencial propuesto en la Ecuación (18.44) donde  $k_A = 0.02 \text{ s}^{-1}$  y  $k_1 = k_2 = 0.2 \text{ s}^{-1}$ .

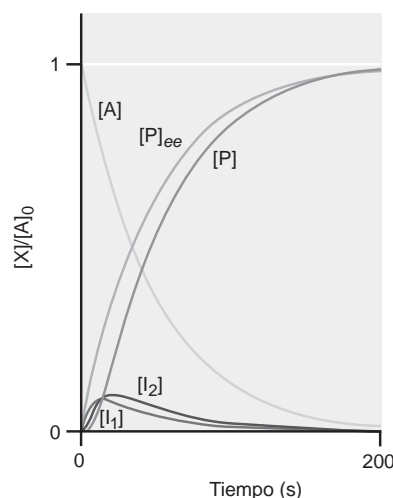


FIGURA 18.11

Comparación de los perfiles de concentración numérico y del estado estacionario para el esquema de reacción secuencial presentado en la Ecuación (18.44) donde  $k_A = 0.02 \text{ s}^{-1}$  y  $k_1 = k_2 = 0.2 \text{ s}^{-1}$ . Las curvas correspondientes a la aproximación del estado estacionario se indican mediante el subíndice *ee*.

ciendo que la derivada con respecto al tiempo de todos los intermedios sean cero. Esta aproximación es particularmente buena cuando la velocidad de decaimiento del intermedio es mayor que la velocidad de producción, de forma que los intermedios están presentes en concentraciones muy pequeñas durante la reacción (como en el caso ilustrado en la Figura 18.10). Aplicando la aproximación del estado estacionario a  $I_1$  en nuestra reacción ejemplo, resulta la siguiente expresión para  $[I_1]$ :

$$\frac{d[I_1]_{ee}}{dt} = 0 = k_A[A] - k_1[I_1]_{ee}$$

$$[I_1]_{ee} = \frac{k_A}{k_1}[A] = \frac{k_A}{k_1}[A]_0 e^{-k_A t} \quad (18.66)$$

donde el subíndice *ee* indica que la concentración es la predicha usando la aproximación del estado estacionario. La igualdad final de la Ecuación (18.66) resulta de la integración de la expresión de velocidad diferencial para  $[A]$  con las condiciones iniciales de  $[A]_0 \neq 0$  y todas las demás concentraciones es cero. La correspondiente expresión para  $[I_2]$  en la aproximación del estado estacionario, es

$$\frac{d[I_2]_{ee}}{dt} = 0 = k_1[I_1]_{ee} - k_2[I_2]_{ee}$$

$$[I_2]_{ee} = \frac{k_1}{k_2}[I_1]_{ee} = \frac{k_A}{k_2}[A]_0 e^{-k_A t} \quad (18.67)$$

Finalmente, la expresión diferencial de  $P$  es

$$\frac{d[P]_{ee}}{dt} = k_2[I_2]_{ee} = k_A[A]_0 e^{-k_A t} \quad (18.68)$$

La integración de la Ecuación (18.68) produce la expresión ahora familiar de  $[P]$ :

$$[P]_{ee} = [A]_0(1 - e^{-k_A t}) \quad (18.69)$$

La Ecuación (18.69) demuestra que con la aproximación del estado estacionario, se predice  $[P]$  demostrando consistencia cinética con el decaimiento de primer orden de  $A$ .

¿Cuándo es válida la aproximación del estado estacionario? La aproximación requiere que la concentración del intermedio sea constante en función del tiempo. Consideremos la concentración del primer intermedio en la aproximación del estado estacionario. La derivada con respecto al tiempo de  $[I_1]_{ee}$  es

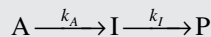
$$\frac{d[I_1]_{ee}}{dt} = \frac{d}{dt} \left( \frac{k_A}{k_1}[A]_0 e^{-k_A t} \right) = -\frac{k_A^2}{k_1}[A]_0 e^{-k_A t} \quad (18.70)$$

La aproximación del estado estacionario es válida cuando la Ecuación (18.70) es igual a cero, lo cual es cierto con  $k_1 \gg k_A^2[A]_0$ . En otras palabras,  $k_1$  debe ser suficientemente grande para que  $[I_1]$  sea pequeño siempre. Una lógica similar se aplica a  $I_2$  para la que es válida la aproximación del estado estacionario cuando  $k_2 \gg k_A^2[A]_0$ .

La Figura 18.11 presenta una comparación entre las concentraciones determinadas numéricamente y las predichas para la reacción secuencial de dos intermedios, donde  $k_A = 0.02 \text{ s}^{-1}$  y  $k_1 = k_2 = 0.2 \text{ s}^{-1}$ . Nótese que incluso en estas condiciones en que se espera que sea válida la aproximación del estado estacionario, es evidente la discrepancia entre  $[P]$  determinada por evaluación numérica frente al valor de la aproximación del estado estacionario,  $[P]_{ee}$ . En los ejemplos presentados aquí, la aproximación del estado estacionario es relativamente fácil de implementar; sin embargo, en muchas reacciones la aproximación de la concentración constante del intermedio con el tiempo no es apropiada. Además, la aproximación del estado estacionario es difícil de implementar si las concentraciones de intermedio no están aisladas en una o dos de las expresiones de velocidad diferencial deducidas a partir del mecanismo de interés.

**PROBLEMA EJEMPLO 18.6**

Consideremos el esquema de reacción secuencial siguiente:



Suponiendo que sólo está presente el reactante A a  $t = 0$ , ¿cuál es la dependencia con el tiempo que se espera para [P], usando la aproximación del estado estacionario?

**Solución**

Las expresiones de velocidad diferencial para esta reacción fueron proporcionadas en las Ecuaciones (18.47), (18.48) y (18.49):

$$\begin{aligned}\frac{d[A]}{dt} &= -k_A[A] \\ \frac{d[I]}{dt} &= k_A[A] - k_I[I] \\ \frac{d[P]}{dt} &= k_I[I]\end{aligned}$$

Aplicando la aproximación del estado estacionario a la expresión de velocidad diferencial de I y sustituyendo en la expresión integrada de [A] de la Ecuación (18.51) tenemos

$$\begin{aligned}\frac{d[I]}{dt} = 0 &= k_A[A] - k_I[I] \\ \frac{k_A}{k_I}[A] &= \frac{k_A}{k_I}[A]_0 e^{-k_A t} = [I]\end{aligned}$$

Sustituyendo la expresión precedente para [I] en la expresión de velocidad diferencial para el producto e integrando, tenemos

$$\begin{aligned}\frac{d[P]}{dt} = k_I[I] &= \frac{k_A}{k_I}(k_I[A]_0 e^{-k_A t}) \\ \int_0^{[P]} d[P] &= k_A[A]_0 \int_0^t e^{-k_A t} \\ [P] &= k_A[A]_0 \left[ \frac{1}{k_A} (1 - e^{-k_A t}) \right] \\ [P] &= [A]_0 (1 - e^{-k_A t})\end{aligned}$$

Esta expresión de [P] es idéntica a la deducida en el límite en el que el decaimiento de A es la etapa limitante en la reacción secuencial [Ecuación (18.59)].



### 18.1 Cinética de reacciones secuenciales

## 18.8 Reacciones paralelas

En las reacciones discutidas hasta aquí, el decaimiento del reactante origina la producción de una especie única. Sin embargo, en muchos ejemplos un único reactante puede dar lugar a una variedad de productos. Tales reacciones se denominan **reacciones paralelas**. Consideremos la reacción siguiente en la que el reactante A puede formar uno de dos productos, B o C:



Las expresiones de velocidad diferencial para reactante y producto son

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_B[A] - k_C[A] = -(k_B + k_C)[A] \quad (18.72)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_B[A] \quad (18.73)$$

$$\frac{d[C]}{dt} = k_C[A] \quad (18.74)$$

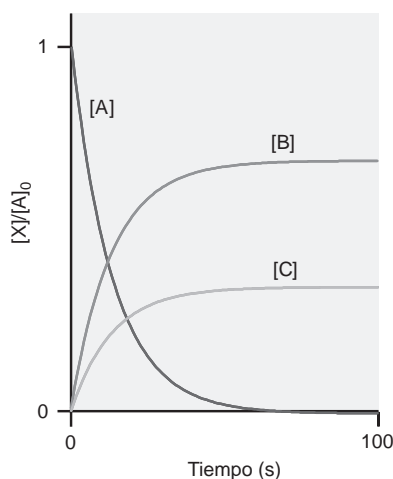
La integración de la expresión precedente implicando [A] con las condiciones iniciales  $[A]_0 \neq 0$  y  $[B] = [C] = 0$  da lugar a

$$[A] = [A]_0 e^{-(k_B + k_C)t} \quad (18.75)$$

Las concentraciones de productos se pueden determinar sustituyendo la expresión para [A] en las expresiones de velocidad diferencial e integrando, lo que da como resultado

$$[B] = \frac{k_B}{k_B + k_C} [A]_0 (1 - e^{-(k_B + k_C)t}) \quad (18.76)$$

$$[C] = \frac{k_C}{k_B + k_C} [A]_0 (1 - e^{-(k_B + k_C)t}) \quad (18.77)$$



**FIGURA 18.12**  
Las concentraciones de reacciones paralelas, donde  $k_B = 2k_C = 0.1 \text{ s}^{-1}$ .



## 18.2 Cinética de reacciones paralelas

La Figura 18.12 proporciona una ilustración de las concentraciones de reactantes y productos para esta reacción de ramificación donde  $k_B = 2k_C = 0.1 \text{ s}^{-1}$ . Unas cuantas tendencias generales mostradas por las reacciones de ramificación son evidentes en la figura. Primero, nótese que el decaimiento de A se da con una constante de velocidad aparente igual a  $k_B + k_C$ , suma de las constantes de velocidad de cada rama de la reacción. Segundo, la ratio de las concentraciones de producto es independiente del tiempo. Esto es, en cualquier tiempo, la ratio  $[B]/[C]$  es idéntica. Este comportamiento es consistente con las Ecuaciones (18.76) y (18.77) donde se predice esta ratio de concentraciones de productos

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_B}{k_C} \quad (18.78)$$

La Ecuación (18.78) es un resultado muy interesante. La ecuación establece que conforme crece la constante de velocidad de una de las ramas de la reacción en relación a la otra, mayor será la concentración final del correspondiente producto. Además, no hay dependencia del tiempo en la Ecuación (18.78); por tanto, la ratio del producto permanece constante en el tiempo.

La Ecuación (18.78) muestra que la extensión de la formación de producto en una reacción paralela es dependiente de las constantes de velocidad. Otra vía para ver este comportamiento es con respecto a la probabilidad; cuanto mayor constante de velocidad tenga un proceso dado, más probable será que se forme ese producto. El **rendimiento**,  $\Phi$ , se define como la probabilidad de que un producto dado se forme por decaimiento del reactante:

$$\Phi_i = \frac{k_i}{\sum_n k_n} \quad (18.79)$$

En la Ecuación (18.79),  $k_i$  es la constante de velocidad de la reacción dando lugar a la formación del producto de interés indicado por el subíndice  $i$ . El denominador es la suma de todas las constantes de velocidad para la reacción de ramificación. El rendimiento total es la suma de los rendimientos de la formación de cada producto, y se normaliza, de forma que

$$\sum_i \Phi_i = 1 \quad (18.80)$$

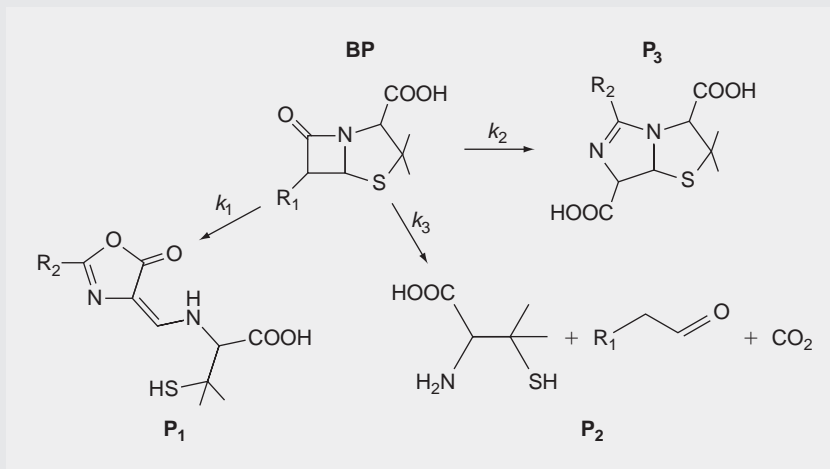
En el ejemplo de reacción descrito en la Figura 18.12 donde  $k_B = 2k_C$ , el rendimiento para la formación de producto C es

$$\Phi_C = \frac{k_C}{k_B + k_C} = \frac{k_C}{(2k_C) + k_C} = \frac{1}{3} \quad (18.81)$$

Como sólo hay dos ramas en esta reacción,  $\Phi_B = 2/3$ . La inspección de la Figura 18.12 revela que  $[B] = 2[C]$ , lo cual es consistente con los rendimientos calculados.

#### PROBLEMA EJEMPLO 18.7

En condiciones ácidas, la bencil penicilina (BP) sufre las siguientes reacciones en paralelo:



En las estructuras moleculares,  $R_1$  y  $R_2$  indican sustituyentes alquilo. En una solución en la que  $\text{pH} = 3$ , las constantes de velocidad para el proceso a  $22^\circ\text{C}$  son  $k_1 = 7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2 = 4.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  y  $k_3 = 5.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál es el rendimiento de la formación de  $P_1$ ?

#### Solución

Usando la Ecuación (18.79),

$$\Phi_{P_1} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} = \frac{7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{7.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} + 4.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1} + 5.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}} = 0.067$$

Del BP que sufre la disociación catalizada por ácido, el 6.7% produce la formación de  $P_1$ .

## 18.9 Dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad

Como mencionamos al comienzo de este capítulo, las constantes de velocidad  $k$  son, generalmente, cantidades dependientes de la temperatura. Experimentalmente, se observa que para muchas reacciones una gráfica de  $\ln(k)$  frente a  $T^{-1}$  muestra un comportamiento lineal o cercano al lineal. La siguiente relación empírica entre la temperatura y  $k$ , primeramente propuesta por Arrhenius a finales de 1800, se conoce como la **expresión de Arrhenius**:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (18.82)$$

En la Ecuación (18.82), la constante  $A$  se denomina **factor de frecuencia** o **factor preexponencial de Arrhenius**, y  $E_a$  es la **energía de activación** de la reacción. Las unidades del factor preexponencial son idénticas a las de la constante de velocidad y varían dependiendo del orden de la reacción. La energía de activación está en unidades de energía  $\text{mol}^{-1}$  (por ejemplo  $\text{kJ mol}^{-1}$ ). El logaritmo natural de la Ecuación (18.82) produce la siguiente expresión:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (18.83)$$

La Ecuación (18.83) predice que una gráfica de  $\ln(k)$  frente a  $T^{-1}$  dará una línea recta con pendiente  $-E_a/R$  e intercepción  $y$  igual a  $\ln(A)$ . El Problema Ejemplo 18.8 ejemplifica la aplicación de la Ecuación (18.83) para determinar los parámetros de Arrhenius de la reacción.

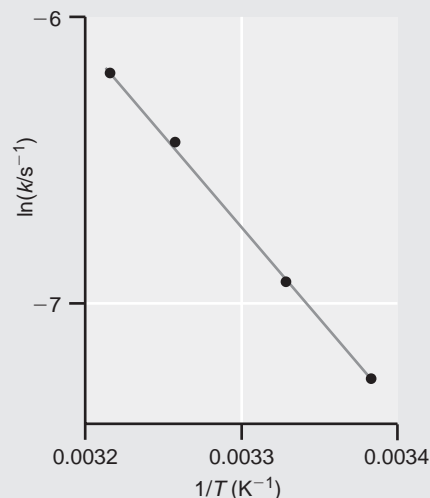
#### PROBLEMA EJEMPLO 18.8

Se investiga la dependencia de la temperatura de la hidrólisis catalizada por ácidos de la penicilina (ilustrada en el Problema Ejemplo 18.7) y la dependencia de  $k_1$  con la temperatura se da en la siguiente tabla. ¿Cuál es la energía de activación y el factor preexponencial de Arrhenius para esta rama de la reacción de hidrólisis?

Temperatura (°C)	$k_1$ (s <sup>-1</sup> )
22.2	$7.0 \times 10^{-4}$
27.2	$9.8 \times 10^{-4}$
33.7	$1.6 \times 10^{-3}$
38.0	$2.0 \times 10^{-3}$

#### Solución

Se muestra una representación de  $\ln(k_1)$  frente a  $T^{-1}$ :



Los datos se indican por los puntos, y la línea continua corresponde al ajuste lineal por mínimos cuadrados de los datos. La ecuación de la línea es

$$\ln(k) = (-6306.3 \text{ K}) \frac{1}{T} + 14.1$$

Como se muestra en la Ecuación (18.83), la pendiente es igual a  $-E_a/R$ , de forma que

$$6306.3 \text{ K} = \frac{E_a}{R} \Rightarrow E_a = 52\,400 \text{ J mol}^{-1} = 52.4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

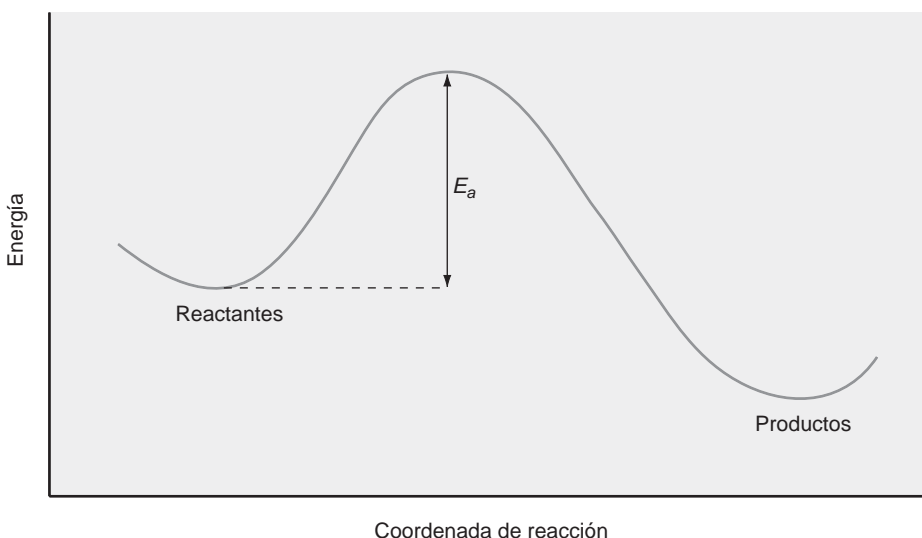
La intercepción  $y$  es igual a  $\ln(A)$ , de forma que

$$A = e^{14.1} = 1.33 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$$

El origen del término de energía en la expresión de Arrhenius se puede entender como sigue. La energía de activación corresponde a la energía necesaria para que la reacción química ocurra. Conceptualmente, visualizamos una reacción química conforme ocurre según un perfil de energía como se ilustra en la Figura 18.13. Si los reactantes tienen una energía mayor que la energía de activación, la reacción procede. La dependencia exponencial de la energía de activación es consistente con la estadística de Boltzmann, con  $\exp(-E_a/RT)$  re-

FIGURA 18.13

Un dibujo esquemático del perfil de energía de una reacción química. Los reactantes deben adquirir suficiente energía para superar la energía de activación,  $E_a$ , de la reacción. La coordenada de reacción representa los cambios de enlaces y geometría que ocurren en la transformación de reactantes en productos.



presentando la fracción de moléculas con suficiente energía cinética para sufrir reacción (Capítulo 13). Conforme la energía de activación aumenta, la fracción de moléculas con suficiente energía para reaccionar disminuirá, al igual que la velocidad de reacción.

No todas las reacciones químicas muestran el comportamiento de Arrhenius. Específicamente, la suposición inherente en la Ecuación (18.83) es que ambos  $E_a$  y  $A$  son cantidades independientes de la temperatura. Sin embargo, hay muchas reacciones para las que una gráfica de  $\ln(k)$  frente a  $T^{-1}$  no da lugar a una línea recta, consistente con la dependencia de la temperatura de uno o ambos parámetros de Arrhenius. Las modernas teorías de las velocidades de reacción predicen que la constante de velocidad exhibirá el comportamiento siguiente:

$$k = aT^m e^{-E'/RT}$$

donde  $a$  y  $E'$  son cantidades independientes de la temperatura, y  $m$  puede adoptar valores tales como 1,  $1/2$  y  $-1/2$  dependiendo de los detalles de la teoría usada para predecir la constante de velocidad. Por ejemplo, en la sección que viene sobre la teoría del complejo activado (Sección 18.14), se predice un valor de  $m = 1$ . Con este valor de  $m$ , una gráfica de  $\ln(k/T)$  frente a  $T^{-1}$  dará una línea recta con pendiente igual a  $-E'/R$  e intercepción  $y$  igual a  $\ln(a)$ . Pese a que las limitaciones de la expresión de Arrhenius son bien conocidas, esta relación proporciona una descripción adecuada de la dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad de reacción para una amplia variedad de reacciones.

## 18.10 Reacciones reversibles y equilibrio

En los modelos cinéticos discutidos en las secciones anteriores, se supuso que unos reactantes forman productos y que la reacción opuesta “hacia atrás”, no ocurre. Sin embargo, la **coordenada de reacción** presentada en la Figura 18.14 sugiere que, dependiendo de la energética de la reacción, tales reacciones pueden claramente darse. Específicamente, la figura ilustra que los reactantes forman productos si tienen energía que supera a la energía de activación de la reacción. Pero, ¿qué ocurre si la coordenada de reacción se interpreta desde la perspectiva de los productos? ¿Puede recorrerse la coordenada a la inversa, con productos que retornan a reactantes superando la barrera de la energía de activación desde los productos,  $E'_a$ , de la coordenada? Tales **reacciones reversibles** se discuten en esta sección.

Consideremos la siguiente reacción en la que la reacción directa es de primer orden en A, y la reacción inversa es de primer orden en B:

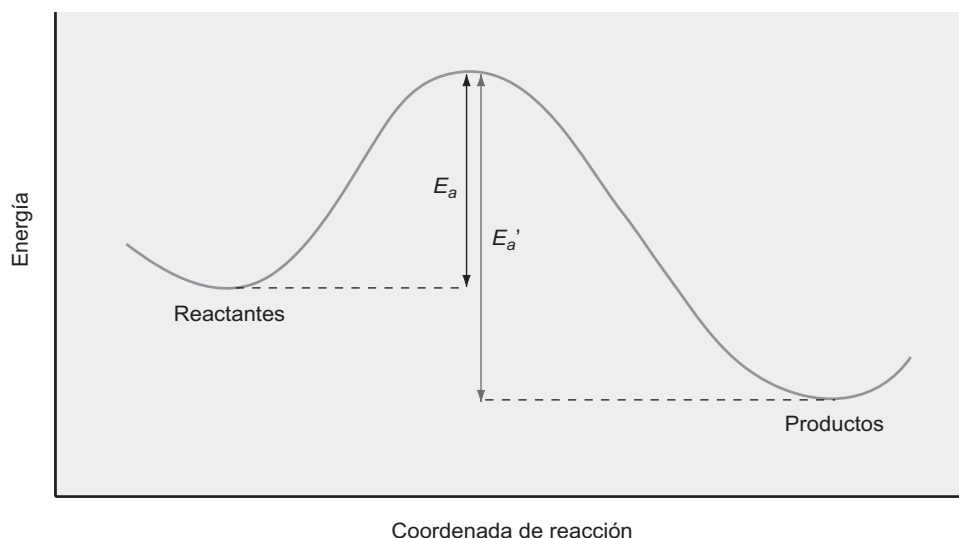


Las constantes de velocidad directa e inversa son  $k_A$  y  $k_B$ , respectivamente. Las expresiones de la ley de velocidad integrada se pueden obtener para esta reacción comenzando con las expresiones de velocidad diferencial de los reactantes y productos:



FIGURA 18.14

Las coordenadas de reacción muestran la energía de activación de los reactantes para formar productos,  $E_a$ , y la reacción inversa en la que se forma los reactantes,  $E'_a$ .



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] + k_B[B] \quad (18.85)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_A[A] - k_B[B] \quad (18.86)$$

La Ecuación (18.85) se contrastará con la expresión de velocidad diferencial para el decaimiento del reactante de primer orden dado por la Ecuación (18.26). El decaimiento del reactante está incluido a través del término  $-k_A[A]$  similar al decaimiento de primer orden discutido anteriormente, sin embargo, ahora se incluye un segundo término que implica la formación de reactante por el decaimiento del producto,  $k_B[B]$ . Las condiciones iniciales son idénticas a las empleadas en las secciones previas. Sólo hay reactante presente en  $t = 0$ , y la concentración de reactante y producto para  $t > 0$  debe ser igual a la concentración inicial de reactante:

$$[A]_0 = [A] + [B] \quad (18.87)$$

Con esas condiciones iniciales, la Ecuación (18.59) se puede integrar como sigue:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] + k_B[B] \quad (18.88)$$

$$\begin{aligned} &= -k_A[A] + k_B([A]_0 - [A]) \\ &= -[A](k_A + k_B) + k_B[A]_0 \end{aligned}$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A](k_A + k_B) - k_B[A]_0} = - \int_0^t dt$$

La Ecuación (18.88) se puede evaluar usando la siguiente integral estándar:

$$\int \frac{dx}{(a + bx)} = \frac{1}{b} \ln(a + bx)$$

Usando esta relación con las condiciones iniciales especificadas anteriormente, las concentraciones de reactantes y productos son

$$[A] = [A]_0 \frac{k_B + k_A e^{-(k_A + k_B)t}}{k_A + k_B} \quad (18.89)$$

$$[B] = [A]_0 \left( 1 - \frac{k_B + k_A e^{-(k_A + k_B)t}}{k_A + k_B} \right) \quad (18.90)$$

La Figura 18.15 presenta la dependencia del tiempo de  $[A]$  y  $[B]$  para el caso en el que  $k_A = 2k_B = 0.06 \text{ s}^{-1}$ . Nótese que  $[A]$  sufre un decaimiento exponencial con una constante de ve-

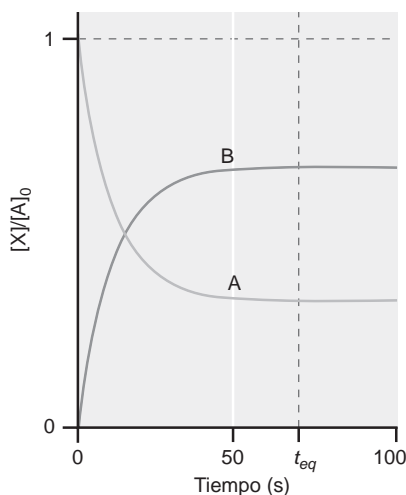


FIGURA 18.15

Las concentraciones dependientes del tiempo en las que existen ambas reacciones, directa e inversa, entre reactante A y producto B. En este ejemplo,  $k_A = 2k_B = 0.06 \text{ s}^{-1}$ . Nótese que las concentraciones alcanzan un valor constante a tiempos grandes ( $t \geq t_{eq}$ ) cuando la reacción alcanza el equilibrio.

locidad aparente igual a  $k_A + k_B$  y [B] aparece exponencialmente con una constante de velocidad equivalente. Si la reacción inversa no estuviera presente, sería de esperar que [A] decayera a cero; sin embargo, la existencia de la reacción inversa provoca que ambos [A] y [B] sean no nulos a tiempos grandes. La concentración de reactante y producto a tiempo grande se define como la concentración de equilibrio. Las concentraciones de equilibrio son iguales en el límite de las Ecuaciones (18.89) y (18.90) cuando el tiempo tiende a infinito:

$$[A]_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} [A] = [A]_0 \frac{k_B}{k_A + k_B} \quad (18.91)$$

$$[B]_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} [B] = [A]_0 \left( 1 - \frac{k_B}{k_A + k_B} \right) \quad (18.92)$$

Las Ecuaciones (18.91) y (18.92) muestran que las concentraciones de reactantes y productos alcanzan una constancia o valor de equilibrio que dependen del tamaño relativo de las constantes de velocidad directa e inversa.

Teóricamente, se debe esperar una cantidad infinita de tiempo antes de que se alcance el equilibrio. En la práctica, habrá un tiempo después del cual las concentraciones de reactantes y productos serán suficientemente próximas al equilibrio y los cambios de esas concentraciones con el tiempo serán tan modestos que es razonable aproximar el sistema como si hubiera alcanzado el equilibrio. Este tiempo se indica por  $t_{eq}$  en la Figura 18.15, donde la inspección de la figura muestra que las concentraciones están cerca de sus valores de equilibrio para tiempos posteriores a  $t_{eq}$ . Después de que el equilibrio se ha establecido, la independencia del tiempo de las concentraciones de reactantes y productos se pueden expresar como

$$\frac{d[A]_{eq}}{dt} = \frac{d[B]_{eq}}{dt} = 0 \quad (18.93)$$

Los subíndices de la Ecuación (18.93) indican que la igualdad se aplica sólo después de que se haya establecido el equilibrio. Un error común es que la Ecuación (18.93) establece que en el equilibrio las velocidades de reacción directa e inversa son cero. En lugar de ello, en el equilibrio las velocidades de reacción directa e inversa son iguales, pero no cero, de forma que la concentración macroscópica de reactantes o productos no evolucionan con el tiempo. Esto es, las reacciones directa e inversa se dan, pero transcurren con velocidades iguales en el equilibrio. Usando la Ecuación (18.93) en combinación con las expresiones de velocidad diferencial para el reactante [Ecuación (18.85)], llegamos a que es esperable una relación familiar:

$$\frac{d[A]_{eq}}{dt} = \frac{d[B]_{eq}}{dt} = 0 = -k_A[A]_{eq} + k_B[B]_{eq}$$

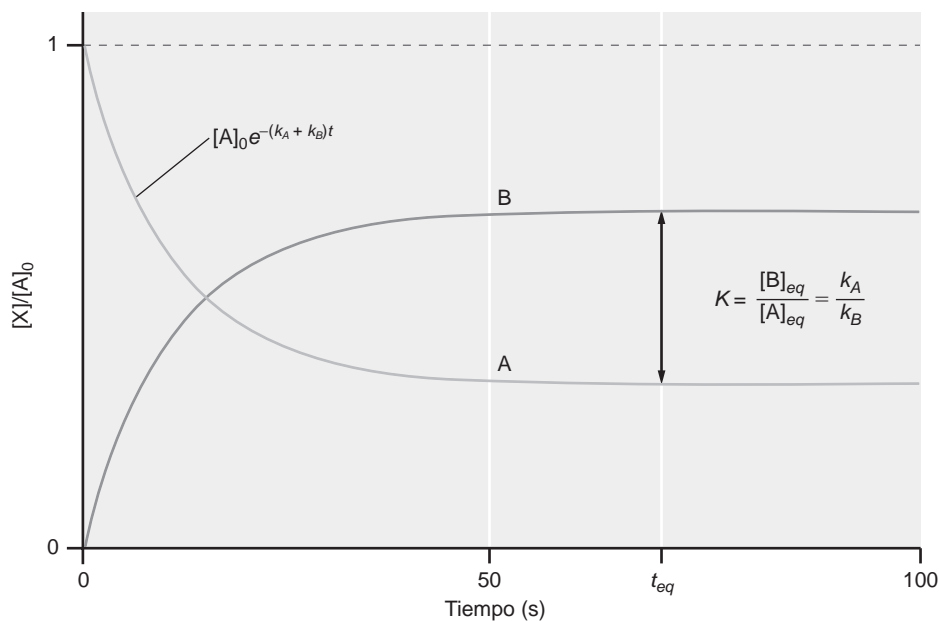
$$\frac{k_A}{k_B} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = K_c \quad (18.94)$$

En esta ecuación,  $K_c$  es la constante de equilibrio definida en términos de concentración. Esta cantidad es idéntica a la encontrada primeramente en la Termodinámica (Capítulo 6) y Mecánica Estadística (Capítulo 15). Ahora tenemos una definición de equilibrio desde la perspectiva cinética; por tanto, la Ecuación (18.94) es un resultado notable en el que el concepto de equilibrio como el descrito desde estas tres diferentes perspectivas está conectado mediante una ecuación engañosamente simple. Desde el punto de vista cinético,  $K_c$  está relacionada con la ratio de las constantes de velocidad directa e inversa de la reacción. Cuanto mayor sea la constante de velocidad directa en relación a la de la reacción inversa, el equilibrio favorecerá más los productos que los reactantes.

La Figura 18.16 ilustra la metodología para determinar las constantes de velocidad directa o inversa. Específicamente, la medida de la cinética de decaimiento de los reactantes (o equivalentemente la cinética de formación de productos) proporciona una medida de la constante de velocidad aparente,  $k_A + k_B$ . La medida de  $K_c$ , o las concentraciones de los reactantes y productos en el equilibrio, proporciona una medida de la ratio de las constantes de velocidad directa e inversa. Ambas medidas representan un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que se puede resolver fácilmente para determinar  $k_A$  y  $k_B$ .

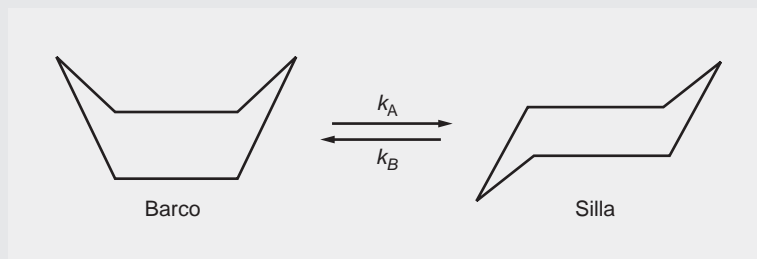
FIGURA 18.16

Metodología para determinar las constantes de velocidad directa e inversa. La constante de velocidad aparente para el decaimiento de los reactantes es igual a la suma de las constantes de velocidad directa,  $k_A$ , e inversa,  $k_B$ . La constante de equilibrio es igual a  $k_A/k_B$ . Estas dos medidas proporcionan un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas que se pueden evaluar fácilmente para producir  $k_A$  y  $k_B$ .



## PROBLEMA EJEMPLO 18.9

Consideremos la interconversión de las conformaciones “barco” y “silla” del ciclohexano:



La reacción es de primer orden en cada sentido, con una constante de equilibrio de  $10^4$ . La energía de activación para la conversión del conformero silla al conformero barco es 42 kJ/mol. Suponiendo un factor preexponencial de Arrhenius de  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ , ¿cuál es la constante de velocidad esperable a 298 K si se iniciara esta reacción partiendo sólo del conformero barco?

**Solución**

Usando la expresión de Arrhenius de la Ecuación (18.56),  $k_B$  está dada por

$$k_B = Ae^{-E_a/RT} = 10^{12} \text{ s}^{-1} \exp\left[\frac{-42\,000 \text{ J mol}^{-1}}{(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(298 \text{ K})}\right]$$

$$= 4.34 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$$

Usando la constante de equilibrio,  $k_A$  se puede determinar como sigue:

$$K_c = 10^4 = \frac{k_A}{k_B}$$

$$k_A = 10^4 k_B = 10^4 (4.34 \times 10^4 \text{ s}^{-1}) = 4.34 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

Finalmente, la constante de velocidad aparente es simplemente la suma de  $k_A$  y  $k_B$ :

$$k_{ap} = k_A + k_B \approx 4.34 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$$

## SUPLEMENTO

## 18.11 Métodos de perturbación-relajación

La sección previa muestra que para las reacciones con constantes de velocidad directa e inversa apreciables se establecen aproximaciones a las concentraciones de equilibrio a un tiempo posterior después de la iniciación de la reacción. Las constantes de velocidad directa e inversa para tales reacciones se pueden determinar controlando la evolución de las concentraciones de reactantes o productos conforme se aproxima el equilibrio y midiendo las concentraciones de equilibrio. Pero, ¿qué ocurre si las condiciones iniciales de la reacción no se pueden controlar? Por ejemplo, ¿qué ocurre si es imposible secuestrar los reactantes de forma que es imposible la iniciación de la reacción a un tiempo especificado? En tales situaciones, la aplicación de la metodología descrita en la sección precedente para determinar las constantes de velocidad directa e inversa no es posible. Sin embargo, si se puede perturbar el sistema cambiando la temperatura, presión o concentración, el sistema no estará en equilibrio y evolucionará hasta que se establezca un nuevo equilibrio. Si la perturbación ocurre en una escala de tiempo que es rápida comparada con la relajación del sistema, la cinética de la relajación se puede controlar y relacionar con las constantes de velocidad directa e inversa. Ésta es la idea conceptual tras los métodos de perturbación y sus aplicaciones a las cinéticas químicas.

Hay muchas técnicas de perturbación; sin embargo, nos centramos aquí en los métodos de **salto de temperatura** (o salto  $T$ ) para ilustrar el tipo de información disponible usando las técnicas de perturbación. Consideremos de nuevo la siguiente reacción en la que ambas reacciones, directa e inversa, son de primer orden:



A continuación, acontece un rápido cambio de temperatura de forma que las constantes de velocidad directa e inversa se alteran de acuerdo con la expresión de Arrhenius de la Ecuación (18.82), y se establece un nuevo equilibrio:



El superíndice + en esta expresión indica que las constantes de velocidad corresponden a las condiciones tras el salto de temperatura. Siguiendo el salto de temperatura, las concentraciones de reactantes y productos evolucionan hasta que se alcanzan las concentraciones del nuevo equilibrio. En el nuevo equilibrio, la expresión de velocidad diferencial para el reactante es igual a cero, de forma que

$$\begin{aligned} \frac{d[A]_{eq}}{dt} = 0 &= -k_A^+[A]_{eq} + k_B^+[B]_{eq} \\ k_A^+[A]_{eq} &= k_B^+[B]_{eq} \end{aligned} \quad (18.97)$$

Los subíndices de las concentraciones de reactantes y productos representan las concentraciones del nuevo equilibrio después del salto de temperatura. La evolución de las concentraciones de reactantes y productos desde los valores del salto de pretemperatura a posttemperatura, se pueden expresar usando un coeficiente de avance de la reacción (Sección 18.2). Específicamente, la variable  $\xi$  representa la extensión en la que la concentración del salto de pretemperatura se desplaza de la concentración para el equilibrio del salto de posttemperatura:

$$[A] - \xi = [A]_{eq} \quad (18.98)$$

$$[B] + \xi = [B]_{eq} \quad (18.99)$$

Inmediatamente después del salto de temperatura, las concentraciones evolucionarán hasta que se alcance el equilibrio. Usando esta idea, la expresión de velocidad diferencial para describir la extensión del avance de reacción es como sigue:

$$\frac{d\xi}{dt} = -k_A^+[A] + k_B^+[B]$$

Nótese en esta ecuación que las constantes de velocidad directa e inversa son los valores del salto posttemperatura. La sustitución de las Ecuaciones (18.98) y (18.99) en la expresión de la velocidad diferencial da lugar a lo siguiente:

$$\begin{aligned}\frac{d\xi}{dt} &= -k_A^+(\xi + [A]_{eq}) + k_B^+(-\xi + [B]_{eq}) \\ &= -k_A^+[A]_{eq} + k_B^+[B]_{eq} - \xi(k_A^+ + k_B^+) \\ &= -\xi(k_A^+ + k_B^+)\end{aligned}\quad (18.100)$$

En la etapa final de la ecuación precedente, la deducción se ha llevado a cabo reconociendo que en el equilibrio los dos primeros términos se cancelan, de acuerdo con la Ecuación (18.97). El tiempo de relajación,  $\tau$ , se define como sigue:

$$\tau = (k_A^+ + k_B^+)^{-1}\quad (18.101)$$

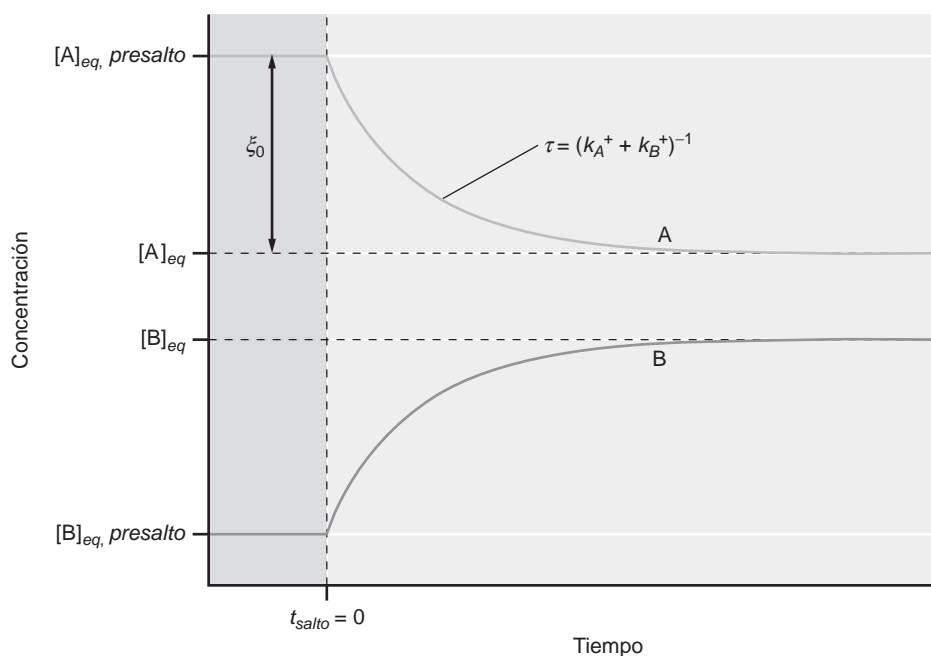
Empleando el tiempo de relajación, la Ecuación (18.100) se evalúa fácilmente:

$$\begin{aligned}\frac{d\xi}{dt} &= -\frac{\xi}{\tau} \\ \int_{\xi_0}^{\xi} \frac{d\xi}{\xi} &= -\frac{1}{\tau} \int_0^t dt \\ \xi &= \xi_0 e^{-t/\tau}\end{aligned}\quad (18.102)$$

La Ecuación (18.102) muestra que para esta reacción, las concentraciones cambian exponencialmente y el tiempo de relajación es el tiempo preciso para que el coeficiente del avance de la reacción decaiga a  $e^{-1}$  de su valor inicial. La escala de tiempo para la relajación tras el salto de temperatura está relacionado con la suma de las constantes de velocidad directa e inversa. Esta información se puede usar en combinación con la constante de equilibrio (dado por la medida de  $[A]_{eq}$  y  $[B]_{eq}$ ) para determinar los valores individuales de las constantes de velocidad. La Figura 18.17 presenta un esquema de este proceso.

FIGURA 18.17

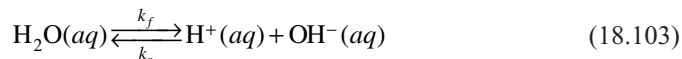
Ejemplo de un experimento de salto de temperatura para una reacción en la que la velocidad de los procesos directo e inverso son de primer orden. Las partes gris oscuro y gris claro de la gráfica indican el tiempo antes y después del salto de temperatura, respectivamente. Después del salto de temperatura,  $[A]$  decrece con el tiempo constantemente en relación con la suma de las constantes de velocidad directa e inversa. El cambio entre las concentraciones de equilibrio presalto y postsalto está dado por  $\xi_0$ .



## SUPLEMENTO

## 18.12 La autoionización del agua: un ejemplo de salto $T$

En la autoionización del agua, el equilibrio de interés es el siguiente:



La reacción es de primer orden en la dirección directa y de segundo orden en la dirección inversa. Las expresiones de velocidad diferencial que describen la evolución temporal de las concentraciones de  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{H}^+$  son como sigue:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = -k_f[\text{H}_2\text{O}] + k_r[\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (18.104)$$

$$\frac{d[\text{H}^+]}{dt} = k_f[\text{H}_2\text{O}] - k_r[\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (18.105)$$

Siguiendo un salto de temperatura a 298 K, el tiempo de relajación medido constante fue de  $37 \mu\text{s}$ . Además, el pH de la disolución es 7. Dada esta información, las constantes de velocidad directa e inversa se pueden determinar como sigue. Primero, la constante de equilibrio tras el salto de temperatura es

$$\frac{k_f^+}{k_r^+} = \frac{[\text{H}^+]_{eq}[\text{OH}^-]_{eq}}{[\text{H}_2\text{O}]_{eq}} = K_c \quad (18.106)$$

La expresión de velocidad diferencial para la extensión del avance de la reacción tras la perturbación está dada por

$$\begin{aligned} \frac{d\xi}{dt} &= -k_f^+[\text{H}_2\text{O}] + k_r^+[\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (18.107) \\ &= -k_f^+(\xi + [\text{H}_2\text{O}]_{eq}) + k_r^+(\xi - [\text{H}^+]_{eq})(\xi - [\text{OH}^-]_{eq}) \\ &= -k_f^+ \left( \xi + \frac{k_r^+}{k_f^+} [\text{H}^+]_{eq} [\text{OH}^-]_{eq} \right) + k_r^+(\xi - [\text{H}^+]_{eq})(\xi - [\text{OH}^-]_{eq}) \\ &= -k_f^+\xi - k_r^+\xi([\text{H}^+]_{eq} + [\text{OH}^-]_{eq}) + \text{O}(\xi^2) \end{aligned}$$

El término último de la Ecuación (18.107) representa términos del orden  $\xi^2$ . Si la extensión del avance de la reacción es pequeña, correspondiendo a una pequeña perturbación de la temperatura del sistema, entonces este término se puede despreciar resultando la siguiente expresión para el avance de reacción en función del tiempo:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\xi(k_f^+ + k_r^+([\text{H}^+]_{eq} + [\text{OH}^-]_{eq})) \quad (18.108)$$

Procediendo como antes, el tiempo de relajación se define como

$$\frac{1}{\tau} = (k_f^+ + k_r^+([\text{H}^+]_{eq} + [\text{OH}^-]_{eq})) \quad (18.109)$$

La sustitución de la Ecuación (18.109) en la Ecuación (18.108) y la integración da lugar a una expresión para la evolución del salto posttemperatura idéntica a la deducida anteriormente en la Ecuación (18.102). Los parámetros necesarios para determinar las constantes de velocidad de la autoionización directa e inversa son las expresiones para el tiempo de relajación [Ecuación (18.109)] y la constante de equilibrio. Recordemos que el tiempo de relajación experimental es de  $37 \mu\text{s}$  ( $1 \mu\text{s} = 10^{-6} \text{s}$ ) de forma que

$$\frac{1}{3.7 \times 10^{-5} \text{s}} = (k_f^+ + k_r^+([\text{H}^+]_{eq} + [\text{OH}^-]_{eq})) \quad (18.110)$$

Además, el pH en el equilibrio es 7, de forma que  $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$ . Finalmente, la concentración de agua a 298 K es 55.4 M. Usando esta información, la ratio de las constantes de velocidad directa e inversa es

$$\frac{k_f^+}{k_r^+} = \frac{[H^+]_{eq}[OH^-]_{eq}}{[H_2O]_{eq}} = \frac{(1 \times 10^{-7} \text{ M})(1 \times 10^{-7} \text{ M})}{55.4 \text{ M}} = 1.81 \times 10^{-16} \text{ M} \quad (18.111)$$

La sustitución de la Ecuación (18.111) en la Ecuación (18.110) da lugar al siguiente valor para la constante de velocidad inversa:

$$\begin{aligned} \frac{1}{3.7 \times 10^{-5} \text{ s}} &= (k_f^+ + k_r^+([H^+]_{eq} + [OH^-]_{eq})) \\ &= (1.81 \times 10^{-16} \text{ M}(k_r^+) + k_r^+(2 \times 10^{-7} \text{ M})) \\ \frac{1}{(3.7 \times 10^{-5} \text{ s})(2 \times 10^{-7} \text{ M})} &\cong k_r^+ \\ 1.35 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} &\cong k_r^+ \end{aligned}$$

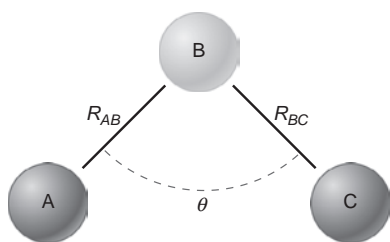
Finalmente, la constante de velocidad directa es

$$k_f^+ = (k_r^+)1.83 \times 10^{-16} \text{ M} = (1.35 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})(1.83 \times 10^{-16} \text{ M}) = 2.47 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$$

Nótese la diferencia sustancial entre las constantes de velocidad directa o inversa, consistente con la cantidad modesta de las especies autoionizadas en agua. Además, las constantes de velocidad directa e inversa son dependientes de la temperatura, y la constante de autoionización también muestra dependencia de la temperatura.

## 18.13 Superficies de energía potencial

En la discusión de la ecuación de Arrhenius, la energética de la reacción se identificó como un factor importante para determinar la velocidad de una reacción. Esta conexión entre cinética de reacción y energética es central para el concepto de superficie de energía potencial. Para ilustrar este concepto, consideremos la siguiente reacción bimolecular:



**FIGURA 18.18**  
Definición de las coordenadas geométricas para la reacción  $AB + C \rightarrow A + BC$ .

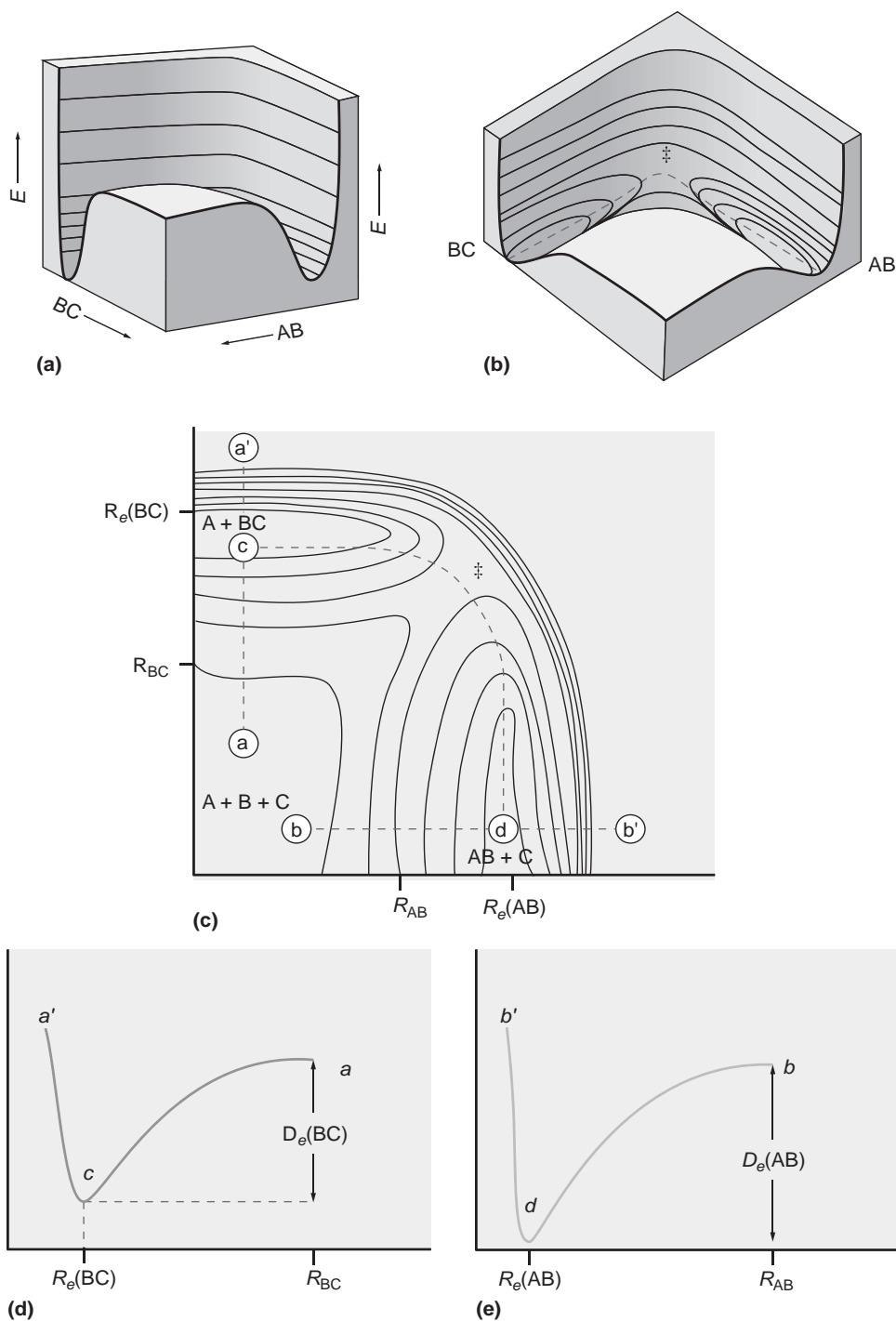
Las especies diatómicas AB y BC son estables, pero supondremos que las especies triatómicas ABC y las especies diatómicas AC no se forman durante el curso de la reacción. Esta reacción se puede interpretar como la interacción de tres átomos y la energía potencial de esta colección de átomos se puede definir con respecto a las posiciones relativas en el espacio. La relación geométrica entre estas especies se define generalmente con respecto a la distancia entre dos de los tres átomos ( $R_{AB}$  y  $R_{BC}$ ), y el ángulo formado entre estas dos distancias, como se ilustra en la Figura 18.18.

La energía potencial del sistema se puede expresar en función de estas coordenadas. La variación de la energía potencial con un cambio según estas coordenadas se puede presentar entonces como un gráfico o superficie denominada **superficie de energía potencial**. Formalmente, para nuestra reacción ejemplo esta superficie sería de cuatro dimensiones (las tres coordenadas geométricas y la energía). La dimensionalidad del problema se puede reducir considerando la energética de la reacción para un valor fijo de una de las coordenadas geométricas. En la reacción ejemplo, los centros de A, B y C se deben alinear durante la reacción de forma que  $\theta = 180^\circ$ . Con este requerimiento, la energía potencial se reduce a un problema de tridimensional, y la gráfica de esta superficie de energía potencial para el caso en que  $\theta = 180^\circ$  se presenta en la Figura 18.19. La gráfica representa la variación de la energía con el desplazamiento según  $R_{AB}$  y  $R_{BC}$  con las flechas indicando la dirección de la separación creciente.

Las Figuras 18.19a y b ilustran la superficie de energía potencial tridimensional y los dos mínimos de esta superficie corresponden a las moléculas diatómicas estables AB y BC. Una forma más conveniente de ver la superficie de energía potencial es usar una **representación de contorno** bidimensional, como se ilustra en la Figura 18.19c. Se puede pensar en esta repre-

FIGURA 18.19

Ilustración de la superficie de energía potencial para la reacción  $AB + C$  en la geometría colineal ( $\theta = 180^\circ$  de la Figura 18.18). (a, b) Vistas tridimensionales de la superficie. (c) Representación del contorno de la superficie con los contornos de la energía equipotencial. La curva de trazos representa el camino de un evento reactivo, correspondiente a la coordenada de reacción. El estado de transición de esta coordenada se indica por el símbolo  $\ddagger$ . (d, e) Las secciones transversales de la superficie de energía potencial según las líneas  $a'-a$  y  $b'-b$ , respectivamente. Estas dos gráficas corresponden al potencial para interacciones de dos cuerpos de B con C, y A con B. [Adaptado de J. H. Noggle, *Physical Chemistry*, Harper Collins, New York, 1996.]

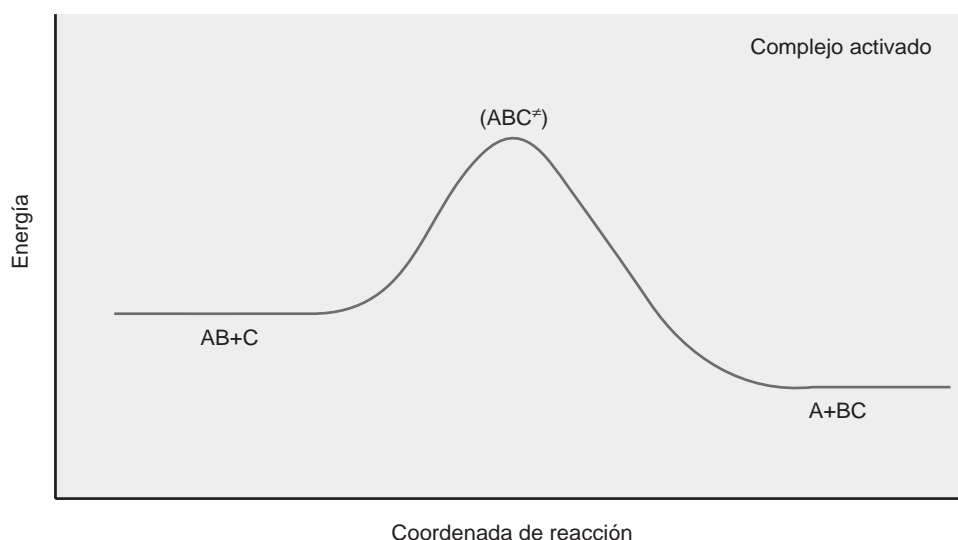


sentación como se ve directamente debajo de la superficie tridimensional presentada en la Figura 18.19b. Las líneas de la representación de contorno conectan las regiones de igual energía. La parte izquierda de abajo de la superficie es una plataforma energética ancha que corresponde a la energía cuando los tres átomos están separados, o el estado disociado  $A + B + C$ . El recorrido correspondiente a la reacción de  $B + C$  para formar  $BC$  está indicado por la línea de trazos entre los puntos  $a$  y  $a'$ . La sección transversal de la superficie de energía potencial según esta línea se presenta en la Figura 18.19d, y este controno es simplemente el diagrama de energía potencial de la molécula diatómica  $BC$ . La profundidad del potencial es igual a la energía de disociación de la diatómica,  $D_e(BC)$ , y el mínimo según  $R_{BC}$  corresponde a la longitud de enlace de equilibrio de la diatómica. La Figura 18.19e presenta el correspondiente diagrama de la diatómica  $AB$ , como se indica en la línea de trazos entre los puntos  $b$  y  $b'$  en la Figura 18.19c.



FIGURA 18.20

Coordenadas de reacción implicando un complejo activado y un intermedio reactivo. La gráfica corresponde a la coordenada de reacción deducida de la línea de trazos entre los puntos *c* y *d* del contorno representado en la Figura 18.19c. El máximo de la energía, según esta coordenada, corresponde al estado de transición y las especies en este máximo se denominan complejo activado.



La línea de trazos entre los puntos *c* y *d* de la Figura 18.19c representa la energía del sistema conforme C se aproxima a AB y reacciona para formar BC y A bajo la restricción de que  $\theta = 180^\circ$ . Este camino representa la reacción de  $AB + C \rightarrow A + BC$ . El máximo de energía según este camino se denomina **estado de transición** y se indica por el símbolo de la doble daga, ‡. La variación de energía al pasar de reactantes a productos según este camino de reacción se puede representar para construir una coordenada de reacción, como se presenta en la Figura 18.20. Nótese que el estado de transición corresponde a un máximo según esta coordenada; por tanto, el complejo activado no es una especie estable (por ejemplo, un intermedio) según la coordenada de reacción.

La discusión de las superficies de energía potencial presentadas sugieren que la cinética y el rendimiento de los productos dependerá del contenido de energía de los reactantes y la orientación relativa de los reactantes. Esta sensibilidad se puede explorar usando técnicas de haces moleculares cruzados. En esta aproximación, reactantes con energías bien definidas se siembran en un haz molecular que intersecta otro haz de reactantes a geometrías del haz bien definidas. Los productos formados en la reacción se pueden analizar en términos de sus energéticas, distribución espacial de los productos y geometría del haz. Esta información experimental se usa entonces para construir una superficie de energía potencial (siguiendo una cantidad sustancial de análisis). Las técnicas de haces moleculares cruzados han proporcionado mucha profundidad en la naturaleza de caminos de reacción reactivos y al final de este capítulo se presentan referencias introductorias y detalladas de esta importante área de investigación.

## 18.14 Teoría del complejo activado

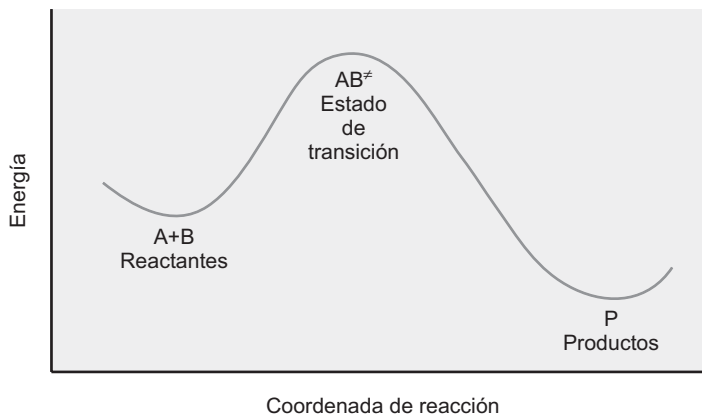
El concepto de equilibrio es central para una descripción teórica de las velocidades de reacción desarrolladas principalmente por Henry Eyring en 1930. Esta teoría, conocida como **teoría del complejo activado** o **teoría del estado de transición**, proporciona una descripción teórica de las velocidades de reacción. Para ilustrar las ideas conceptuales tras la teoría del complejo activado, consideremos la siguiente reacción bimolecular:



La Figura 18.21 ilustra la coordenadas de reacción de este proceso, donde A y B reaccionan para formar un complejo activado que sufre decaimiento, resultando la formación de producto. El **complejo activado** representa el sistema en el estado de transición. Este complejo no es estable y tiene una vida media del orden de uno a unos pocos periodos vibratorios ( $\sim 10^{-14}$  s). Cuando esta teoría se propuso por primera vez, los experimentos fueron

FIGURA 18.21

Ilustración de la teoría del estado de transición. Similar a las coordenadas de reacción descritas previamente, los reactantes (A y B) y los productos (P) están separados por una barrera de energía. El estado de transición es un complejo reactante activado limitado a existir en el máximo de energía libre según la coordenada de reacción.



incapaces de seguir las dinámicas de reacción en escalas de tiempo tan cortas, de forma que no se dispuso de la evidencia del complejo activado correspondiente al estado de transición. Sin embargo, recientes desarrollos en cinética experimental han permitido la investigación de estas especies transitorias y al final de este capítulo se dan unas cuantas referencias.

La teoría del complejo activado implica unas cuantas suposiciones que es importantes que se acepten antes de proceder. La suposición más importante es que existe un equilibrio entre los reactantes y el complejo activado. También se supone que la coordenada de reacción que describe la descomposición del complejo activado se puede representar para un único grado de libertad del complejo activado. Por ejemplo, si la formación de producto implica la ruptura de un enlace, entonces el grado de libertad vibracional correspondiente a la tensión del enlace se toma como coordenada de reacción.

Con esta aproximación en mente, podemos tomar los métodos cinéticos deducidos anteriormente en este capítulo y desarrollar una expresión para la velocidad de formación de los productos. Para el ejemplo de reacción bimolecular de la Ecuación (18.113), el mecanismo cinético correspondiente al modelo de complejo activado descrito anteriormente es



La Ecuación (18.114) representa el equilibrio entre los reactantes y el complejo activado, y la Ecuación (18.115) representa el decaimiento del complejo activado para formar el producto. En la suposición de un equilibrio entre los reactantes y el complejo activado, la expresión de velocidad diferencial para uno de los reactantes (A en este caso) se hace cero, consistente con el equilibrio y se obtiene una expresión de  $[AB^\ddagger]$  como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} = 0 &= -k_1[A][B] + k_{-1}[AB^\ddagger] \\ [AB^\ddagger] &= \frac{k_1}{k_{-1}}[A][B] = \frac{K_c^\ddagger}{c^\circ} [A][B] \end{aligned} \quad (18.116)$$

En la Ecuación (18.116),  $K_c^\ddagger$  es la constante de equilibrio que implica a los reactantes y el complejo activado, y se puede expresar en términos de las funciones de partición molecular de estas especies que se describen en el Capítulo 15. Además,  $c^\circ$  es la concentración del estado estándar (típicamente 1 M), que aparece en la siguiente definición de  $K_c^\ddagger$ :

$$K_c^\ddagger = \frac{[AB^\ddagger]/c^\circ}{([A]/c^\circ)([B]/c^\circ)} = \frac{[AB^\ddagger]c^\circ}{[A][B]}$$

La velocidad de la reacción es igual a la velocidad de formación de producto, que para la ecuación (18.115) es igual a

$$R = \frac{d[P]}{dt} = k_2[AB^\ddagger] \quad (18.117)$$

La sustitución en la Ecuación (18.117) de la expresión de  $[AB^\ddagger]$  proporcionada por la Ecuación (18.116) da lugar a la siguiente expresión para la velocidad de reacción:

$$R = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2 K_c^\ddagger}{c^\circ} [A][B] \quad (18.118)$$

La posterior evaluación de la expresión de la velocidad de reacción requiere que se defina  $k_2$ . Esta constante de velocidad está asociada a la velocidad de decaimiento del complejo activado. Imaginemos que la formación de producto requiere la disociación de un enlace del complejo activado. El complejo activado no es estable; por tanto, el enlace que se disocia debe ser relativamente débil y el complejo se puede disociar con el movimiento inicial según la correspondiente coordenada de tensión del enlace. Por tanto,  $k_2$  está relacionada con la frecuencia de vibración asociada a la tensión del enlace,  $\nu$ . La constante de velocidad es igual a  $\nu$  sólo si cada vez que se forma un complejo activado, se disocia resultando la formación de producto. Sin embargo, es posible que el complejo activado revierta hacia atrás a los reactantes. Si la reacción inversa puede darse, entonces solamente una fracción de los complejos activados que se formen continuarán según la coordenada de reacción y resultará la formación de producto. Para tener en cuenta esta posibilidad, se incluye un término referido como coeficiente de transmisión,  $\kappa$ , en la definición de  $k_2$ :

$$k_2 = \kappa \nu \quad (18.119)$$

Con esta definición de  $k_2$ , la velocidad de reacción es

$$R = \frac{\kappa \nu K_c^\ddagger}{c^\circ} [A][B] \quad (18.120)$$

como establecimos anteriormente, se puede expresar  $K_c^\ddagger$  en términos de la función de partición de los reactantes y del complejo activado, usando las técnicas del Capítulo 15. Además, la función de partición del complejo activado se puede descomponer en un producto de funciones de partición correspondientes a la coordenada de reacción y a los grados de libertad energéticos restantes. Quitando la función de partición de la coordenada reactiva de la expresión de  $K_c^\ddagger$  tenemos

$$K_c^\ddagger = q_{rc} \bar{K}_c^\ddagger = \frac{k_B T}{h\nu} \bar{K}_c^\ddagger \quad (18.121)$$

donde  $q_{rc}$  es la función de partición asociada a la coordenada de reacción,  $\bar{K}_c^\ddagger$  es lo que resta de la constante de equilibrio original en ausencia de  $q_{rc}$  y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. La igualdad final de la Ecuación (18.121) se formula reconociendo que la coordenada vibracional reactiva corresponde a un enlace débil para el que  $h\nu \ll kT$  y es válida la aproximación a alta temperatura para  $q_{rc}$ . Sustituyendo la Ecuación (18.121) en la Ecuación (18.120) da lugar a la siguiente expresión para  $k_2$ :

$$k_2 = \kappa \frac{k_B T}{hc^\circ} \bar{K}_c^\ddagger \quad (18.122)$$

La Ecuación (18.122) es el resultado central de la teoría del complejo activado, y proporciona una conexión entre la constante de velocidad de la formación de producto y los parámetros moleculares de las especies implicadas en la reacción. La evaluación de esta expresión de velocidad requiere que se determine  $\bar{K}_c^\ddagger$ , que está relacionado con las funciones de partición del complejo activado y los reactantes (Capítulo 15). Las funciones de partición de los reactantes se pueden determinar fácilmente usando las técnicas discutidas en los Capítulos 14 y 15; sin embargo, la función de partición del complejo activado requiere alguna reflexión.

La función de partición traslacional del complejo se puede determinar también usando las técnicas descritas anteriormente, pero la determinación de las funciones de partición rotacional y vibracional requiere algún conocimiento de la estructura del complejo activado. La determinación de la función de partición es, además, complicada por el requerimiento de que uno de los grados de libertad vibracional se diseñó como la coordenada reactiva; sin embargo, la identificación de esta coordenada puede estar lejos de ser trivial para un complejo activado con más de un enlace débil. Al mismo tiempo las técnicas computacionales

se pueden usar para proporcionar profundidad en la estructura del complejo activado y ayudan a la determinación de la función de estas especies. Con estas complicaciones admitidas, la Ecuación (18.122) representa un importante logro teórico de la cinética de las reacciones químicas.

Nótese que la presentación de la teoría del complejo activado que se proporciona aquí es una descripción muy rudimentaria de este campo. En el momento presente continúa el trabajo para avanzar y refinar esta teoría, y al final de este capítulo se proporcionan referencias para revisar los artículos que describen los avances significativos en este campo.

Finalizamos esta discusión conectando el resultado de la teoría del complejo activado con las anteriores descripciones termodinámicas de las reacciones químicas. Recordemos de la Termodinámica que la constante de equilibrio  $K_c^\ddagger$  se relaciona con el correspondiente cambio de la energía de Gibbs usando la siguiente definición termodinámica:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K_c^\ddagger \quad (18.123)$$

En esta definición,  $\Delta G^\ddagger$  es la diferencia de la energía de Gibbs entre el estado de transición y los reactantes. Con esta definición de  $K_c^\ddagger$ ,  $k_2$  se convierte (con  $\kappa = 1$  por conveniencia)

$$k_2 = \frac{k_B T}{hc^\circ} e^{-\Delta G^\ddagger/RT} \quad (18.124)$$

Además,  $\Delta G^\ddagger$  se puede relacionar con los cambios de entalpía y entropía, usando

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (18.125)$$

Sustituyendo la Ecuación (18.125) en la Ecuación (18.124) da lugar a

$$k_2 = \frac{k_B T}{hc^\circ} e^{\Delta S^\ddagger/R} e^{-\Delta H^\ddagger/RT} \quad (18.126)$$

La Ecuación (18.126) se denomina **Ecuación de Eyring**. Nótese que la dependencia de la temperatura de la constante de velocidad de reacción predicha por la teoría del estado de transición es diferente de la supuesta por la expresión de Arrhenius de la Ecuación (18.82). En particular, el término preexponencial de la Ecuación de Eyring muestra la dependencia de la temperatura como opuesta a la suposición de independencia de la temperatura del correspondiente término de la expresión de Arrhenius. Sin embargo, ambas, la ecuación de Eyring y la expresión de Arrhenius proporcionan la dependencia de la temperatura de las constantes de velocidad; por tanto, se podría esperar que los parámetros de la ecuación de Eyring ( $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$ ) se pueden relacionar con los correspondientes parámetros de la expresión de Arrhenius ( $E_a$  y  $A$ ). Para deducir esta relación, comenzamos con una modificación de la Ecuación (18.82) donde la energía de activación de Arrhenius se escribe como

$$E_a = RT^2 \left( \frac{d \ln k}{dT} \right) \quad (18.127)$$

Sustituyendo en  $k$  la expresión de  $k_2$  dada en la Ecuación (18.122) obtenemos

$$E_a = RT^2 \left( \frac{d}{dT} \ln \left( \frac{k_B T}{hc^\circ} \bar{K}_c^\ddagger \right) \right) = RT + RT^2 \left( \frac{d \ln \bar{K}_c^\ddagger}{dT} \right)$$

De la Termodinámica (Capítulo 6), la derivada con respecto a la temperatura de  $\ln(K_c)$  es igual a  $\Delta U/RT^2$ . Empleando esta definición en la ecuación previa, resulta la siguiente:

$$E_a = RT + \Delta U^\ddagger$$

También hacemos uso de la definición termodinámica de entalpía,  $H = U + PV$ , para escribir

$$\Delta U^\ddagger = \Delta H^\ddagger - \Delta(PV)^\ddagger \quad (18.128)$$

En la Ecuación (18.128), el término  $\Delta(PV)^\ddagger$  está relacionado con la diferencia del producto  $PV$  con respecto al complejo activado y a los reactantes. Para una reacción en fase disolución,  $P$  es constante y el cambio de  $V$  es despreciable, de forma que  $\Delta U^\ddagger \cong \Delta H^\ddagger$  y la energía de activación en términos de  $\Delta H^\ddagger$  es

$$E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad (\text{disoluciones}) \quad (18.129)$$

La comparación de este resultado con la Ecuación (18.126) demuestra que el factor preexponencial de Arrhenius es en este caso

$$A = \frac{ek_B T}{hc^\circ} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (\text{disoluciones, bimolecular}) \quad (18.130)$$

Para reacciones unimoleculares en fase disolución,  $\Delta U^\ddagger \cong \Delta H^\ddagger$  y la energía de activación de una reacción en fase disolución es idéntica a la Ecuación (18.129). Todo lo que cambia con relación al caso bimolecular es el factor preexponencial de Arrhenius resultando que

$$A = \frac{ek_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (\text{disoluciones, unimolecular}) \quad (18.131)$$

Para una reacción en fase gas,  $\Delta(PV)^\ddagger$  de la Ecuación (18.128) es proporcional a la diferencia en el número de moles entre el estado de transición y los reactantes. Para una reacción unimolecular ( $\Delta n^\ddagger = 0$ ), bimolecular ( $\Delta n^\ddagger = -1$ ) y trimolecular ( $\Delta n^\ddagger = -2$ ),  $E_a$  y  $A$  están dadas por

$$\text{gas, uni} \quad E_a = \Delta H^\ddagger + RT \quad A = \frac{ek_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (18.132)$$

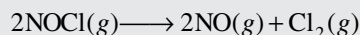
$$\text{gas, bi} \quad E_a = \Delta H^\ddagger + 2RT \quad A = \frac{e^2 k_B T}{hc^\circ} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (18.133)$$

$$\text{gas, tri} \quad E_a = \Delta H^\ddagger + 3RT \quad A = \frac{e^3 k_B T}{h(c^\circ)^2} e^{\Delta S^\ddagger/R} \quad (18.134)$$

Nótese ahora que ambos, el término de energía de activación de Arrhenius y el factor preexponencial, se espera que no muestren dependencia de la temperatura. Si  $\Delta H^\ddagger \gg RT$ , entonces la dependencia de la temperatura de  $E_a$  será modesta. Nótese que si la entalpía del estado de transición es menor que la de los reactantes, entonces la velocidad de reacción puede ser más rápida ¡al disminuir la temperatura! Pero la diferencia de entropía entre el estado de transición y los reactantes es también importante para determinar la velocidad. Si la diferencia de entropía es positiva y la energía de activación es próxima a cero, la velocidad de reacción está determinada por la entropía más que por los factores entálpicos.

#### PROBLEMA EJEMPLO 18.10

La reacción de descomposición térmica de los haluros de nitrosilo es importante en la química troposférica. Por ejemplo, consideremos la descomposición del NOCl:



Los parámetros de Arrhenius para esta reacción son  $A = 1.00 \times 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $E_a = 104 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Calcular  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  para esta reacción con  $T = 300 \text{ K}$ .

#### Solución

Ésta es una reacción bimolecular, de forma que

$$\begin{aligned} \Delta H^\ddagger &= E_a - 2RT = 104 \text{ kJ mol}^{-1} - 2(8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})(300 \text{ K}) \\ &= 104 \text{ kJ mol}^{-1} - (4.99 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}) \left( \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \right) = 99.0 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\ddagger &= R \ln \left( \frac{A h c^\circ}{e^2 k T} \right) \\ &= (8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \ln \left( \frac{(1.00 \times 10^{13} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1})(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(1 \text{ M})}{e^2 (1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1})(300 \text{ K})} \right) \\ &= -12.7 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Una de las utilidades de este cálculo es que el signo y magnitud de  $\Delta S^\ddagger$  proporciona información sobre la estructura del complejo activado del estado de transición relativa a los reactantes. El valor negativo en este ejemplo ilustra que el complejo activado tiene una entropía más baja (o está más ordenado) que los reactantes. Esta observación es consistente con un mecanismo en el que los dos reactantes NOCl forman un complejo que, eventualmente, decae para producir NO y Cl.

## Para lecturas adicionales

- Brooks, P. R., "Spectroscopy of Transition Region Species", *Chemical Reviews* 87 (1987), 167.
- Callender, R. H., R. B. Dyer, R. Blimanshin y W. H. Woodruff, "Fast Events in Protein Folding: The Time Evolution of a Primary Process", *Annual Review of Physical Chemistry* 49 (1998), 173.
- Castellan, G. W., *Physical Chemistry*. Addison-Wesley, Reading, MA, 1983.
- Eyring, H., S. H. Lin y S. M. Lin, *Basic Chemical Kinetics*. Wiley, New York, 1980.
- Frost, A. A. y R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*. Wiley, New York, 1961.
- Hammes, G. G., *Thermodynamics and Kinetics for the Biological Sciences*. Wiley, New York, 2000.
- Laidler, K. J., *Chemical Kinetics*. Harper & Row, New York, 1987.
- Martin, J.-L. y M. H. Vos, "Femtosecond Biology", *Annual Review of Biophysical and Biomolecular Structure* 21 (1992), 1999.
- Pannetier, G. y P. Souchay, *Chemical Kinetics*. Elsevier, Amsterdam, 1967.
- Schoenlein, R. W., L. A. Peteanu, R. A. Mathies y C. V. Shank, "The First Step in Vision: Femtosecond Isomerization of Rhodopsin", *Science* 254 (1991), 412.
- Steinfeld, J. I., J. S. Francisco y W. L. Hase. *Chemical Kinetics and Dynamics*. Prentice-Hall, Upper Saddle River, NJ, 1999.
- Truhlar, D. G., W. L. Hase y J. T. Hynes, "Current Status in Transition State Theory", *Journal of Physical Chemistry* 87 (1983), 2642.
- Vos, M. H., F. Rappaport, J.-C. Lambry, J. Breton y J.-L. Martin, "Visualization of Coherent Nuclear Motion in a Membrane Protein by Femtosecond Spectroscopy", *Nature* 363 (1993), 320.
- Zewail, H., "Laser Femtochemistry", *Science* 242 (1988), 1645.

## Vocabulario

aproximación del estado estacionario	intermedio	reacciones paralela
cinética química	ley de velocidad	reacciones reversible
complejo activado	mecanismo de reacción	rendimiento
constante de velocidad	método aislado	representación de contorno
coordenada de reacción	método de Euler	salto de temperatura
ecuación de Eyring	método de las velocidades iniciales	superficie de energía potencial
energía de activación	métodos de perturbación-relajación	técnicas de flujo detenido
estado de transición	métodos físicos	técnicas de fotólisis de flash
etapa determinante de la velocidad	métodos químicos	teoría del complejo activado
etapas elementales de reacción	molecularidad	teoría del estado de transición
expresión de Arrhenius	orden de reacción	velocidad de conversión
expresiones de la ley de velocidad	reacción de primer orden	velocidad de reacción
integrada	reacción secuencial	velocidad inicial
factor de frecuencia	reacciones de segundo orden (tipo I)	vida media
factor preexponencial de Arrhenius	reacciones de segundo orden (tipo II)	

## Cuestiones sobre conceptos

**C18.1** ¿Por qué la estequiometría de la reacción no es generalmente suficiente para determinar el orden de reacción?

**C18.2** ¿Qué es una etapa química elemental y cómo se usa en cinética?

**C18.3** ¿Cuál es la diferencia entre los métodos químicos y físicos para estudiar la cinética química?

**C18.4** ¿Cuál es el método de las velocidades iniciales y por qué se usa en los estudios cinéticos?

**C18.5** ¿Cuál es la ley de velocidad y cómo se determina?

**C18.6** ¿Cuál es la diferencia entre una reacción de primer orden y una reacción de segundo orden?

**C18.7** ¿Qué es una vida media? ¿Es la vida media de una reacción de primer orden dependiente de la concentración?

**C18.8** En una reacción secuencial ¿qué es un intermedio?

**C18.9** ¿Qué significa etapa determinante de la velocidad en una reacción secuencial?

**C18.10** ¿Cuál es la aproximación del estado estacionario, y cuándo se emplea esta aproximación?

**C18.11** En una reacción paralela en la que se pueden formar dos productos a partir del mismo reactante ¿qué determina la extensión en la que un producto se forma sobre el otro?

**C18.12** ¿Cuál es la definición cinética de equilibrio?

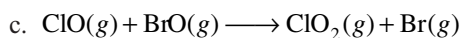
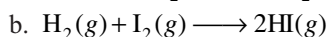
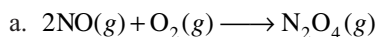
**C18.13** En un experimento de salto de temperatura, ¿por qué un cambio de temperatura provoca un cambio de equilibrio?

**C18.14** ¿Qué es estado de transición? ¿Cómo se usa el concepto de estado de transición en la teoría del complejo activado?

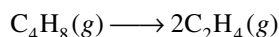
**C18.15** ¿Cuál es la relación entre los parámetros de la ecuación de Arrhenius y la ecuación de Eyring?

## Problemas

**P18.1** Exprese la velocidad de reacción con respecto a cada especie en las siguientes reacciones:



**P18.2** Considere la descomposición de primer orden del ciclobutano a  $438^\circ\text{C}$  a volumen constante:



a. Exprese la velocidad de reacción en términos del cambio de presión total en función del tiempo.

b. La constante de velocidad de la reacción es  $2.48 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . ¿Cuál es la vida media?

c. Después de la iniciación de la reacción, ¿cuánto tardará la presión inicial del  $\text{C}_4\text{H}_8$  en caer al 90% de su valor inicial?

**P18.3** Como se discute en el texto, la presión total del sistema se puede usar para controlar el progreso de una reacción química. Considere la reacción:  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(g) \longrightarrow \text{SO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$ . La reacción se inicia y se obtienen los siguientes datos:

Tiempo (h)	0	3	6	9	12	15
$P_{\text{Total}}$ (kPa)	11.07	14.79	17.26	18.90	19.99	20.71

a. ¿Es de primero o de segundo orden con respecto a  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ?

b. ¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?

**P18.4** Considere la reacción que implica al azul de bromofenol (BPB) y  $\text{OH}^-$ :  $\text{BPB}(aq) + \text{OH}^-(aq) \longrightarrow \text{BPBOH}^-(aq)$ . La concentración de BPB se puede controlar por la absorción de esta especie usando la ley de Beer-Lambert. En esta ley, la absorción,  $A$ , y la concentración están relacionadas linealmente.

a. Expresar la velocidad de reacción en términos del cambio de absorbancia en función del tiempo.

b. Sea  $A_o$  la absorbancia debida a BPB al comienzo de la reacción. Suponiendo que la reacción es de primer orden con respecto a ambos reactantes, ¿cómo se espera que cambie la absorbancia de BPB con el tiempo?

c. Dada su respuesta a la parte (b), ¿qué gráfica podría construir para determinar la constante de velocidad de la reacción?

**P18.5** Para las siguientes expresiones de la velocidad, establecer el orden de la reacción con respecto a cada especie, el orden total de la reacción y las unidades de la constante de velocidad,  $k$ :

a.  $\text{Velocidad} = k[\text{ClO}][\text{BrO}]$

b.  $\text{Velocidad} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$

c.  $\text{Velocidad} = k \frac{[\text{HI}]^2[\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^{1/2}}$

**P18.6** ¿Cuál es el orden global de la reacción correspondiente a las siguientes constantes de velocidad?

a.  $k = 1.63 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

b.  $k = 1.63 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$

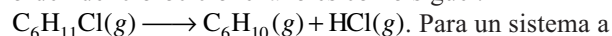
c.  $k = 1.63 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1/2} \text{ s}^{-1}$

**P18.7** Se investigó la velocidad de reacción en función de las presiones iniciales de reactante, para la reacción  $2\text{NO}(g) + 2\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$  y se obtuvieron los siguientes resultados:

Experimento	$P_o \text{ H}_2$ (kPa)	$P_o \text{ N}_2$ (kPa)	Velocidad (kPa s <sup>-1</sup> )
1	53.3	40.0	0.137
2	53.3	20.3	0.033
3	38.5	53.3	0.213
4	19.6	53.3	0.105

¿Cuál es la expresión de la ley de velocidad de esta reacción?

**P18.8** (Retando) La descomposición térmica de primer orden del clorociclohexano es como sigue:



volumen constante se midieron las siguientes presiones totales en función del tiempo:

Tiempo (s)	P (torr)	Tiempo (s)	P (torr)
3	237.2	24	332.1
6	255.3	27	341.1
9	271.3	30	349.3
12	285.8	33	356.9
15	299.0	36	363.7
18	311.2	39	369.9
21	322.2	42	375.5

a. Deduzca la relación siguiente para una reacción de primer orden:  $P(t_2) - P(t_1) = (P(t_\infty) - P(t_0))e^{-kt_1}(1 - e^{-k(t_2-t_1)})$ . En esta relación,  $P(t_1)$  y  $P(t_2)$  son las presiones a dos tiempos específicos;  $P(t_0)$  es la presión cuando se inicia la reacción,  $P(t_\infty)$  es la presión cuando se completa la reacción, y  $k$  es la constante de velocidad de la reacción. Para deducir esta expresión:

- Dada la dependencia de primer orden de la reacción, escriba la expresión de la presión del clorociclohexano a un tiempo específico,  $t_1$ .
  - Escriba la expresión de la presión a otro tiempo,  $t_2$ , que es igual a  $t_1 + \Delta$  donde delta es una cantidad fija en el tiempo.
  - Escriba las expresiones para  $P(t_\infty) - P(t_1)$  y  $P(t_\infty) - P(t_2)$ .
  - Reste las dos expresiones de la parte (iii).
- b. Usando el log natural de la relación del apartado (a) y los datos proporcionados en la tabla dada anteriormente en este problema, determine la constante de velocidad de la descomposición del clorociclohexano. (Pista: transforme los datos de la tabla definiendo  $t_2 - t_1$  constante, por ejemplo, 9 s.)

**P18.9** Le dan los siguientes datos para la descomposición del acetaldehído:

Concentración inicial (M)	$9.72 \times 10^{-3}$	$4.56 \times 10^{-3}$
Vida media (s)	328	572

Determine el orden de la reacción y la constante de velocidad para la reacción.

**P18.10** Considere la reacción esquemática  $A \xrightarrow{k} P$ .

- Si la reacción es de orden un medio en  $[A]$ , ¿cuál es la expresión de la ley de velocidad integrada para esta reacción?
- ¿Qué gráfica puede construir para determinar la constante de velocidad  $k$  para la reacción?
- ¿Cuál será la vida media para esta reacción? ¿Dependerá de la concentración inicial de reactante?

**P18.11** Una cierta reacción es de primer orden, y 540 s después de iniciarse la reacción, queda el 32.5% del reactante.

- ¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?
- ¿A qué tiempo tras la iniciación de la reacción quedará el 10% del reactante?

**P18.12** La vida media del  $^{238}\text{U}$  es  $4.5 \times 10^9$  años. ¿Cuántas desintegraciones ocurren en 1 min en una muestra de 10-mg de este elemento?

**P18.13** Está llevando a cabo un experimento usando fenilalanina marcada con  $^3\text{H}$  (vida media =  $4.5 \times 10^3$  días) en la que se han marcado los cinco hidrógenos aromáticos. Para llevar a cabo el experimento, la actividad inicial no se puede ser menor del 10% de la actividad inicial cuando la muestra se recibió. ¿Cuánto puede esperar después de recibir la muestra antes de llevar a cabo el experimento?

**P18.14** Una fuente conveniente de rayos gamma para investigación en química de la radiación es  $^{60}\text{Co}$ , que sufre el siguiente proceso de decaimiento:  $^{60}_{27}\text{Co} \xrightarrow{k} ^{60}_{28}\text{Ni} + \beta^- + \gamma$ . La vida media del  $^{60}\text{Co}$  es  $1.9 \times 10^3$  días.

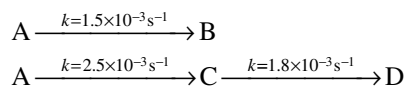
- ¿Cuál es la constante de velocidad para el decaimiento?
- ¿Cuánto tardará una muestra de  $^{60}\text{Co}$  para decaer a la mitad de su concentración original?

**P18.15** El crecimiento de una colonia de bacterias se puede modelar como un proceso de primer orden en el que la probabilidad de la división celular es lineal con respecto al tiempo, de forma que  $dN/N = \zeta dt$ , donde  $dN$  es el número de células que se dividen en el intervalo de tiempo  $dt$  y  $\zeta$  es una constante.

- Use la expresión precedente para demostrar que el número de células de la colonia está dado por  $N = N_0 e^{\zeta t}$ , donde  $N$  es el número de colonias de células y  $N_0$  es el número de colonias presentes a  $t = 0$ .
- El tiempo de generación es la cantidad de tiempo que tarda para que el número de células se duplique. Usando la respuesta del apartado (a), deducir una expresión para el tiempo de generación.
- En la leche a  $37^\circ\text{C}$ , la bacteria *lactobacillus acidophilus* tiene un tiempo de generación de cerca de 75 min. Construir una gráfica de la concentración de *acidophilus* en función del tiempo para intervalos de 15, 30, 45, 60, 90, 120 y 150 min después de que se introduce una colonia de tamaño  $N_0$  en un recipiente de leche.

**P18.16** Demostrar que la ratio de la vida media a la vida tres cuartos,  $t_{1/2}/t_{3/4}$ , para una reacción que es de orden  $n$  ( $n > 1$ ) en el reactante  $A$  se puede escribir en función sólo de  $n$  (esto es, no hay dependencia de la concentración con la ratio).

**P18.17** Dado el siguiente esquema cinético y las constantes de velocidad asociadas, determine los perfiles de concentración de todas las especies usando el método de Euler. Suponga que la reacción se inicia con sólo el reactante  $A$  presente a la concentración inicial 1 M. Para llevar a cabo este cálculo, puede usar un programa de hoja de cálculo como Excel.



**P18.18** Para la reacción secuencial  $A \xrightarrow{k_A} B \xrightarrow{k_B} C$ , las constantes de velocidad son  $k_A = 5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$  y  $k_B = 3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ . Determine el tiempo al que  $[B]$  es máxima.

**P18.19** Para la reacción secuencial  $A \xrightarrow{k_A} B \xrightarrow{k_B} C$ ,  $k_A = 1.00 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Usando un programa de hoja de cálculo, tal



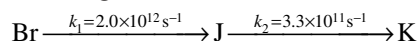
como Excel, represente la concentración de cada especie para los casos en que  $k_B = 10k_A$ ,  $k_B = 1.5k_A$  y  $k_B = 0.1k_A$ . Suponga que solo está presente el reactante cuando se inicia la reacción.

**P18.20** (Retando) Para la reacción secuencial del Problema P18.19, represente la concentración de cada especie para el caso en que  $k_B = k_A$ . ¿Puede usar la expresión analítica de  $[B]$  en este caso?

**P18.21** Para una reacción de segundo orden del tipo II, la reacción completa un 60% en 60 segundos cuando  $[A]_0 = 0.1 \text{ M}$  y  $[B]_0 = 0.5 \text{ M}$ .

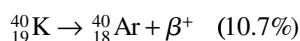
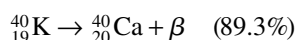
- ¿Cuál es la constante de velocidad de esta reacción?
- ¿Cambiará el tiempo para que la reacción complete el 60% si las concentraciones de reactante inicial decrecen en un factor de 2?

**P18.22** La bacteriorodopsina es una proteína encontrada en *Halobacterium halobium* que convierte la energía luminosa en un gradiente de protones transmembrana que se usan para síntesis de ATP. Después de que la luz se absorbe por las proteínas, ocurre la siguiente secuencia inicial de la reacción:



- ¿A qué tiempo se dará la máxima concentración del intermedio J?
- Construir representaciones de la concentración de cada especie frente al tiempo.

**P18.23** Las bananas a menudo son radiactivas debido a la presencia de cantidades sustanciales de potasio. El potasio 40 decae por dos caminos diferentes:

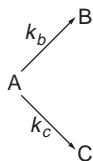


La vida media del decaimiento del potasio es  $1.3 \times 10^9$  años. Determine las constantes de velocidad para los canales individuales.

**P18.24** En la estratosfera, la constante de velocidad de la conversión de ozono a oxígeno por el cloro atómico es  $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$  [ $k = 1.7 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} e^{-260\text{K}/T}$ ].

- ¿Cuál es la velocidad de esta reacción a 20 km donde  $[\text{Cl}] = 5 \times 10^{-17} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_3] = 8 \times 10^{-9} \text{ M}$  y  $T = 220 \text{ K}$ ?
- Las concentraciones reales a 45 km son  $[\text{Cl}] = 3 \times 10^{-15} \text{ M}$  y  $[\text{O}_3] = 8 \times 10^{-11} \text{ M}$ . ¿Cuál es la velocidad de reacción a esta altitud donde  $T = 270 \text{ K}$ ?
- (Opcional) Dadas las concentraciones del apartado (a), ¿qué concentraciones esperaría a 45 km suponiendo que la gravedad representa la fuerza operativa que define la energía potencial?

**P18.25** Se lleva a cabo un experimento en la siguiente reacción en paralelo:



Dos cosas se han determinado: (1) el rendimiento de B a una temperatura dada y se obtiene que es 0.3 y (2) las constantes de velocidad, bien descritas por la expresión de Arrhenius, siendo la activación de la formación de B y C, 27 y 34 kJ mol<sup>-1</sup>, respectivamente y con idénticos factores preexponenciales. Demostrar que estos dos enunciados son inconsistentes entre sí.

**P18.26** Una “regla del pulgar” estándar para las reacciones activadas térmicamente es que la velocidad de reacción se dobla cada 10 K de aumento de la temperatura. ¿Es este enunciado realmente independiente de la energía de activación (suponiendo que ésta sea positiva e independiente de la temperatura)?

**P18.27** Calcular la ratio de las constantes de velocidad de dos reacciones térmicas con igual término preexponencial de Arrhenius, pero energías de activación que difieren en 1, 10 y 30 kJ/mol.

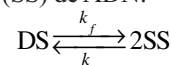
**P18.28** La constante de velocidad de la reacción del hidrógeno con el yodo es  $2.45 \times 10^{-4} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 302°C y  $0.950 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  a 508°C.

- Calcular la energía de activación y el factor preexponencial de Arrhenius de esta reacción.
- ¿Cuál es el valor de la constante de velocidad a 400°C?

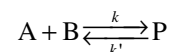
**P18.29** Considere la descomposición térmica de 1 atm de  $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$  a acetona  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  y etano  $(\text{C}_2\text{H}_6)$ , que ocurre con una velocidad constante de  $0.0019 \text{ s}^{-1}$ . Después de la iniciación de la reacción, ¿qué tiempo es de esperar que la presión sea de 1.8 atm?

**P18.30** A 552.3 K, la constante de velocidad para la descomposición térmica del  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  es  $1.02 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Si la energía de activación es 210 kJ mol<sup>-1</sup>, calcule el factor preexponencial de Arrhenius y determine la constante de velocidad a 600 K.

**P18.31** La fusión de la doble hebra del ADN en dos simples hebras se puede iniciar usando los métodos de salto de temperatura. Deducir la expresión para el tiempo de relajación del salto T para el siguiente equilibrio implicando la doble hebra (DS) y la simple hebra (SS) de ADN:



**P18.32** Considere la reacción



Se lleva a cabo un experimento de salto de temperatura donde el tiempo de relajación constante que se mide es 310 μs, resultando un equilibrio en que  $K_{eq} = 0.7$  con  $[\text{P}]_{eq} = 0.2 \text{ M}$ . ¿Qué son  $k$  y  $k'$ ? (¡Mire las unidades!)

**P18.33** Se mide la descomposición unimolecular de urea en disolución acuosa a dos temperaturas diferentes y se observan los siguientes resultados:

Número de ensayo	Temperatura (°C)	$k$ (s <sup>-1</sup> )
1	60.0	$1.2 \times 10^{-7}$
2	71.5	$4.40 \times 10^{-7}$

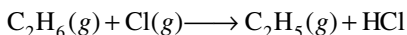
- a. Determine los parámetros de Arrhenius para la reacción.  
 b. Usando esos parámetros, determine  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  como describe la ecuación de Eyring.

**P18.34** La descomposición en fase gas del bromuro de etilo es una reacción de primer orden, con una constante de velocidad que muestra la siguiente dependencia con la temperatura:

Número de ensayo	Temperatura (K)	$k$ ( $s^{-1}$ )
1	800	0.036
2	900	1.410

- a. Determine los parámetros de Arrhenius para esta reacción.  
 b. Usando estos parámetros, determine  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  como describe la ecuación de Eyring.

**P18.35** La abstracción de hidrógeno de hidrocarburos por cloro atómico es un mecanismo de pérdida de Cl en la atmósfera. Considere la reacción de Cl con etano:



Esta reacción se estudió en el laboratorio y se obtuvieron los siguientes datos:

$T$ (K)	$10^{-10} k$ ( $M^{-2}s^{-1}$ )
270	3.43
370	3.77
470	3.99
570	4.13
670	4.23

- a. Determine los parámetros de Arrhenius para esta reacción.  
 b. En la tropopausa (el límite entre la troposfera y la estratosfera localizada aproximadamente a 11 km por encima de la superficie de la Tierra), la temperatura es aproximadamente 220 K. ¿Qué constante de velocidad espera a esta temperatura?

- c. Usando los parámetros de Arrhenius obtenidos en la parte (a), determine los parámetros de Eyring  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  para esta reacción.

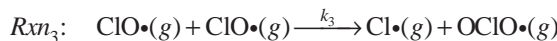
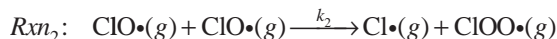
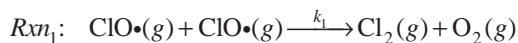
**P18.36** Considere la isomerización “unimolecular” del metilcianuro, una reacción que se discutirá en detalle en el Capítulo 19:  $CH_3NC(g) \longrightarrow CH_3CN(g)$ . Los parámetros de Arrhenius de esta reacción son  $A = 2.5 \times 10^{16} s^{-1}$  y  $E_a = 272 kJ mol^{-1}$ . Determine los parámetros de  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  para esta reacción con  $T = 300 K$ .

**P18.37** Las reacciones que implican al radical hidróxilo (OH) son extremadamente importantes en la química de la atmósfera. La reacción del radical hidróxilo con hidrógeno molecular es:



Determine los parámetros de Eyring  $\Delta H^\ddagger$  y  $\Delta S^\ddagger$  para esta reacción en que  $A = 8 \times 10^{13} M^{-1} s^{-1}$  y  $E_a = 42 kJ mol^{-1}$ .

**P18.38** El monóxido de cloro (ClO) muestra tres autorreacciones bimoleculares:



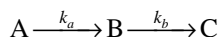
La siguiente tabla proporciona los parámetros de Arrhenius para esta reacción:

	$A$ ( $M^{-1} s^{-1}$ )	$E_a$ (kJ/mol)
$Rxn_1$	$6.08 \times 10^8$	13.2
$Rxn_2$	$1.79 \times 10^{10}$	20.4
$Rxn_3$	$2.11 \times 10^8$	11.4

- a. ¿Para qué reacción es mayor  $\Delta H^\ddagger$  y cuánto en relación a la reacción siguiente más próxima?  
 b. ¿Para qué reacción es menor  $\Delta S^\ddagger$  y cuánto en relación a la reacción siguiente más próxima?

## Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

**W18.1** En este problema, se exploran los perfiles de concentración en función de la constante de velocidad para el siguiente esquema de reacción secuencial:

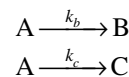


Los estudiantes varían las constante de velocidad  $k_a$  y  $k_b$  y exploran el siguiente comportamiento:

- a. La variación de las concentraciones conforme se varían las constantes de velocidad.  
 b. La comparación de la concentración máxima de intermedio determinada por simulación y a través de computación.

- c. Visualización de las condiciones en las que es válida la velocidad de la aproximación de la etapa límite.

**W18.2** En esta simulación, se estudia el comportamiento cinético de las siguientes reacciones paralelas:



Se estudia la variación de las concentraciones en función de  $k_b$  y  $k_c$ . Además, se compara el rendimiento de los productos de reacción determinado a partir de los valores relativos de  $k_b$  y  $k_c$  con los resultados de la simulación.

# Mecanismos de reacciones complejas

## ESQUEMA DEL CAPÍTULO

- 19.1 Mecanismos de reacción y leyes de velocidad
- 19.2 La aproximación del preequilibrio
- 19.3 El mecanismo de Lindemann
- 19.4 Catálisis
- 19.5 Reacciones en cadena radical
- 19.6 Polimerización en cadena radical
- 19.7 Explosiones
- 19.8 Fotoquímica

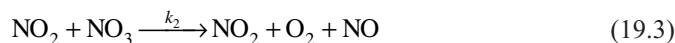
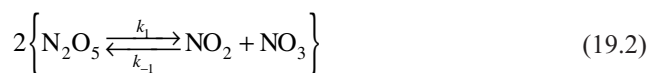
En este capítulo, las técnicas cinéticas desarrolladas en el capítulo previo se aplican a reacciones complejas. Se exploran los mecanismos de reacción y su uso para predecir las expresiones de la ley de velocidad de reacción. Se presenta la aproximación de pre-equilibrio y se usa en la evaluación de reacciones catalíticas incluyendo la catálisis enzimática. Además, se describen los procesos catalíticos homogéneos y heterogéneos. Se discuten reacciones que implican radicales incluyendo la polimerización y las explosiones iniciadas por radicales. El capítulo concluye con una introducción a la fotoquímica. El tema de la unificación junto a estos aparentemente diferentes tópicos es que todos los mecanismos de reacción de estos fenómenos se pueden desarrollar usando las técnicas de la cinética química elemental. Aparentemente las reacciones complejas se pueden descomponer en una serie de etapas cinéticas bien definidas, proporcionando, por tanto, una profundidad sustancial a la dinámica de las reacciones químicas subyacentes. ■

## 19.1 Mecanismos de reacción y leyes de velocidad

Los **mecanismos de reacción** se definen como la colección de los procesos cinéticos individuales o etapas implicadas en la transformación de reactantes a productos. La expresión de la ley de velocidad de una reacción química, incluyendo el orden de la reacción, depende enteramente del mecanismo de reacción. Para que un mecanismo de reacción sea válido, el orden de la reacción predicho por el mecanismo debe estar de acuerdo con el orden determinado experimentalmente. Consideremos la siguiente reacción:



Un mecanismo posible de esta reacción es una única etapa que consta de una colisión bimolecular entre dos moléculas de  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Un mecanismo de reacción que consta de una única etapa elemental se denomina **reacción simple**. La ley de velocidad predicha por este mecanismo es de segundo orden con respecto a  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Sin embargo, la ley de velocidad determinada experimentalmente para esta reacción es de primer orden en  $\text{N}_2\text{O}_5$ , no de segundo orden. Por tanto, el mecanismo de una etapa única no puede ser correcto. Para explicar la dependencia del orden observado de la velocidad de reacción, se propuso el mecanismo siguiente:



Este mecanismo es un ejemplo de una **reacción compleja**, definido como una reacción que tiene lugar en dos o más etapas elementales. En este mecanismo, la primera etapa, Ecuación

(19.2), representa un equilibrio entre  $N_2O_5$  y  $NO_2$  y  $NO_3$ . En la segunda etapa, Ecuación (19.3), la reacción bimolecular de  $NO_2$  y  $NO_3$  produce la disociación de  $NO_3$  a los productos  $NO$  y  $O_2$ . En la etapa final de la reacción, la Ecuación (19.4),  $NO$  y  $NO_3$  sufren una reacción bimolecular para producir  $2NO_2$ .

Además del reactante ( $N_2O_5$ ) y los productos de la reacción global ( $NO_2$  y  $O_2$ ), aparecen otras dos especies en el mecanismo ( $NO$  y  $NO_3$ ) que no están en la reacción global de la Ecuación (19.1). Estas especies se denominan **intermedios de reacción**. Los intermedios de la reacción que se forman en una etapa del mecanismo deben consumirse en una etapa posterior. Dado este requerimiento, la etapa 1 de la reacción debe ocurrir dos veces, en orden a equilibrar el  $NO_3$  que aparece en las etapas 2 y 3. Por tanto, hemos multiplicado esta reacción por dos en la Ecuación (19.2) para resaltar que esa etapa debe ocurrir dos veces por cada ocurrencia de las etapas 2 y 3. El número de veces que ocurre una etapa dada en un mecanismo de reacción se denomina **número estequiométrico**. En el mecanismo en discusión, la etapa 1 tiene un número estequiométrico de dos, mientras que las otras dos etapas tienen números estequiométricos de uno. Con los números estequiométricos correctos, la suma de las etapas de reacción elementales producirá una reacción global que es estequiométricamente equivalente a la reacción de interés.

Para que un mecanismo de reacción se considere válido debe ser consistente con la ley de velocidad determinada experimentalmente. Usando el mecanismo descrito por las Ecuaciones (19.2) a (19.4), la velocidad de la reacción es

$$R = -\frac{1}{2} \frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{1}{2} (k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3]) \quad (19.5)$$

Nótese que el número estequiométrico de la reacción no está incluido en la expresión diferencial de la velocidad. La Ecuación (19.5) corresponde a la pérdida de  $N_2O_5$  por decaimiento unimolecular y la producción por la reacción bimolecular de  $NO_2$  con  $NO_3$ . Como discutimos anteriormente,  $NO$  y  $NO_3$  son intermedios de la reacción. Escribir la expresión de velocidad de estas especies y aplicar la aproximación del estado estacionario a las concentraciones de ambos intermedios (Sección 18.7.3) da lugar a

$$\frac{d[NO]}{dt} = 0 = k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] \quad (19.6)$$

$$\frac{d[NO_3]}{dt} = 0 = k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3[NO][NO_3] \quad (19.7)$$

La Ecuación (19.6) se puede reescribir para producir la siguiente expresión para  $[NO]$ :

$$[NO] = \frac{k_2[NO_2]}{k_3} \quad (19.8)$$

Sustituyendo este resultado en la Ecuación (19.7) obtenemos

$$\begin{aligned} 0 &= k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - k_2[NO_2][NO_3] - k_3 \left( \frac{k_2[NO_2]}{k_3} \right) [NO_3] \\ 0 &= k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3] - 2k_2[NO_2][NO_3] \\ \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1} + 2k_2} &= [NO_2][NO_3] \end{aligned} \quad (19.9)$$

Sustituyendo la Ecuación (19.9) en la Ecuación (19.5) resulta la siguiente expresión de la ley de velocidad predicha para este mecanismo:

$$\begin{aligned} R &= \frac{1}{2} (k_1[N_2O_5] - k_{-1}[NO_2][NO_3]) \\ &= \frac{1}{2} k_1[N_2O_5] - k_{-1} \frac{k_1[N_2O_5]}{k_{-1} + 2k_2} \\ &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + 2k_2} [N_2O_5] = k_{ef} [N_2O_5] \end{aligned} \quad (19.10)$$

En la Ecuación (19.10), la reunión de las constantes de velocidad multiplicadas por  $[\text{N}_2\text{O}_5]$  se ha resumido en  $k_{ef}$ . La Ecuación (19.10) demuestra que el mecanismo es consistente con la dependencia de primer orden observada experimentalmente  $[\text{N}_2\text{O}_5]$ . Sin embargo, como se discutió en el Capítulo 18, la consistencia de un mecanismo de reacción con el orden de dependencia experimental de la reacción no es una prueba de que el mecanismo sea absolutamente correcto, pero demuestra que el mecanismo es consistente con el orden de dependencia determinado experimentalmente.

El ejemplo que acabamos de presentar ilustra cómo se usan los mecanismos de reacción para explicar el orden de dependencia de la velocidad de reacción. Un tema que vuelve a darse en este capítulo es la relación entre los mecanismos de reacción y las etapas de reacción elementales. Como veremos, los mecanismos de muchas reacciones complejas se pueden descomponer en una serie de etapas elementales y las técnicas desarrolladas en el capítulo previo se pueden emplear fácilmente en la evaluación de estos problemas cinéticos complejos.

## 19.2 La aproximación del preequilibrio

La aproximación del preequilibrio es un concepto central empleado en la evaluación de mecanismos de reacción. Esta aproximación se usa cuando se establece el equilibrio entre un subconjunto de especies antes de darse la formación de los productos. En esta sección, se define la aproximación de equilibrio. Esta aproximación será extremadamente útil en secciones siguientes.

### 19.2.1 Solución general

Consideremos la siguiente reacción:



En la Ecuación (19.11), las constantes de velocidad directa e inversa liga a los reactantes A y B con una especie intermedia, I. El decaimiento de I produce la formación de productos, P. Si las reacciones directa e inversa que implican a los reactantes e intermedios son más rápidas que el decaimiento del intermedio para formar los productos, entonces se puede interpretar la reacción de la Ecuación (19.11) como si ocurriera en dos etapas distintas:

1. Primero, el equilibrio entre los reactantes y el intermedio se mantiene durante el curso de la reacción.
2. El intermedio sufre el decaimiento para formar productos.

Esta descripción de eventos se denomina **aproximación de reequilibrio**. Esta aproximación es apropiada cuando la velocidad de la reacción inversa de I para formar reactantes es mucho mayor que la velocidad de formación de productos, una condición que se da cuando  $k_r \gg k_p$ . La aplicación de la aproximación de equilibrio a la evaluación de los mecanismos de reacción conteniendo las etapas de equilibrio se lleva a cabo como sigue: la expresión de la velocidad diferencial para el producto es

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = k_p[\text{I}] \quad (19.12)$$

La Ecuación (19.12), [I] se puede reescribir observando que esta especie está en equilibrio con los reactantes; por tanto,

$$\frac{[\text{I}]}{[\text{A}][\text{B}]} = \frac{k_f}{k_r} = K_c \quad (19.13)$$

$$[\text{I}] = K_c[\text{A}][\text{B}] \quad (19.14)$$

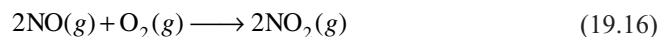
En las ecuaciones precedentes,  $K_c$  es la constante de equilibrio expresada en términos de las concentraciones de reactivos y productos. Sustituyendo la definición de  $[I]$  proporcionada por la Ecuación (19.14) en la Ecuación (19.12) la expresión de la velocidad diferencial para el producto es

$$\frac{d[P]}{dt} = k_p[I] = k_p K_c [A][B] = k_{ef} [A][B] \quad (19.15)$$

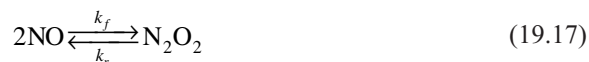
La Ecuación (19.15) muestra que en la aproximación de preequilibrio, la ley de velocidad predicha es de segundo orden global y de primer orden con respecto a ambos reactivos (A y B). Finalmente, la constante de velocidad para la formación de productos no es simplemente  $k_p$ , sino que es el producto de esta constante de velocidad por la constante de equilibrio, que, a su vez, es igual a la ratio de las constantes de velocidad directa e inversa.

### 19.2.2 Un ejemplo de preequilibrio

La reacción de NO y  $O_2$  para formar el producto  $NO_2$  proporciona un ejemplo en el que la aproximación de preequilibrio desvela el mecanismo de formación de  $NO_2$ . La reacción específica de interés es



Un posible mecanismo de esta reacción es que una única etapa elemental corresponde a una reacción trimolecular de dos moléculas de NO y una molécula de  $O_2$ . La ley de velocidad experimental de esta reacción es de segundo orden en NO y de primer orden en  $O_2$ , consistente con este mecanismo. Sin embargo, este mecanismo se evaluó adicionalmente midiendo la dependencia de la temperatura de la velocidad de reacción. Si es correcto, elevando la temperatura aumentará el número de colisiones, y la velocidad de reacción aumentará. Sin embargo, conforme crece la temperatura, se observa una *reducción* de la velocidad de reacción, concluyendo que el mecanismo de colisión trimolecular es incorrecto. En contraste, estas observaciones experimentales se explicaron usando el siguiente mecanismo:



Según la primera etapa de este mecanismo, la Ecuación (19.17), se establece rápidamente un equilibrio entre NO y el dímero,  $N_2O_2$  si se compara con la velocidad de formación de productos. En la segunda etapa, la Ecuación (19.18), responde a una reacción bimolecular implicando a un dímero y a  $O_2$  resultando la producción del producto  $NO_2$ . El número estequiométrico de cada etapa es uno. Para evaluar este mecanismo, se aplica la aproximación de preequilibrio a la etapa 1 del mecanismo, y la concentración de  $N_2O_2$  se expresa como

$$[N_2O_2] = \frac{k_f}{k_r} [NO]^2 = K_c [NO]^2 \quad (19.19)$$

Usando la segunda etapa de este mecanismo, la velocidad de reacción se escribe como

$$R = \frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = k_p [N_2O_2][O_2] \quad (19.20)$$

Sustituyendo de la Ecuación (19.19) en la expresión de velocidad diferencial de  $[NO_2]$  resulta

$$\begin{aligned} R &= k_p [N_2O_2][O_2] = k_p K_c [NO]^2 [O_2] \\ &= k_{ef} [NO]^2 [O_2] \end{aligned} \quad (19.21)$$

La ley de velocidad predicha por este mecanismo es de segundo orden en NO y primer orden en  $O_2$ , consistente con el experimento. Además, la aproximación de preequilibrio pro-

proporciona una explicación para la dependencia de la temperatura de la formación de productos. Específicamente, la formación de  $N_2O_2$  es un proceso exotérmico de forma que un aumento de temperatura desplaza el equilibrio entre  $NO$  y  $N_2O_2$  hacia  $NO$ . De esta forma, hay menos  $N_2O_2$  para reaccionar con  $O_2$  y esto se refleja en una reducción de la velocidad de formación de  $NO_2$  al aumentar la temperatura.

## 19.3 El mecanismo de Lindemann

El **mecanismo de Lindemann** para las **reacciones unimoleculares** proporciona un ejemplo elegante de la relación entre cinética y mecanismos de reacción. Este mecanismo fue desarrollado para describir la dependencia de la concentración observada en la reacción de disociación unimolecular de la forma:

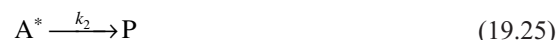


En esta reacción, una molécula de reactante sufre descomposición cuando el contenido energético de un modo o modos vibracionales es suficiente para que tenga lugar la descomposición. La cuestión es ¿cuánto reactante adquiere suficiente energía para sufrir la descomposición? Una posibilidad es que el reactante adquiera suficiente energía para reaccionar a través de una colisión bimolecular. Experimentalmente, sin embargo, la velocidad de descomposición muestra un comportamiento de primer orden sólo a elevadas concentraciones de reactante y no de segundo orden como es de esperar en un mecanismo bimolecular de etapa única. Lindemann propuso otro mecanismo para explicar el orden de dependencia de la reacción con respecto a la concentración de reactante.

El mecanismo de Lindemann implica dos etapas. Primera, los reactantes adquieren suficiente energía para sufrir reacción a través de una colisión bimolecular:



En esta reacción,  $A^*$  es el reactante “activado” que ha recibido suficiente energía para sufrir la descomposición. La pareja de colisión de la molécula reactante activada sale de la colisión con insuficiente energía para descomponerse. En la segunda etapa del mecanismo de Lindemann, el **reactante activado** sufre una de las dos reacciones: colisión que produce desactivación o descomposición que acaba en la formación de productos:



La separación de la reacción en dos etapas es la clave de la contribución conceptual del mecanismo de Lindemann. Específicamente, el mecanismo implica que existe una separación en la escala de tiempo entre la activación y la desactivación/formación de productos. La inspección del mecanismo descrito por las Ecuaciones (19.24) y (19.25) muestra que el único proceso resultante en la formación de productos es la etapa de descomposición final de la Ecuación (19.25); por tanto, la velocidad de formación de producto se escribe como

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[A^*] \quad (19.26)$$

La evaluación de la Ecuación (19.26) requiere una expresión para  $[A^*]$  en términos de la concentración de reactante,  $[A]$ . Como  $A^*$  es una especie intermedia, la relación entre  $[A^*]$  y  $[A]$  se obtiene escribiendo la expresión de la velocidad diferencial de  $[A^*]$  y aplicando la aproximación del estado estacionario:

$$\begin{aligned} \frac{d[A^*]}{dt} &= k_1[A]^2 - k_{-1}[A][A^*] - k_2[A^*] = 0 \\ [A^*] &= \frac{k_1[A]^2}{(k_{-1}[A] + k_2)} \end{aligned} \quad (19.27)$$

Sustituyendo la Ecuación (19.27) en la Ecuación (19.26) resulta la expresión de velocidad diferencial de [P]:

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A]^2}{k_{-1}[A] + k_2} \quad (19.28)$$

La Ecuación (19.28) es el resultado central del mecanismo de Lindemann. Establece que la dependencia del orden observado con [A] depende de la magnitud relativa de  $k_{-1}[A]$  frente a  $k_2$ . A elevadas concentraciones de reactante,  $k_{-1}[A] > k_2$  y la Ecuación (19.28) se reduce a

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [A] \quad (19.29)$$

La Ecuación (19.29) muestra que a altas concentraciones o presiones de reactante (recordemos que  $P_A/RT = n_A/V = [A]$ ) la velocidad de formación de producto será de primer orden en [A], consistente con el experimento. Mecanísticamente, a altas presiones las moléculas se producirán más rápido que la descomposición, de forma que la velocidad de descomposición es la etapa limitante de la velocidad en la formación de productos. A bajas concentraciones de reactante  $k_2 > k_{-1}[A]$  y la Ecuación (19.28) se convierte en

$$\frac{d[P]}{dt} = k_1 [A]^2 \quad (19.30)$$

La Ecuación (19.30) demuestra que a bajas presiones la formación del complejo activado llega a ser la etapa limitante de la velocidad en la reacción y la velocidad de formación de producto es de segundo orden en [A].

El mecanismo de Lindemann se puede generalizar para describir una variedad de reacciones unimoleculares a través del siguiente esquema genérico:



En este mecanismo, M es una pareja de colisión que puede ser el reactante mismo (A) o alguna de las otras especies, tales como un gas tampón no reactivo añadido a la reacción. Si la concentración de todas las especies permanece aproximadamente constante durante la reacción (por ejemplo, los productos de la reacción de descomposición pueden servir como especies M de la reacción del reactante activado), entonces la velocidad de formación de producto se puede escribir como sigue:

$$R = \frac{d[P]}{dt} = \frac{k_1 k_2 [A][M]}{k_{-1}[M] + k_2} = k_{uni} [A] \quad (19.33)$$

En la Ecuación (19.33),  $k_{uni}$  es la constante de velocidad aparente de la reacción definida como

$$k_{uni} = \frac{k_1 k_2 [M]}{k_{-1}[M] + k_2} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + \frac{k_2}{[M]}} \quad (19.34)$$

En el límite de altas concentraciones M,  $k_{-1}[M] \gg k_2$  y  $k_{uni} = k_1 k_2 / k_{-1}$  resultando una constante de velocidad aparente que es independiente de [M]. Conforme [M] decrece,  $k_{uni}$  decrecerá hasta  $k_2 > k_{-1}[M]$ , en cuyo punto  $k_{uni} = k_1 [M]$  y la velocidad aparente muestra una dependencia de primer orden en M. La Figura 19.1 presenta una gráfica de la constante de velocidad observada para la isomerización del isocianuro de metilo frente a la presión medida a 230.4°C por Schneider y Rabinovitch. La figura muestra que la relación lineal predicha entre  $k_{uni}$  y la presión a baja presión, que es consistente con el correspondiente comportamiento límite de la Ecuación (19.34), que se observa en esta reacción. Además, a alta presión  $k_{uni}$  alcanza un valor constante, que también es consistente con el comportamiento límite de la Ecuación (19.34).

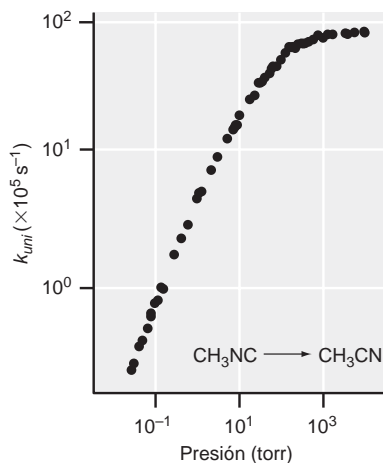


FIGURA 19.1

La dependencia de la presión de la constante de velocidad observada para la isomerización unimolecular del isocianuro de metilo. [Datos de Schneider y Rabinovitch, *J. American Chemical Society* 84 (1962), 4225.]





## 19.1 El mecanismo de Lindemann

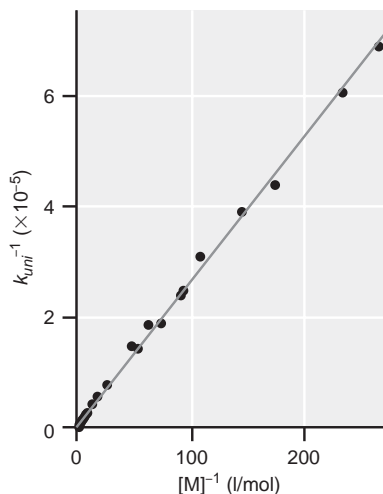


FIGURA 19.2

Gráfica de  $k_{uni}^{-1}$  frente a  $[M]^{-1}$  para la isomerización unimolecular del isocianuro de metilo a 230°C. La línea sólida es el mejor ajuste de los datos.

El mecanismo de Lindemann proporciona una predicción detallada de cómo varía la constante de velocidad de una reacción unimolecular con la presión o la concentración. Invirtiendo la Ecuación (19.34), la relación entre  $k_{uni}$  y la concentración de reactante se convierte en

$$\frac{1}{k_{uni}} = \frac{k_{-1}}{k_1 k_2} + \left(\frac{1}{k_1}\right) \frac{1}{[M]} \quad (19.35)$$

La Ecuación (19.35) predice que una gráfica de  $k_{uni}^{-1}$  frente a  $[M]^{-1}$  dará lugar a una línea recta con pendiente  $1/k_1$  e intersección  $y$  de  $k_{-1}/k_1 k_2$ . En la Figura 19.1 se representa una gráfica de los datos empleando la Figura 19.2. La figura muestra que la relación lineal esperada entre  $k_{uni}^{-1}$  y  $[M]^{-1}$  que se observa para esta reacción, es consistente con el mecanismo de Lindemann. La línea continua de la figura es el mejor ajuste de los datos a una línea recta. La pendiente de esta línea proporciona un valor de  $k_1$  de  $4.16 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , y una intersección en  $y$  que en combinación con el valor de  $k_1$  determina que  $k_{-1}/k_2 = 1.76 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ .

## 19.4 Catálisis

Un **catalizador** es una sustancia que participa en las reacciones químicas aumentando la velocidad de la reacción, aunque el catalizador queda intacto después de completarse la reacción. La función general de un catalizador es proporcionar un mecanismo adicional por el que los reactantes se convierten en productos. La presencia de un nuevo mecanismo de reacción implicando al catalizador requiere una segunda coordenada de reacción que conecta reactantes y productos. La energía de activación según esta segunda coordenada de reacción será más baja en comparación con la coordenada de reacción de la reacción sin catalizar; por tanto, la velocidad de la reacción global crecerá. Por ejemplo, consideremos la Figura 19.3 en la que se describe una reacción que implica la conversión de un reactante A en el producto B con y sin catalizador. En ausencia de catalizador, la velocidad de formación de producto se da para una velocidad  $= r_0$ . En presencia del catalizador, se crea un segundo camino, y la velocidad de reacción ahora es la suma de la velocidad original más la velocidad de la reacción catalizada, o  $r_0 + r_c$ .

Una analogía para la reacción catalizada la encontramos en los circuitos eléctricos descritos en la Figura 19.3. En el circuito eléctrico “catalizado”, se añade un segundo camino de reacción paralelo para el flujo de corriente, que permite un aumento de la corriente total cuando se compara con el circuito “sin catalizar”. En analogía, la adición del segundo camino de reacción paralelo es equivalente al mecanismo de reacción alternativo que implica el catalizador.

Para ser efectivo, un catalizador debe combinar con uno o más reactantes o con una especie intermedia implicada en la reacción. Después de que la reacción tenga lugar, se libera el catalizador y se puede combinar con otro reactante o intermedio en una reacción subsiguiente. El catalizador no se consume durante la reacción, de forma que una pequeña cantidad de catalizador puede participar en numerosas reacciones. El mecanismo más simple que describe un proceso catalítico es como sigue:



donde S representa al reactante o substrato, C es el catalizador y P es el producto. El **complejo substrato-catalizador** se representa por SC y es una especie intermedia del mecanismo. La expresión de velocidad diferencial para la formación de producto es

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2 [SC] \quad (19.38)$$

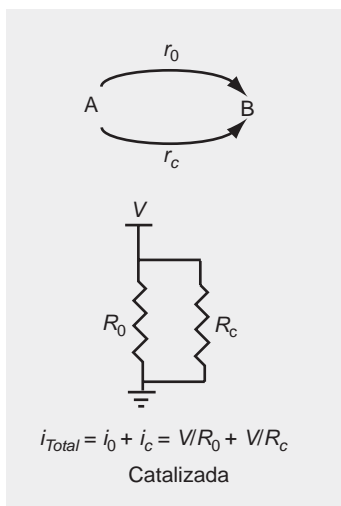
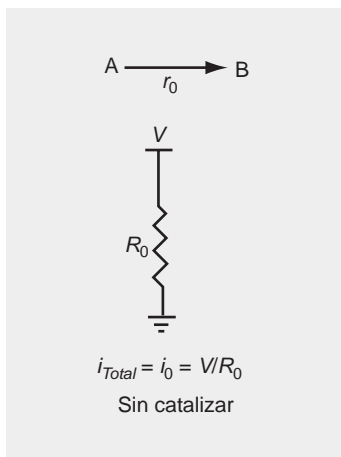


FIGURA 19.3

Ilustración de la catálisis. En la reacción sin catalizar, la velocidad de reacción viene dada por  $r_0$ . En el caso catalizado, se crea un nuevo camino de reacción por la presencia del catalizador con la velocidad correspondiente  $r_c$ . La velocidad de reacción total para el caso catalizado es  $r_0 + r_c$ . Se presentan también los circuitos eléctricos análogos a efectos comparativos.

Como SC es un intermedio, escribimos la expresión de velocidad diferencial para esta especie y aplicamos la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[\text{SC}]}{dt} = k_1[\text{S}][\text{C}] - k_{-1}[\text{SC}] - k_2[\text{SC}] = 0 \quad (19.39)$$

$$[\text{SC}] = \frac{k_1[\text{S}][\text{C}]}{k_{-1} + k_2} = \frac{[\text{S}][\text{C}]}{K_m}$$

En la Ecuación (19.39),  $K_m$  se denomina **constante de composición** y se define como:

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (19.40)$$

Sustituyendo la expresión de  $[\text{SC}]$  en la Ecuación (19.20), la velocidad de formación de producto se convierte en

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_2[\text{S}][\text{C}]}{K_m} \quad (19.41)$$

La Ecuación (19.41) ilustra que la velocidad de formación de producto se espera que se incremente linealmente con ambos, sustrato y concentración de catalizador. Esta ecuación es difícil de evaluar en el curso completo de la reacción porque las concentraciones de sustrato y catalizador dadas en la Ecuación (19.41) corresponden a las especies que no están en el complejo SC y estas concentraciones pueden ser muy difíciles de medir. Una medida más conveniente es determinar cuánto sustrato y catalizador están presentes al comienzo de la reacción. La conservación de la masa impone la siguiente relación entre estas concentraciones inicial y las concentraciones de todas las especies presentes después de que la reacción se inicia:

$$[\text{S}]_0 = [\text{S}] + [\text{SC}] + [\text{P}] \quad (19.42)$$

$$[\text{C}]_0 = [\text{C}] + [\text{SC}] \quad (19.43)$$

El reagrupamiento de las Ecuaciones (19.42) y (19.43) da lugar a las definiciones siguientes de  $[\text{S}]$  y  $[\text{C}]$ :

$$[\text{S}] = [\text{S}]_0 - [\text{SC}] - [\text{P}] \quad (19.44)$$

$$[\text{C}] = [\text{C}]_0 - [\text{SC}] \quad (19.45)$$

Sustituyendo estas expresiones en la Ecuación (19.39) da lugar a

$$K_m[\text{SC}] = [\text{S}][\text{C}] = ([\text{S}]_0 - [\text{SC}] - [\text{P}])([\text{C}]_0 - [\text{SC}]) \quad (19.46)$$

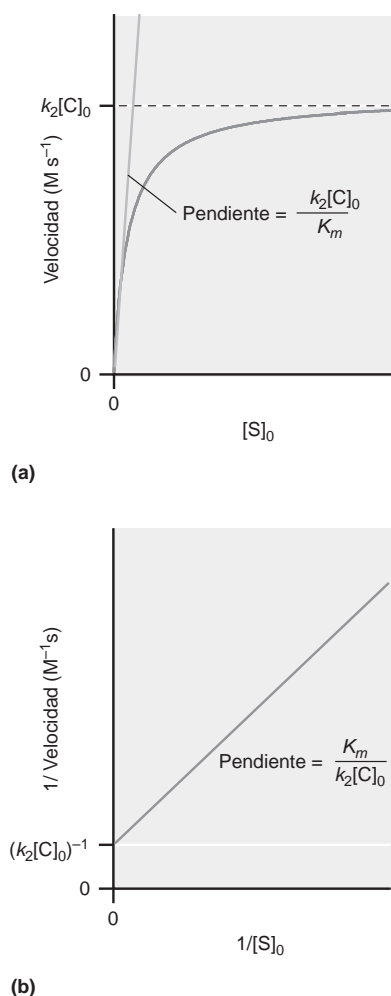
$$0 = \left[ [\text{C}]_0([\text{S}]_0 - [\text{P}]) \right] - [\text{SC}]( [\text{S}]_0 + [\text{C}]_0 - [\text{P}] + K_m ) + [\text{SC}]^2$$

La Ecuación (19.46) se puede evaluar como una ecuación cuadrática para determinar  $[\text{SC}]$ . Sin embargo, en este punto se emplean generalmente dos suposiciones para simplificar las cosas. Primeramente, a través del control de las concentraciones de sustrato inicial y de catalizador, se pueden emplear las condiciones tales que  $[\text{SC}]$  sea pequeña. Por tanto, se puede despreciar el término  $[\text{SC}]^2$  de la Ecuación (19.46). Segundo, nos limitamos a los primeros estadios de la reacción cuando se ha formado poco producto; por tanto, los términos que implican a  $[\text{P}]$  se pueden despreciar también. Con estas dos aproximaciones, la Ecuación (19.46) se evalúa fácilmente, proporcionando la siguiente expresión de  $[\text{SC}]$ :

$$[\text{SC}] = \frac{[\text{S}]_0[\text{C}]_0}{[\text{S}]_0 + [\text{C}]_0 + K_m} \quad (19.47)$$

Sustituyendo la Ecuación (19.47) en la Ecuación (19.38), la velocidad de la reacción es

$$R_0 = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_2[\text{S}]_0[\text{C}]_0}{[\text{S}]_0 + [\text{C}]_0 + K_m} \quad (19.48)$$



**FIGURA 19.4**  
Ilustración de la variación de la velocidad de reacción con la concentración de sustrato en las condiciones del Caso I, como se describe en el texto. **(a)** Gráfica de la velocidad de reacción inicial con respecto a la concentración de sustrato [Ecuación (19.49)]. A concentraciones bajas de sustrato, la velocidad de reacción crece linealmente con la concentración de sustrato. A concentraciones elevadas de sustrato, se alcanza una velocidad de reacción máxima de  $k_2[C]_0$ . **(b)** Gráfica recíproca donde se representa la inversa de la velocidad de reacción con respecto a la inversa de la concentración de sustrato [Ecuación (19.50)]. La intersección y de esta línea es igual a la inversa de la velocidad de reacción máxima o  $(k_2[C]_0)^{-1}$ . La pendiente de la línea es igual a  $K_m(k_2[C]_0)^{-1}$ ; por tanto, con la pendiente y la intersección  $y$  se puede determinar,  $K_m$ .

En la Ecuación (19.48), el subíndice de la velocidad indica que esta expresión se aplica en los primeros momentos o velocidad de reacción inicial. Consideramos a continuación dos casos límite de la Ecuación (19.48).

#### 19.4.1 Caso 1: $[C]_0 \ll [S]_0$

En el caso  $[C]_0 \ll [S]_0$ , el caso más común en catálisis, hay presente mucho más sustrato en comparación al catalizador. En este límite  $[C]_0$  se puede despreciar en el denominador de la Ecuación (19.48) y la velocidad es

$$R_0 = \frac{k_2[S]_0[C]_0}{[S]_0 + K_m} \quad (19.49)$$

Para las concentraciones de sustrato donde  $[S]_0 < K_m$ , la velocidad de reacción aumentará linealmente con la concentración de sustrato, con una pendiente igual a  $k_2[C]_0/K_m$ . Pese a que los parámetros tales como  $k_2$  y  $K_m$  se pueden obtener comparando las velocidades de reacción experimentales con la Ecuación (19.49), por lo general se toman otras aproximaciones. Específicamente, invirtiendo la Ecuación (19.49) proporciona la siguiente relación entre la velocidad de reacción y la concentración inicial de sustrato:

$$\frac{1}{R_0} = \left( \frac{K_m}{k_2[C]_0} \right) \frac{1}{[S]_0} + \frac{1}{k_2[C]_0} \quad (19.50)$$

La Ecuación (19.50) demuestra que una gráfica de la inversa de la velocidad de reacción inicial frente a  $[S]_0^{-1}$ , denominada **representación recíproca**, dará lugar a una línea recta. La intersección  $y$  y la pendiente de esta línea proporciona una medida de  $K_m$  y  $k_2$ , suponiendo que se conoce  $[C]_0$ .

A concentraciones de sustrato elevadas donde  $[S]_0 \gg K_m$ , el denominador de la Ecuación (19.49) se puede aproximar por  $[S]_0$ , resultando la siguiente expresión para la velocidad de reacción:

$$R_0 = k_2[C]_0 = R_{m\acute{a}x} \quad (19.51)$$

En otras palabras, la velocidad de reacción alcanzará el valor límite en el que la velocidad llega a ser de orden cero en la concentración de sustrato. En este límite, la velocidad de reacción sólo puede reforzarse aumentando la cantidad de catalizador. En la Figura 19.4 se proporciona una ilustración de la variación de la velocidad de reacción con la concentración de sustrato inicial predicha por las Ecuaciones (19.49) y (19.50).

#### 19.4.2 Caso 2: $[C]_0 \gg [S]_0$

En el límite  $[C]_0 \gg [S]_0$ , la Ecuación (19.48) se convierte en

$$R_0 = \frac{k_2[S]_0[C]_0}{[C]_0 + K_m} \quad (19.52)$$

A esta concentración límite, la velocidad de reacción es de primer orden en  $[S]_0$ , pero puede ser de orden cero o uno en  $[C]_0$  dependiendo del tamaño de  $[C]_0$  relativo a  $K_m$ . En los estudios de catálisis, este límite generalmente se evita por la complicación que supone mirar las constantes de velocidad de las distintas etapas de la reacción, que se evalúan con mayor facilidad en el Caso I previamente discutido. Además, los buenos catalizadores pueden ser costosos; por tanto, emplear exceso de catalizador en una reacción no es efectivo en cuanto al costo.

#### 19.4.3 Cinética enzimática de Michaelis-Menten

Las **enzimas** son proteínas que sirven como catalizadores en una amplia variedad de reacciones químicas. Las enzimas se caracterizan por su reacción específica y han desarrollado

FIGURA 19.5

Modelo de espacio relleno de la enzima fosfolipasa  $A_2$  (gris claro) conteniendo un sustrato ligado análogo (gris oscuro). El sustrato análogo contiene un grupo fosfonato estable en lugar de un éster susceptible a la enzima; por tanto, el sustrato análogo es resistente a la hidrólisis enzimática y el complejo enzima-sustrato permanece estable en el complejo durante el proceso de determinación de la estructura con la difracción de rayos X. [Datos estructurales de Scott, White, Browning, Rosa, Gelb, y Sigler, *Science* 5034 (1991), 1007.]

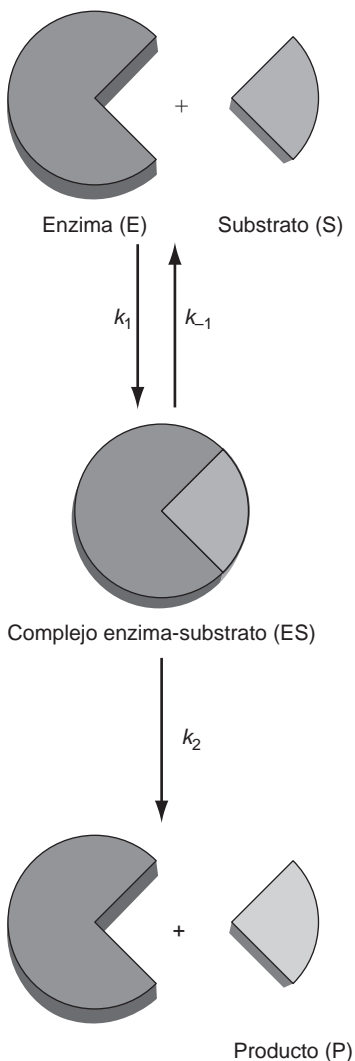
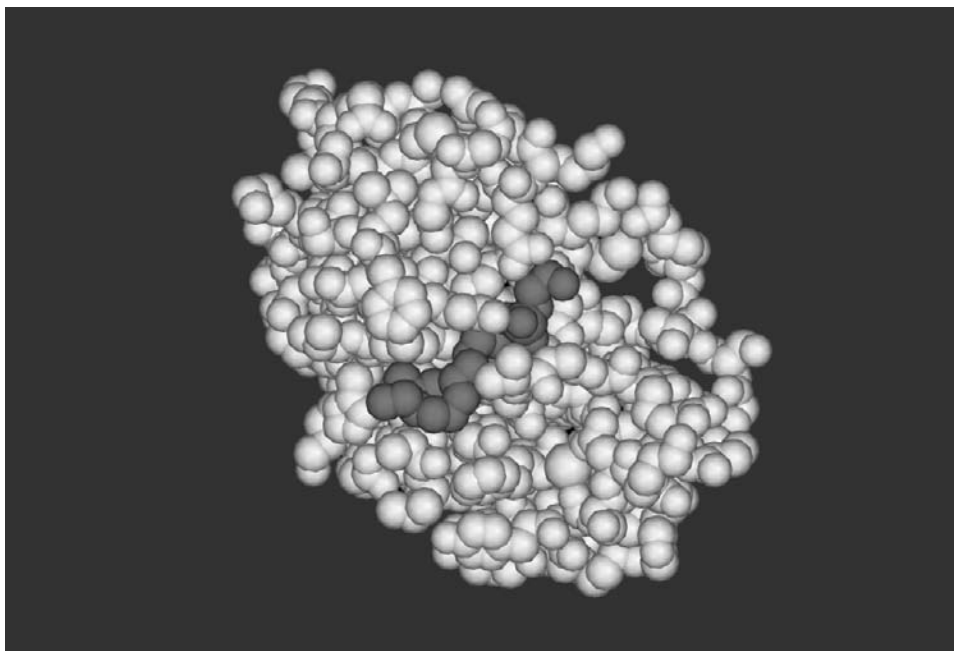


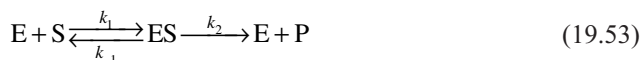
FIGURA 19.6

Esquema de la catálisis enzimática.

catalizadores específicos para facilitar la amplia mayoría de reacciones biológicas requeridas para sobrevivir los organismos. En la Figura 19.5 se presenta una ilustración de una enzima asociada con un sustrato. La figura presenta un modelo de espacio relleno de una estructura de cristal de fosfolipasa  $A_2$  (gris claro) conteniendo un sustrato análogo ligado (gris oscuro). Esta enzima cataliza la hidrólisis de ésteres en fosfolípidos. El sustrato análogo contiene un grupo fosfonato estable en lugar de un éster susceptible a las enzimas. El sustrato análogo es resistente a la hidrólisis enzimática de forma que no sufre la ruptura química durante el proceso de determinación de la estructura. Con sustrato reactivo, ocurre la hidrólisis del éster y los productos de la reacción se liberan de la enzima, resultando la regeneración de la enzima libre.

El mecanismo cinético de la catálisis de la fosfolipasa  $A_2$  se puede describir usando el **mecanismo de Michaelis-Menten** de la actividad enzimática ilustrada en la Figura 19.6. La figura describe el modelo “llave-cerradura” para la reactividad enzimática en la que el sustrato se enlaza a un sitio activo de la enzima en el que se cataliza la reacción. La enzima y el sustrato forman el complejo enzima-sustrato, que se disocia en producto y enzima sin complejarse. Las interacciones implicadas en la creación del complejo enzima-sustrato son específicas de las enzimas. Por ejemplo, el sitio activo puede enlazar al sustrato en más de una posición, creando por tanto cadenas geométricas que promocionan la formación de producto. La enzima puede orientar el sustrato de forma que se optimice la geometría de la reacción. En resumen, los detalles de la química mediatizada por enzimas son altamente dependientes de la reacción de interés. En lugar de una presentación exhaustiva de la cinética enzimática, nuestra motivación aquí es describir la cinética enzimática con el marco general de las reacciones enzimáticas.

En la Figura 19.6 se ilustra una descripción esquemática del mecanismo como sigue:



En este mecanismo, E es la enzima, S es sustrato, ES es el complejo y P es el producto. La comparación del mecanismo de la Ecuación (19.53) para el mecanismo catalítico general descrito anteriormente en las Ecuaciones (19.36) y (19.37) demuestra que este mecanismo es idéntico al mecanismo general de la catálisis excepto que el catalizador C es ahora la enzima E. En el límite en el que la concentración inicial de sustrato es sustancialmente ma-

por que la de la enzima ( $[S]_0 \gg [E]_0$  o condiciones del Caso 1, como se ha descrito previamente), la velocidad de formación de producto está dada por

$$R_0 = \frac{k_2[S]_0[E]_0}{[S]_0 + K_m} \quad (19.54)$$

La constante compuesta,  $K_m$ , de la Ecuación (19.54) se denomina **constante de Michaelis** en cinética enzimática, y la Ecuación (19.54) se denomina **ley de velocidad de Michaelis-Menten**. Cuando  $[S]_0 \gg K_m$ , la constante de Michaelis se puede despreciar, resultando la siguiente expresión para la velocidad:

$$R_0 = k_2[E]_0 = R_{m\acute{a}x} \quad (19.55)$$

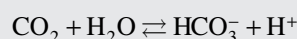
La Ecuación (19.55) demuestra que la velocidad de la formación de producto es plana para algún valor máximo igual al producto de la concentración inicial de enzima por  $k_2$ , la constante de velocidad para la formación de producto, consistente con el comportamiento descrito en la Figura 19.4. También se puede construir una gráfica recíproca de la velocidad de reacción invirtiendo la Ecuación (19.54), resultando la **ecuación de Lineweaver-Burk**:

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{R_{m\acute{a}x}} + \frac{K_m}{R_{m\acute{a}x}} \frac{1}{[S]_0} \quad (19.56)$$

Para que el mecanismo de Michaelis-Menten sea consistente con el experimento, una gráfica de la inversa de la velocidad inicial con respecto a  $[S]_0^{-1}$  dará lugar a una línea recta en la que la intercepción  $y$  y la pendiente se pueden usar para determinar la velocidad de reacción máxima y la constante de Michaelis. Esta gráfica recíproca se denomina **gráfica de Lineweaver-Burk**. Además, como  $[E]_0$  se determina fácil experimentalmente, se puede usar la velocidad máxima para determinar  $k_2$ , denominada **número de vuelco** de la enzima [Ecuación (19.55)]. El número de vuelco es el número máximo de moléculas de sustrato por unidad de tiempo que se pueden convertir en producto, mostrando la mayoría de las enzimas números de vuelco entre 1 y  $10^5 \text{ s}^{-1}$  en condiciones fisiológicas.

#### PROBLEMA EJEMPLO 19.1

DeVoe y Kistiakowsky [*J. American Chemical Society* 83 (1961), 274] estudiaron la cinética de hidratación del  $\text{CO}_2$  catalizada por la enzima carbónico anhidrasa:



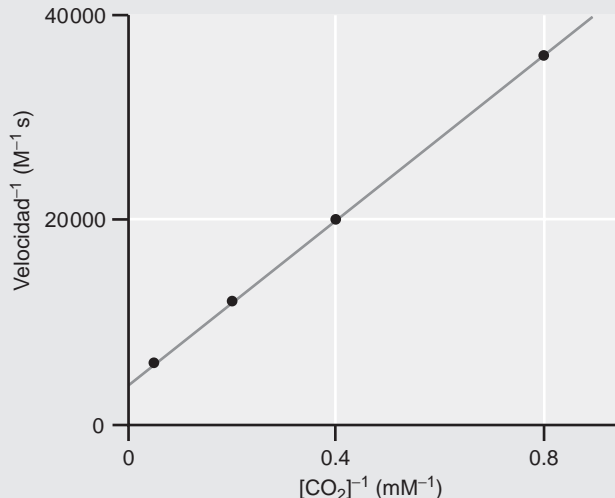
En esta reacción, el  $\text{CO}_2$  se convierte en ión bicarbonato. El bicarbonato lo transporta el flujo sanguíneo y la vuelve a convertir en  $\text{CO}_2$  en los pulmones, una reacción que también está catalizada por la carbónico anhidrasa. Se obtuvieron las siguientes velocidades de reacción inicial para la reacción de hidratación para una concentración de 2.3 nM y una temperatura de  $0.5^\circ\text{C}$ :

Velocidad ( $\text{M s}^{-1}$ )	$[\text{CO}_2]$ (mM)
$2.78 \times 10^{-5}$	1.25
$5.00 \times 10^{-5}$	2.5
$8.33 \times 10^{-5}$	5.0
$1.67 \times 10^{-4}$	20.0

Determine  $K_m$  y  $k_2$  para la enzima a esta temperatura.

**Solución**

Se muestra la gráfica de Lineweaver-Burk de la velocidad<sup>-1</sup> frente a  $[\text{CO}_2]^{-1}$ :



La intersección  $y$  de la línea mejor ajustada a los datos es  $4000 \text{ M}^{-1} \text{ s}$  correspondiendo a la velocidad  $R_{\text{máx}} = 2.5 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}$ . Usando este valor y  $[\text{E}]_0 = 2.3 \text{ nM}$ ,  $k_2$  es

$$k_2 = \frac{R_{\text{máx}}}{[\text{E}]_0} = \frac{2.5 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}}{2.3 \times 10^{-9} \text{ M}} = 1.1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$$

Nótese que las unidades de  $k_2$ , el número de vuelco, son consistentes con un proceso de primer orden, de acuerdo con el mecanismo de Michaelis-Menten. La pendiente de la línea mejor ajustada es  $40 \text{ s}$  de forma que, por la Ecuación (19.56),  $K_m$  está dado por

$$K_m = \text{pendiente} \times R_{\text{máx}} = (40 \text{ s})(2.5 \times 10^{-4} \text{ M s}^{-1}) = 10 \text{ mM}$$

Además de la gráfica de Lineweaver-Burk,  $K_m$  se puede estimar si se conoce la velocidad máxima. Específicamente, si la velocidad inicial es igual a la mitad de la velocidad máxima, la Ecuación (19.54) se reduce a

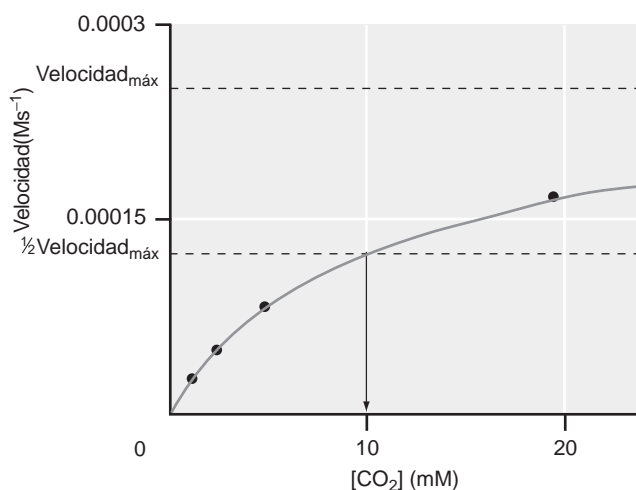
$$\begin{aligned} R_0 &= \frac{k_2 [\text{S}]_0 [\text{E}]_0}{[\text{S}]_0 + K_m} = \frac{R_{\text{máx}} [\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 + K_m} \\ \frac{R_{\text{máx}}}{2} &= \frac{R_{\text{máx}} [\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 + K_m} \\ [\text{S}]_0 + K_m &= 2[\text{S}]_0 \\ K_m &= [\text{S}]_0 \end{aligned} \quad (19.57)$$

La Ecuación (19.57) demuestra que cuando la velocidad inicial es la mitad de la velocidad máxima,  $K_m$  es igual a la concentración de sustrato inicial. Por tanto,  $K_m$  se puede determinar a la vista de la curva de saturación de sustrato, como se ilustra en la Figura 19.7 para la hidratación de  $\text{CO}_2$  catalizada por carbónico anhidrasa discutida en el Problema Ejemplo 19.1. La figura muestra que la velocidad inicial es igual a la mitad de la velocidad máxima cuando  $[\text{S}]_0 = 10 \text{ mM}$ . Por tanto, el valor de  $K_m$  determinado en esta, relativamente simple, aproximación está en excelente acuerdo con la determinada a partir de la representación de Lineweaver-Burk. Nótese en la Figura 19.7 que la velocidad máxima descrita fue la que se empleó usando el análisis de Lineweaver-Burk como se muestra en el Problema ejemplo. Cuando se emplea este método para determinar  $K_m$ , se debe explorar cuidadosamente el límite de máxima concentración de sustrato para asegurar que la velocidad de reacción sea ciertamente máxima.



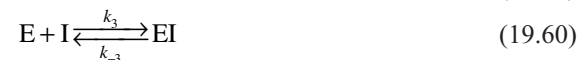
## 19.2 Cinética enzimática de Michaelis-Menten

**FIGURA 19.7**  
Determinación de  $K_m$  para la hidratación de  $\text{CO}_2$  catalizada por carbónico anhidrasa. La concentración de sustrato al que la velocidad de reacción es igual a la mitad de la velocidad máxima es igual a  $K_m$ .



#### 19.4.4 Inhibición competitiva en catálisis enzimática

La actividad de una enzima se puede ver afectada por la introducción de especies que estructuralmente se parecen al sustrato y que pueden ocupar el sitio activo de la enzima; sin embargo, una vez enlazada al sitio activo las moléculas no son reactivas. Tales moléculas se denominan **inhibidores competitivos**. El sustrato fosforado ligado a la fosfolipasa  $A_2$  de la Figura 19.5 es un ejemplo de un inhibidor competitivo. La inhibición competitiva se puede describir usando el siguiente mecanismo:



En este mecanismo, I es el inhibidor, EI es el complejo enzima-inhibidor, y las otras especies son idénticas a las empleadas en el esquema cinético estándar de la Ecuación (19.53). ¿Cómo difiere la velocidad de reacción de la del caso no inhibido discutido anteriormente? Para responder a esta cuestión, primero definimos la concentración de enzima inicial:

$$[E]_0 = [E] + [EI] + [ES] \quad (19.61)$$

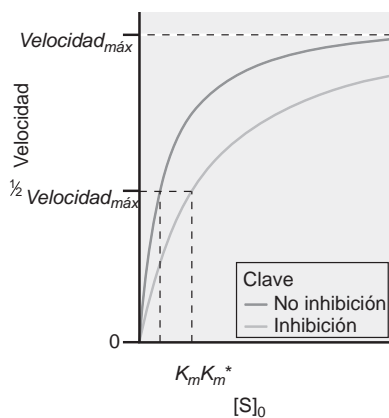
A continuación, suponiendo que  $k_1, k_{-1}, k_3$  y  $k_{-3} \gg k_2$  la aproximación de preequilibrio se aplica usando las Ecuaciones (19.58) y (19.60) dando lugar a

$$K_s = \frac{[E][S]}{[ES]} \approx K_m \quad (19.62)$$

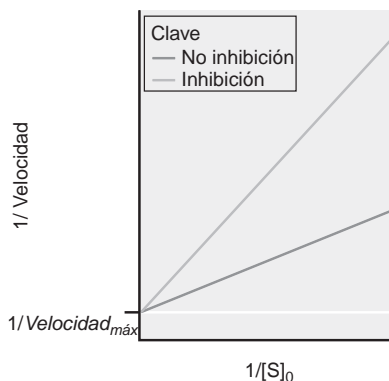
$$K_i = \frac{[E][I]}{[EI]} \quad (19.63)$$

En la Ecuación (19.62), la constante de equilibrio que describe la enzima y el sustrato es equivalente a  $K_m$  cuando  $k_{-1} \gg k_2$ . Con estas relaciones, la Ecuación (19.61) se puede escribir como

$$\begin{aligned} [E]_0 &= \frac{K_m [ES]}{[S]} + \frac{[E][I]}{K_i} + [ES] \\ &= \frac{K_m [ES]}{[S]} + \left( \frac{K_m [ES]}{[S]} \right) \frac{[I]}{K_i} + [ES] \\ &= [ES] \left( \frac{K_m}{[S]} + \frac{K_m [I]}{[S]K_i} + 1 \right) \end{aligned} \quad (19.64)$$



(a)



(b)

FIGURA 19.8

Comparación de velocidades de reacción enzimática en presencia y ausencia de inhibidor competitivo.

(a) Gráfica de la velocidad frente a la concentración inicial de sustrato. Se indica la posición de  $K_m$  y  $K_m^*$ .

(b) Gráficas recíprocas ( $1/\text{velocidad}$  frente a  $1/[S]_0$ ). Nótese que  $1/\text{velocidad}_{máx}$  es idéntica en presencia y ausencia de inhibidor competitivo.

Resolviendo la Ecuación (19.64) para [ES] da lugar a

$$[\text{ES}] = \frac{[\text{E}]_0}{1 + \frac{K_m}{[\text{S}] + \frac{K_m[\text{I}]}{[\text{S}]K_i}} \quad (19.65)$$

Finalmente, la velocidad de formación de producto está dada por

$$R_0 = \frac{d[\text{P}]}{dt} = k_2[\text{ES}] = \frac{k_2[\text{E}]_0}{1 + \frac{K_m}{[\text{S}] + \frac{K_m[\text{I}]}{[\text{S}]K_i}} = \frac{k_2[\text{S}][\text{E}]_0}{[\text{S}] + K_m \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_i}\right)}$$

$$R_0 \cong \frac{k_2[\text{S}]_0[\text{E}]_0}{[\text{S}]_0 + K_m \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_i}\right)} \quad (19.66)$$

En la Ecuación (19.66), se ha empleado la suposición de que  $[\text{ES}]$  y  $[\text{P}] \ll [\text{S}]$  de forma que  $[\text{S}] \cong [\text{S}]_0$ , consistente con el tratamiento previo de la catálisis sin inhibición. La comparación de la Ecuación (19.66) con la correspondiente expresión del caso sin inhibición de la Ecuación (19.54) ilustra que con inhibición competitiva, se puede definir una nueva constante de Michaelis aparente:

$$K_m^* = K_m \left(1 + \frac{[\text{I}]}{K_i}\right) \quad (19.67)$$

Nótese que  $K_m^*$  se reduce a  $K_m$  en ausencia del inhibidor ( $[\text{I}] = 0$ ). A continuación, usando la definición de velocidad de reacción máxima, definida anteriormente en la Ecuación (19.55), la velocidad de reacción en el caso de la inhibición competitiva se puede escribir como

$$R_0 \cong \frac{R_{máx}[\text{S}]_0}{[\text{S}]_0 + K_m^*} \quad (19.68)$$

En presencia del inhibidor,  $K_m^* > K_m$ , y se requiere más sustrato para alcanzar la mitad de la velocidad máxima en comparación con el caso sin inhibición. El efecto de la inhibición se puede también observar en una gráfica de Lineweaver-Burk de la siguiente forma:

$$\frac{1}{R_0} = \frac{1}{R_{máx}} + \frac{K_m^*}{R_{máx}} \frac{1}{[\text{S}]_0} \quad (19.69)$$

Como  $K_m^* > K_m$ , la pendiente de la gráfica de Lineweaver-Burk será mayor con el inhibidor comparada con la pendiente sin inhibidor. La Figura 19.8 presenta una ilustración de este efecto.

La inhibición competitiva se ha usado en el diseño de drogas para aplicaciones antivirales, antibacterianas y antitumorales. Esas drogas son moléculas que sirven como inhibidores competitivos para enzimas requeridas para la replicación viral, bacteriana o celular. Por ejemplo, la sulfanilamida (Figura 19.9) es una poderosa droga antibacteriana. Este compuesto es similar al ácido *p*-aminobenzoico, el sustrato de la enzima dihidropteroato sintetasa, que participa en la producción de folato. Cuando está presente, la enzima en la bacteria no puede producir folato y la bacteria muere. Sin embargo, los humanos pueden obtener folato de otras fuentes, por tanto, la sulfanilamida no es tóxica.

#### 19.4.5 Catálisis homogénea y heterogénea

Un **catalizador homogéneo** es un catalizador que existe en la misma fase que las especies implicadas en la reacción y un catalizador heterogéneo el que está en una fase diferente. Las enzimas sirven como ejemplo de catalizadores homogéneos; existen en disolución y catalizan reacciones que tienen lugar en disolución. Un ejemplo famoso de catálisis en fase gaseosa es el agotamiento catalítico del ozono estratosférico por cloro atómico. A mediados de los 70, F. Sherwood Rowland y Mario Molina propusieron que los átomos de Cl catalizan la descomposición del ozono estratosférico por el siguiente mecanismo:



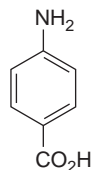
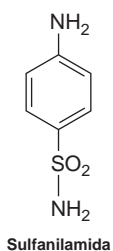


FIGURA 19.9

Comparación estructural de la droga antibacteriana sulfanilamida, un inhibidor competitivo de la enzima dihidroterato sintetasa, y el substrato activo, ácido *p*-aminobenzoico. El cambio del grupo funcional de  $-\text{CO}_2\text{H}$  a  $-\text{SO}_2\text{NH}_2$  es tal que la sulfanilamida no se puede usar por la bacteria para sintetizar folato, y la bacteria muere de inanición.



En este mecanismo, Cl reacciona con el ozono para producir monóxido de cloro (ClO) y oxígeno molecular. El ClO sufre una segunda reacción con oxígeno atómico, resultando que vuelve a formar Cl y el producto  $\text{O}_2$ . La suma de estas reacciones da lugar a la conversión neta de  $\text{O}_3$  y O a  $2\text{O}_2$ . Nótese que el Cl no se consume en la reacción neta.

La eficiencia catalítica del Cl se puede determinar usando las técnicas estándar en cinética. La expresión de la ley de velocidad determinada experimentalmente para la reacción no catalizada, de la Ecuación (19.72) es

$$R_{nc} = k_{nc}[\text{O}][\text{O}_3] \quad (19.73)$$

La temperatura estratosférica a la que esta reacción ocurre es aproximadamente 220 K, a la que  $k_{nc}$  tiene un valor de  $3.30 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Para la descomposición de ozono catalizada por Cl, las constantes de velocidad a esta temperatura son  $k_1 = 1.56 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  y  $k_2 = 2.44 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Para emplear estas velocidades en la determinación de la velocidad global de reacción, se debe determinar la expresión de la ley de velocidad para el mecanismo catalítico. Nótese que ambos, Cl y ClO, son intermedios en este mecanismo. Aplicando la aproximación del estado estacionario, la concentración de intermedios se toma constante, de forma que

$$[\text{X}] = [\text{Cl}] + [\text{ClO}] \quad (19.74)$$

donde [X] está definido como la suma de las concentraciones de los intermedios de reacción, una definición que será útil en la deducción de la ley de velocidad. Además, la aproximación del estado estacionario se aplica a la evaluación de la expresión de velocidad diferencial para [Cl] como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cl}]}{dt} = 0 &= -k_1[\text{Cl}][\text{O}_3] + k_2[\text{ClO}][\text{O}] \\ k_1[\text{Cl}][\text{O}_3] &= k_2[\text{ClO}][\text{O}] \\ \frac{k_1[\text{Cl}][\text{O}_3]}{k_2[\text{O}]} &= [\text{ClO}] \end{aligned} \quad (19.75)$$

Sustituyendo en la Ecuación (19.75) en la Ecuación (19.74) da lugar a la siguiente expresión para [Cl]:

$$[\text{Cl}] = \frac{k_2[\text{X}][\text{O}]}{k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{O}]} \quad (19.76)$$

Usando la Ecuación (19.76), se determina la expresión de la ley de velocidad para el mecanismo catalítico como sigue:

$$R_{cat} = -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_1[\text{Cl}][\text{O}_3] = \frac{k_1 k_2 [\text{X}][\text{O}][\text{O}_3]}{k_1[\text{O}_3] + k_2[\text{O}]} \quad (19.77)$$

La composición de la estratosfera es tal que  $[\text{O}_3] \gg [\text{O}]$ . Tomando la combinación de los valores numéricos de  $k_1$  y  $k_2$  presentados anteriormente, se puede despreciar el término  $k_2[\text{O}]$  del denominador de la Ecuación (19.77), y la expresión de la ley de velocidad para la reacción catalizada es

$$R_{cat} = k_2[\text{X}][\text{O}] \quad (19.78)$$

La ratio de las velocidades de reacción catalizada y sin catalizar es

$$\frac{R_{cat}}{R_{sc}} = \frac{k_2[\text{X}]}{k_{nc}[\text{O}_3]} \quad (19.79)$$

En la estratosfera  $[O_3]$  es aproximadamente  $10^3$  mayor que  $[X]$ , y la Ecuación (19.79) da

$$\frac{R_{cat}}{R_{sc}} = \frac{k_2}{k_{nc}} \times 10^{-3} = \frac{2.44 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}}{3.30 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}} \times 10^{-3} \approx 74$$

Por tanto, a través de la catálisis intermediada por Cl, la velocidad de pérdida de  $O_3$  es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que a través de la reacción bimolecular de  $O_3$  y O directamente.

¿De dónde viene el Cl estratosférico? Rowland y Molina propusieron que la mayor fuente de Cl era la fotólisis de los clorofluorocarbonos tales como  $CFCl_3$  y  $CF_2Cl_2$ , compuestos antropogénicos que eran comunes en los refrigerantes de la época. Esas moléculas son extremadamente robustas y cuando se liberan en la atmósfera pueden sobrevivir fácilmente transportadas a través de la troposfera y de la estratosfera. Una vez en la estratosfera, estas moléculas pueden absorber un fotón de luz con suficiente energía para disociar el enlace C-Cl, y producir Cl. Esta propuesta sirvió como ímpetu para comprender los detalles del agotamiento del ozono y dio lugar al Protocolo de Montreal en el que la mayoría de naciones acordaron detener el uso industrial de los clorofluorocarbonos.

Los **catalizadores heterogéneos** son extremadamente importantes en la industria química. La mayoría de los catalizadores son sólidos. Por ejemplo, la síntesis del  $NH_3$  a partir de  $N_2$  y  $H_2$  está catalizada usando Fe. Éste es un ejemplo de catálisis heterogénea porque los productos reactantes están en fase gas, pero el catalizador es un sólido. Una etapa importante en las reacciones que implican a catalizadores sólidos es la absorción de uno o más de los reactantes en la superficie sólida. Primero, suponemos que las partículas adsorbidas en la superficie no cambian sus enlaces internos, un proceso denominado **fisisorción**. Existe un equilibrio dinámico entre las especies libres y adsorbidas en la superficie o adsorbato y se puede obtener información mirando la cinética de la adsorción y desorción en la superficie estudiando este equilibrio en función de la presión de reactante sobre la superficie del catalizador. Un parámetro crítico para evaluar la adsorción en la superficie es la **fracción de cobertura**,  $\theta$ , definida como

$$\theta = \frac{\text{Número de sitios de adsorción ocupados}}{\text{Número total de sitios de adsorción}}$$

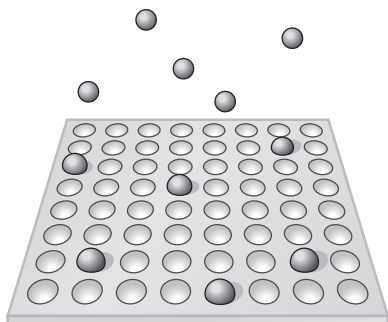


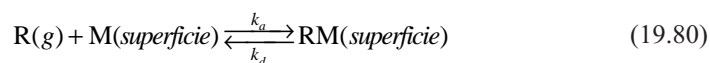
FIGURA 19.10

Ilustración de la fracción de cobertura,  $\theta$ . La superficie (paralelogramo) contiene una serie de sitios de adsorción (círculos gris claro). El reactante (esferas gris oscuro) existe en un equilibrio entre los reactantes libres y los adsorbatos. La cobertura relativa es el número de sitios de adsorción ocupados divididos por el número total de sitios en la superficie.

La Figura 19.10 da una ilustración de una superficie con una serie de sitios de adsorción. Las moléculas de reactante (esferas oscuras) pueden existir o en fase gas o adsorbidas en uno de estos sitios. La fracción de cobertura es simplemente la fracción de sitios de adsorción ocupados.

La fracción de cobertura se puede definir también como  $\theta = V_{adsorbida}/V_m$  donde  $V_{adsorbida}$  es el volumen de adsorbato a una presión dada y  $V_m$  es el volumen de adsorbato en el límite de alta presión correspondiente a la cobertura monocapa.

Los estudios de la adsorción implican la medida de la extensión de la adsorción o  $\theta$  en función de la presión del gas reactante a una temperatura específica. La variación de  $\theta$  con la presión a temperatura fija se llama **isoterma de adsorción**. El modelo cinético más simple que describe el proceso de adsorción se conoce como el **modelo de Langmuir**, en el que se describe la adsorción por el siguiente mecanismo:



En la Ecuación (19.80), R es reactivo, M es un sitio de adsorción desocupado en la superficie del catalizador, RM es un sitio de adsorción ocupado,  $k_a$  es la constante de velocidad de adsorción, y  $k_d$  es la constante de velocidad de desorción. En el modelo de Langmuir se emplean tres aproximaciones:

1. Adsorción se completa una vez que se ha logrado la cobertura de la monocapa.
2. Todos los sitios de adsorción son equivalentes y la superficie es uniforme.
3. La adsorción y desorción son procesos no cooperativos. La ocupación de los sitios de adsorción no afectan a la probabilidad de adsorción o desorción de los sitios adyacentes.

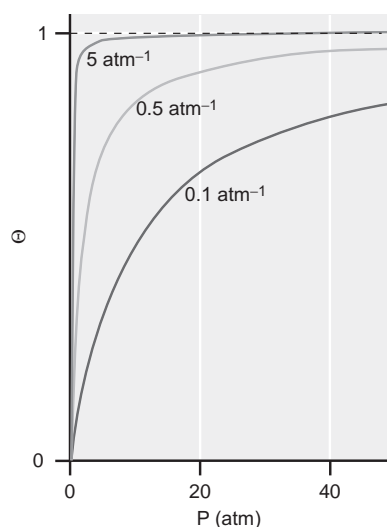


FIGURA 19.11  
Isotermas de Langmuir para un  
intervalo de  $k_a/k_d$ .

Con estas aproximaciones, la velocidad de cambio de  $\theta$  depende de la constante de velocidad de adsorción,  $k_a$ , de la presión de reactivo,  $P$ , y del número de sitios vacantes, que es igual al número total de sitios de adsorción,  $N$ , veces la fracción de sitios que están abiertos ( $1 - \theta$ ):

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad (19.81)$$

El cambio correspondiente de  $\theta$  debido a la desorción está relacionado con la constante de velocidad de desorción,  $k_d$ , y el número de sitios de adsorción ocupados,  $N\theta$ , como sigue:

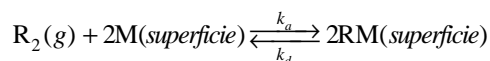
$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d N \theta \quad (19.82)$$

En el equilibrio, el cambio de la fracción de cobertura con el tiempo es igual a cero, con lo que

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} = 0 &= k_a P N (1 - \theta) - k_d N \theta \\ (k_a P N + k_d N) \theta &= k_a P N \\ \theta &= \frac{k_a P}{k_a P + k_d} \\ \theta &= \frac{K P}{K P + 1} \end{aligned} \quad (19.83)$$

donde  $K$  es la constante de equilibrio definida como  $k_a/k_d$ . La Ecuación (19.83) es la ecuación de la **isoterma de Langmuir**. La Figura 19.11 presenta isotermas de Langmuir para varios valores de  $k_a/k_d$ . Nótese que conforme la constante de velocidad de desorción aumenta con relación a la adsorción, debe emplearse presión más alta para alcanzar  $\theta = 1$ , y este comportamiento se puede comprender sobre la base de la competencia entre la cinética de adsorción y desorción. Correspondientemente, si la constante de velocidad de desorción es pequeña, la cobertura se hace independiente de la presión para valores bajos de la presión.

En muchos ejemplos la adsorción está acompañada por la disociación de adsorbato, un proceso que se denomina **quimisorción** y se describe en el siguiente mecanismo:



El análisis cinético de este mecanismo (véanse los problemas del final del capítulo) da lugar a la siguiente expresión para  $\theta$ :

$$\theta = \frac{(K P)^{1/2}}{1 + (K P)^{1/2}} \quad (19.84)$$

La inspección de la Ecuación (19.84) revela que la extensión de la cobertura de la superficie mostrará una dependencia débil de la presión comparada con la fisisorción. La Figura 19.12 proporciona una comparación de las isotermas predichas usando mecanismos no disociativos y disociativos correspondientes a la misma ratio de  $k_a/k_d$ . Finalmente, las isotermas de Langmuir se pueden reunir y evaluar en un rango de temperaturas para determinar  $K$  en función de  $T$ . Con esta información, una gráfica de van't Hoff de  $\ln K$  frente a  $1/T$  proporcionará una línea recta de pendiente  $-\Delta H_{ads}/R$ . A través de este análisis, la entalpía de adsorción,  $\Delta H_{ads}$ , se puede determinar.

Las suposiciones empleadas en el modelo de Langmuir puede que no sean obedecidas rigurosamente en los sistemas heterogéneos reales. Primero, las superficies generalmente no son uniformes, resultando la presencia de más de un tipo de sitios de adsorción. Segundo, la velocidad de adsorción y desorción puede depender del estado de ocupación de los sitios de adsorción cercanos. Finalmente, se ha establecido que las moléculas adsorbidas se pueden difundir por la superficie y entonces adsorber según un proceso cinético de adsorción que es más complicado que el considerado en el mecanismo de Langmuir.

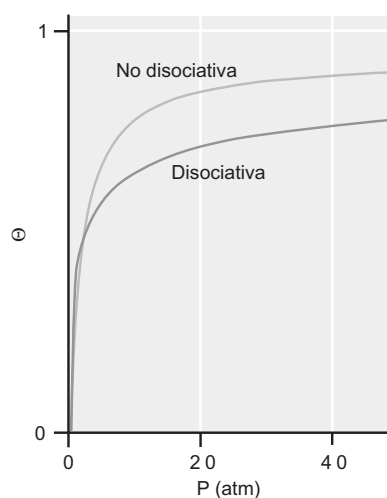


FIGURA 19.12  
Comparación de isotermas de  
Langmuir para adsorción no disociativa  
y disociativa con  $k_a/k_d = 0.5 \text{ atm}^{-1}$ .

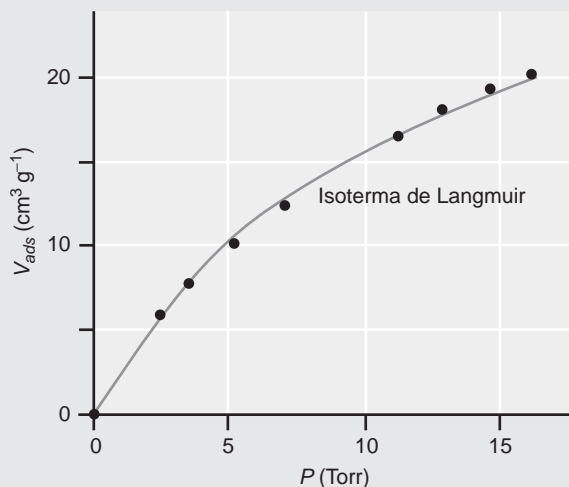
**PROBLEMA EJEMPLO 19.2**

Se obtuvieron los siguientes datos para la adsorción de Kr en carbón a 193.5 K. Usando el modelo de Langmuir, construya la isoterma de adsorción, determine  $V_m$  y la constante de equilibrio de adsorción/desorción.

$V_{ads}$ ( $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )	$P$ (Torr)
5.98	2.45
7.76	3.5
10.1	5.2
12.35	7.2
16.45	11.2
18.05	12.8
19.72	14.6
21.1	16.1

**Solución**

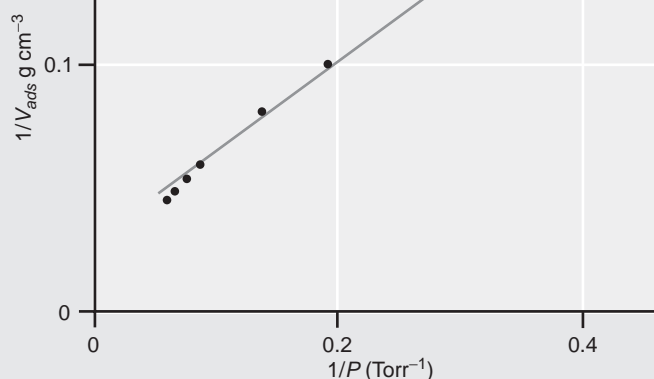
La fracción de cobertura está relacionada con la medida experimental de  $V_{ads}$ . La isoterma de adsorción está dada por una representación de  $V_{ads}$  frente a  $P$ , que se puede comparar con el comportamiento predicho por la Ecuación (19.83) como se ilustra aquí:



Pese a que la anterior comparación de la isoterma de adsorción con la Ecuación (19.83) ilustra que el modelo de Langmuir es consistente con la adsorción de Kr en carbón, la determinación de los parámetros de Langmuir es difícil debido a que parámetros tales como  $V_m$  son desconocidos. Esta información se determina más fácilmente usando la recíproca de la Ecuación (19.83):

$$\frac{1}{V_{ads}} = \left( \frac{1}{KV_m} \right) \frac{1}{P} + \frac{1}{V_m}$$

Esta ecuación muestra que una gráfica de  $(V_{ads})^{-1}$  frente a  $(P)^{-1}$  dará una recta con pendiente  $(KV_m)^{-1}$  y la intercepción y igual a  $(V_m)^{-1}$ . A continuación se muestra una gráfica de los datos en forma recíproca con la línea del mejor ajuste:



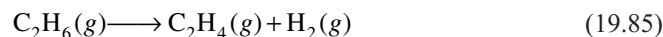
La intercepción  $y$  obtenida de la recta ajustada es  $0.0293 \text{ g cm}^{-3}$  de forma que  $V_m = 34.1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ . La pendiente de la mejor recta es  $0.3449 \text{ Torr g cm}^{-3}$ . Usando  $V_m$  determinada de la intercepción  $y$ ,  $K$  se encuentra que es  $8.38 \times 10^{-2} \text{ Torr}^{-1}$ .



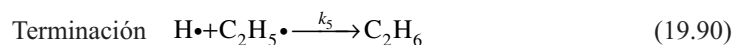
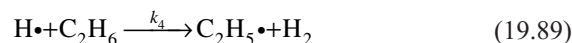
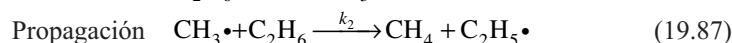
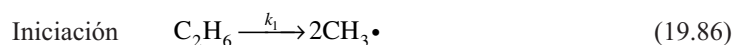
### 19.3 La isoterma de Langmuir

## 19.5 Reacciones en cadena radical

Los **radicales** son especies químicas que contienen un electrón desapareado. Debido a la presencia del electrón desapareado, los radicales tienden a ser extremadamente reactivos. En 1934, Rice y Herzfeld fueron capaces de demostrar que el comportamiento cinético de muchas reacciones orgánicas era consistente con la presencia de radicales en el mecanismo de reacción. Un ejemplo de reacción mediada por radicales es la descomposición térmica del etano:



También se producen en la descomposición pequeñas cantidades de metano ( $\text{CH}_4$ ). El mecanismo de descomposición propuesto por Rice y Herzfeld es como sigue:



En esta sección, incluimos un punto ( $\cdot$ ) en la fórmula de un compuesto para indicar qué especie es un radical. La primera etapa elemental en el mecanismo implica la creación de dos radicales metilo, denominada **etapa de iniciación** [Ecuación (19.86)]. En una etapa de iniciación, los radicales se producen a partir de especies precursoras. Las tres siguientes etapas del mecanismo [Ecuaciones (19.87) a (19.89)] se denominan **etapas de propagación** en las que un radical reacciona con otra especie para producir un radical y productos no radicales, y los productos radicales van a participar las reacciones subsecuentes. La etapa final del mecanismo es una **etapa de terminación** en la que dos radicales se recombinan para producir un producto no radical.

Pese a que el mecanismo de las Ecuaciones (19.86) a (19.90) claramente es complejo, la expresión de la ley de velocidad predicha por este mecanismo es notablemente simple. Para deducir esta ley de velocidad, comenzamos con la expresión de velocidad diferencial para la desaparición del etano:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = k_1[\text{C}_2\text{H}_6] + k_2[\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3\cdot] + k_4[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}\cdot] - k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{H}\cdot] \quad (19.91)$$

Como el radical metilo es un intermedio reactivo, la aproximación del estado estacionario se aplica a esta especie, resultando la siguiente expresión para  $[\text{CH}_3\cdot]$ :

$$\frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = 0 = 2k_1[\text{C}_2\text{H}_6] - k_2[\text{C}_2\text{H}_6][\text{CH}_3\cdot] \quad (19.92)$$

$$[\text{CH}_3\cdot] = \frac{2k_1}{k_2} \quad (19.93)$$

El factor 2 de la Ecuación (19.92) que proviene de la relación entre la velocidad de reacción y la velocidad de aparición de  $\text{CH}_3\cdot$  como se discute en el Capítulo 18. A continuación, se aplica la aproximación del estado estacionario a la expresión de velocidad diferencial del radical etilo e hidrógeno atómico ya que también son intermedios de reacción:

$$\frac{d[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]}{dt} = 0 = k_2[\text{CH}_3\cdot][\text{C}_2\text{H}_6] - k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] + k_4[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}\cdot] - k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{H}\cdot] \quad (19.94)$$

$$\frac{d[\text{H}\cdot]}{dt} = 0 = k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] - k_4[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}\cdot] - k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{H}\cdot] \quad (19.95)$$

Sumando las Ecuaciones (19.94), (19.95) y (19.92) da lugar a la siguiente expresión de  $[\text{H}\cdot]$ :

$$0 = 2k_1[\text{C}_2\text{H}_6] - 2k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{H}\cdot]$$

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_1[\text{C}_2\text{H}_6]}{k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]} \quad (19.96)$$

Sustituyendo la Ecuación (19.96) en la Ecuación (19.95) da lugar a

$$0 = k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] - k_4[\text{C}_2\text{H}_6][\text{H}\cdot] - k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot][\text{H}\cdot]$$

$$0 = k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] - k_4[\text{C}_2\text{H}_6] \left( \frac{k_1[\text{C}_2\text{H}_6]}{k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]} \right) - k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] \left( \frac{k_1[\text{C}_2\text{H}_6]}{k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]} \right)$$

$$0 = k_3[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] - \frac{k_4k_1[\text{C}_2\text{H}_6]^2}{k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]} - k_1[\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$0 = [\text{C}_2\text{H}_5\cdot]^2 - \frac{k_4k_1[\text{C}_2\text{H}_6]^2}{k_5k_3} - \frac{k_1}{k_3}[\text{C}_2\text{H}_6][\text{C}_2\text{H}_5\cdot] \quad (19.97)$$

La última expresión es una ecuación cuadrática en  $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]$  para la que la solución da lugar a la siguiente expresión de  $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]$ :

$$[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] = [\text{C}_2\text{H}_6] \left[ \frac{k_1}{2k_3} + \left( \left( \frac{k_1}{2k_3} \right)^2 + \left( \frac{k_1k_4}{k_3k_5} \right) \right)^{1/2} \right] \quad (19.98)$$

Debido a que la constante de velocidad de iniciación,  $k_1$ , es muy pequeña, sólo el término de la potencia más baja de esta cantidad se mantiene cuando se evalúa la Ecuación (19.98), de forma que

$$[\text{C}_2\text{H}_5\cdot] = \left( \frac{k_1k_4}{k_3k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (19.99)$$

Con la Ecuación (19.99),  $[\text{H}\cdot]$  de la Ecuación (19.96) viene dado por

$$[\text{H}\cdot] = \frac{k_1[\text{C}_2\text{H}_6]}{k_5[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]} = \frac{k_1}{k_5} \left( \frac{k_3k_5}{k_1k_4} \right)^{1/2} = \left( \frac{k_1k_3}{k_4k_5} \right)^{1/2} \quad (19.100)$$

Con las definiciones precedentes de  $[\text{H}\cdot]$  y  $[\text{C}_2\text{H}_5\cdot]$  en la mano, la expresión de velocidad diferencial para la desaparición de etano [Ecuación (19.91)] viene dada por

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left( k_2[\text{CH}_3\cdot] + \left( \frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} \right) [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (19.101)$$

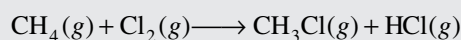
Finalmente, usando la definición de  $[\text{CH}_3\cdot]$  en la Ecuación (19.93) e ignorando las potencias elevadas de  $k_1$ , la expresión de la velocidad diferencial de  $[\text{C}_2\text{H}_6]$  es

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left( \frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6] \quad (19.102)$$

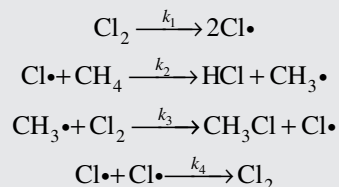
La Ecuación (19.102) predice que el decaimiento de etano es de primer orden con respecto a etano, como se observa experimentalmente. El aspecto notable de este resultado es que de un mecanismo muy complejo se deriva una expresión relativamente simple de velocidad. En general, incluso el mecanismo radical más complejo de Rice-Herzfeld da lugar a órdenes de 1/2, 1, 3/2 y 2.

### PROBLEMA EJEMPLO 19.3

Considere la siguiente reacción de metano con cloro molecular:



Estudios experimentales han mostrado que la ley de velocidad de esta reacción es de 1/2 con respecto al  $\text{Cl}_2$ . ¿El siguiente mecanismo es consistente con este comportamiento?



#### Solución

La velocidad de reacción en términos del producto HCl está dada por

$$R = \frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4]$$

Como  $\text{Cl}\cdot$  es un intermedio de reacción, no puede aparecer en la expresión de la ley de velocidad final, y  $[\text{Cl}\cdot]$  debe expresarse en términos de  $[\text{CH}_4]$  y  $[\text{Cl}_2]$ . Las expresiones de velocidad diferencial de  $[\text{Cl}\cdot]$  y  $[\text{CH}_3\cdot]$  son

$$\frac{d[\text{Cl}\cdot]}{dt} = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] + k_3[\text{CH}_3\cdot][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}\cdot]^2$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\cdot]}{dt} = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] - k_3[\text{CH}_3\cdot][\text{Cl}_2]$$

Aplicando la aproximación del estado estacionario a la expresión de  $[\text{CH}_3\cdot]$  da lugar

$$[\text{CH}_3\cdot] = \frac{k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4]}{k_3[\text{Cl}_2]}$$

A continuación, sustituimos esta definición de  $[\text{CH}_3\cdot]$  en la expresión de velocidad diferencial de  $[\text{Cl}\cdot]$  aplicamos la aproximación del estado estacionario:

$$0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] + k_3[\text{CH}_3\cdot][\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}\cdot]^2$$

$$0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] + k_3 \left( \frac{k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4]}{k_3[\text{Cl}_2]} \right) [\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}\cdot]^2$$

$$0 = 2k_1[\text{Cl}_2] - 2k_4[\text{Cl}\cdot]^2$$

$$[\text{Cl}\cdot] = \left( \frac{k_1}{k_4} [\text{Cl}_2] \right)^{1/2}$$

Con este resultado, la expresión de la ley de velocidad predicha es

$$R = k_2[\text{Cl}\cdot][\text{CH}_4] = k_2 \left( \frac{k_1}{k_4} \right)^{1/2} [\text{CH}_4][\text{Cl}_2]^{1/2}$$

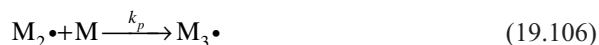
El mecanismo es consistente con el orden de un medio de dependencia de  $[\text{Cl}_2]$ , observado experimentalmente.

## 19.6 Polimerización en cadena radical

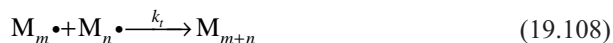
Una clase muy importante de reacciones radicales es la **polimerización radical**. En estos procesos, se activa un monómero a través de la reacción con un radical iniciador, creando un radical monómero. A continuación, el radical monómero reacciona con otro monómero para crear un radical dímero. Entonces el radical dímero reacciona con otro monómero y el proceso continúa, resultando la formación de una cadena de **polímero**. El mecanismo para la polimerización en cadena es como sigue. Primero, se debe crear en la etapa de iniciación el monómero activado:



En esta etapa, el iniciador, I, se transforma en radicales,  $\text{R}\cdot$ , que reaccionan con un monómero para formar un monómero activado,  $\text{M}_1\cdot$ . La siguiente etapa mecanística es la propagación en la que el monómero activado reacciona con otro monómero para formar un dímero activado y el dímero sufre una reacción posterior como sigue:



En las ecuaciones precedentes, el subíndice indica el número de monómeros contenidos en la cadena de polímero, y la constante de velocidad de propagación,  $k_p$ , se supone que es independiente del tamaño del polímero. La etapa final del mecanismo es la terminación en la que sufren reacción dos cadenas radicales:



La velocidad de producción del monómero activado está relacionada con la velocidad de formación del radical ( $\text{R}\cdot$ ) como sigue:

$$\left( \frac{d[\text{M}\cdot]}{dt} \right)_{\text{producción}} = 2\phi k_i [\text{I}] \quad (19.109)$$

donde  $\phi$  representa la probabilidad de que el radical generado por el iniciador cree una cadena radical. La velocidad de pérdida de monómero activado es igual a la velocidad de terminación:

$$\left( \frac{d[\text{M}\cdot]}{dt} \right)_{\text{pérdida}} = -2k_t [\text{M}\cdot]^2 \quad (19.110)$$

La expresión de velocidad diferencial de  $[\text{M}\cdot]$  está dada por la suma de las Ecuaciones (19.109) y (19.110):

$$\frac{d[\text{M}\cdot]}{dt} = 2\phi k_i [\text{I}] - 2k_t [\text{M}\cdot]^2 \quad (19.111)$$

Debido a que  $\text{M}\cdot$  es una especie intermedia, se aplica la aproximación del estado estacionario a la Ecuación (19.111), dando lugar a la siguiente:

$$[\text{M}\cdot] = \left( \frac{\phi k_i}{k_t} \right)^{1/2} [\text{I}]^{1/2} \quad (19.112)$$



Finalmente, el consumo de monómero está dominado por la propagación en comparación con la activación radical, de forma que la expresión de velocidad diferencial de  $[M]$  es

$$\begin{aligned}\frac{d[M]}{dt} &= -k_p[M\bullet][M] \\ &= -k_p\left(\frac{\phi k_i}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2}[M]\end{aligned}\quad (19.113)$$

La Ecuación (19.113) muestra que la velocidad del monómero es globalmente de orden 3/2, de orden 1/2 en la concentración del iniciador y de primer orden en la concentración de monómero.

Una medida de la eficiencia de la polimerización es la longitud de la cadena cinética,  $\nu$ . Esta cantidad es igual a la velocidad de consumo de la unidad de monómero dividida por la velocidad de producción de centros activos:

$$\nu = \frac{k_p[M\bullet][M]}{2\phi k_i[I]} = \frac{k_p[M\bullet][M]}{2k_t[M\bullet]^2} = \frac{k_p[M]}{2k_t[M\bullet]}\quad (19.114)$$

La sustitución de la Ecuación (19.112) en la Ecuación (19.114) proporciona la expresión final de la longitud de cadena cinética:

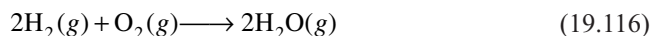
$$\nu = \frac{k_p[M]}{2k_t[M\bullet]} = \frac{k_p[M]}{2k_t\left(\frac{\phi k_i}{k_t}\right)^{1/2} [I]^{1/2}} = \frac{k_p[M]}{2(\phi k_i k_t)^{1/2} [I]^{1/2}}\quad (19.115)$$

La Ecuación (19.115) predice que la longitud de la cadena cinética aumentará conforme se reduzcan las constantes de velocidad de iniciación o terminación de la cadena o la concentración del iniciador. Por tanto, la polimerización usualmente se lleva a cabo a concentraciones mínimas de iniciador, de forma que el número de monómeros activados se mantiene pequeño.

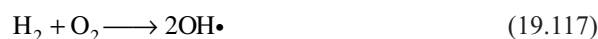
## 19.7 Explosiones

Consideremos una reacción altamente exotérmica en la que se libera una cantidad significativa de calor durante la reacción. La reacción procederá con una cierta velocidad inicial, pero si el calor liberado durante la reacción no se disipa, la temperatura del sistema aumentará, como lo hará la velocidad de reacción. El resultado final de este proceso es una explosión térmica. Un segundo tipo de explosión implica a reacciones en cadena ramificada. En la sección previa, la concentración de las especies intermedias radicales se determinó aplicando la aproximación del estado estacionario. Sin embargo, ¿qué ocurre si las concentraciones de las especies intermedias radicales no fueran constantes en el tiempo? Se pueden entrever dos límites: o bien una reducción significativa o bien un incremento de la concentración del intermedio radical al transcurrir tiempo. Si la concentración de intermedios radicales decrece con el tiempo, entonces la reacción terminará. ¿Qué ocurrirá si la concentración de intermedios reactivos crece rápidamente con el tiempo? A partir de los mecanismos discutidos hasta ahora, un incremento de la concentración de intermedios radicales daría lugar a la creación de más especies radicales. En este caso, el número de cadenas radicales crece exponencialmente con el tiempo, dando lugar a la explosión.

Una demostración química introductoria estándar es la ignición de un globo conteniendo hidrógeno y oxígeno. Encendido el globo, y si los dos gases están presentes en la ratio estequiométrica correcta, tiene lugar una explosión, como se evidencia por un ruidoso estrépito y un número de estudiantes asustados. La reacción específica es



La reacción es engañosamente simple en tanto el mecanismo de la reacción no es totalmente comprendido. Los importantes componentes mecanísticos de esta reacción son

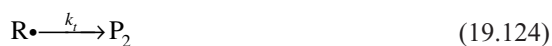
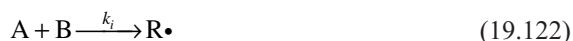




La primera etapa, Ecuación (19.117), es una etapa de iniciación en la que se crean dos radicales hidróxilo ( $\text{OH}\cdot$ ). El radical se propaga en la segunda etapa, la Ecuación (19.118). Las etapas tres y cuatro, las Ecuaciones (19.119) y (19.120), se denominan **reacciones ramificadas**, en las que una especie radical única reacciona para producir dos especies radicales. De esta forma el número de radicales reactivos crece dos veces en estas dos etapas de ramificación. Estas etapas de ramificación dan lugar a una explosión de ramificación en cadena porque la concentración de las especies reactivas crecen rápidamente en el tiempo.

La ocurrencia de las explosiones en esta reacción es dependiente de la temperatura y la presión, como se muestra en la Figura 19.13. Primero, la explosión ocurrirá sólo si la temperatura es mayor de  $460^\circ\text{C}$ . A bajas temperaturas, las velocidades de las distintas reacciones que producen radicales son insuficientes para soportar apreciables ramificaciones de las cadenas. Además de la temperatura, la presión debe también ser suficientemente alta para soportar la ramificación de las cadenas. Si la presión es baja, los radicales que se producen se pueden difundir a las paredes de los vasos donde se destruyen. En estas condiciones, las velocidades de producción radical y decaimiento están balanceadas de forma que la ramificación no es prevalente y la explosión no ocurre. Conforme la presión crece, se alcanza el régimen de la primera explosión en el que los radicales pueden participar en las reacciones de ramificación antes de alcanzar las paredes del recipiente. Resulta un crecimiento adicional de la presión de la reacción volviendo a un régimen controlado en el que la presión es tan grande que las reacciones radical-radical reducen el número de especies reactivas presentes. La reacción final del mecanismo en discusión es un ejemplo de tal reacción. En esta etapa,  $\text{H}\cdot$  y  $\text{O}_2$  reaccionan para producir  $\text{HO}_2\cdot$ , que no contribuye a la reacción. La formación de esta especie requiere una colisión de tres cuerpos, con la tercera especie,  $M$ , que toma el exceso de energía de forma que el radical  $\text{HO}_2\cdot$  es estable. Tales reacciones ocurren sólo a presiones elevadas. Finalmente, a presiones elevadas se encuentra otro régimen explosivo. Éste es un régimen explosivo térmico en el que la disipación del calor es insuficiente para mantener la temperatura del sistema que crece rápidamente, proporcionando el comportamiento explosivo.

La probabilidad de sufrir una explosión es altamente dependiente de la concentración de radicales. Un esquema genérico de las reacciones de ramificación en cadena es como sigue:

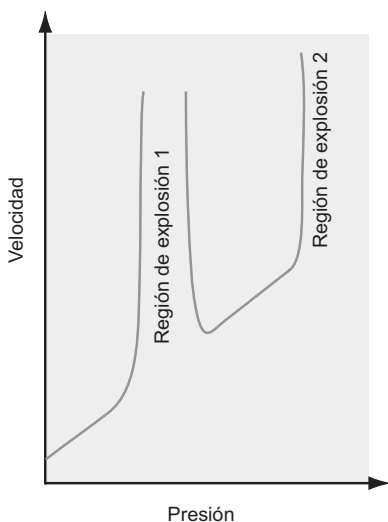


En este esquema, la primera etapa implica la reacción de reactantes A y B, resultando la formación del radical  $\text{R}\cdot$ . La segunda etapa es la ramificación en cadena en la que el radical sufre una reacción para producir otros radicales con una eficiencia de ramificación dada por  $\phi$ . Por ejemplo,  $\phi = 2$  es equivalente a  $\text{H}\cdot + \text{O}_2$  y produce la reacción  $\text{OH}\cdot + \cdot\text{O}\cdot$  discutida en el ejemplo previo. La etapa final del mecanismo es la terminación. Finalmente, las especies  $\text{P}_1$  y  $\text{P}_2$  representan productos no reactivos. La expresión de velocidad diferencial de  $[\text{R}\cdot]$  consistente con este mecanismo es como sigue:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{R}\cdot]}{dt} &= k_i[\text{A}][\text{B}] - k_b[\text{R}\cdot] + \phi k_b[\text{R}\cdot] - k_t[\text{R}\cdot] \\ &= \Gamma + k_{ef}[\text{R}\cdot] \end{aligned} \quad (19.125)$$

En la Ecuación (19.125), se han empleado las siguientes definiciones:

$$\begin{aligned} \Gamma &= k_i[\text{A}][\text{B}] \\ k_{ef} &= k_b(\phi - 1) - k_t \end{aligned}$$



**FIGURA 19.13**  
Esquema de una reacción explosiva. Conforme aumenta la presión, se encuentran dos regímenes explosivos. La región de bajas presiones es debida a las reacciones de ramificación en cadena y la región de presión elevada corresponde a una explosión térmica.

La Ecuación (19.125) se puede resolver para  $[R\bullet]$  para dar lugar a

$$[R\bullet] = \frac{\Gamma}{k_{ef}} (e^{k_{ef}t} - 1) \quad (19.126)$$

La Ecuación (19.126) muestra que  $[R\bullet]$  es dependiente de  $k_{ef}$ . Se pueden abordar dos casos, dependiendo de la magnitud de  $k_t$  en comparación con  $k_b(\phi - 1)$ . En el límite en el que  $k_t \gg k_b(\phi - 1)$ , domina la terminación y la Ecuación (19.126) se convierte en

$$\lim_{k_t \gg k_b(\phi-1)} [R\bullet] = \frac{\Gamma}{k_t} (1 - e^{-k_t t}) \quad (19.127)$$

La Ecuación (19.127) muestra que en este límite la concentración radical alcanzará un valor límite de  $\Gamma/k_t$  a  $t = \infty$ . La interpretación de este comportamiento límite es que la  $[R\bullet]$  nunca llegará a ser suficientemente grande para soportar la ramificación y no ocurrirá una explosión. El segundo límite ocurre cuando  $k_b(\phi - 1) \gg k_t$  y domina la ramificación. En este límite, la Ecuación (19.126) se convierte en

$$\lim_{k_b(\phi-1) \gg k_t} [R\bullet] = \frac{\Gamma}{k_b(\phi-1)} (e^{k_b(\phi-1)t} - 1) \quad (19.128)$$

La Ecuación (19.128) muestra que  $[R\bullet]$  se predice que aumenta exponencialmente correspondiendo a una explosión. Este simple mecanismo ilustra la importancia de la propagación/ramificación eficiente para promocionar las explosiones en las reacciones de ramificación en cadena.

## 19.8 Fotoquímica

Los procesos fotoquímicos implican la iniciación de una reacción química a través de la absorción de un fotón por un átomo o molécula. En estas reacciones, los fotones se pueden concebir como reactantes y la iniciación de la reacción ocurre cuando se absorbe el fotón. Las reacciones fotoquímicas son importantes en una amplia variedad de áreas. El evento más importante de la visión implica la absorción de un fotón por el pigmento visual rodopsina. La fotosíntesis implica la conversión de la energía lumínica en energía química por las plantas y bacterias. Finalmente, en la atmósfera tienen lugar numerosas reacciones fotoquímicas (por ejemplo, la producción y descomposición de ozono) que son críticos para la vida en la Tierra. Como se ilustra en estos ejemplos, las reacciones fotoquímicas son un área extremadamente importante de la Química, y se exploran en esta sección.

### 19.8.1 Procesos fotoquímicos

Cuando una molécula absorbe un fotón de luz, la energía contenida en el fotón se transfiere a la molécula. La cantidad de energía contenida en un fotón está dada por la ecuación de Planck:

$$E_{\text{fotón}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (19.129)$$

En la Ecuación (19.129),  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J s),  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío ( $3.00 \times 10^8$  m s<sup>-1</sup>),  $\nu$  es la frecuencia de la luz y  $\lambda$  es la longitud de onda correspondiente de la luz. Un mol de fotones se denomina Einstein, y la energía contenida en un Einstein de fotones es el número de Avogadro veces  $E_{\text{fotón}}$ . La intensidad de la luz se establece generalmente como energía por unidad de área por unidad de tiempo. Como un julio por segundo es un watio, una unidad típica de intensidad es W cm<sup>-2</sup>.

El proceso fotoquímico más simple es la absorción de un fotón por un reactante, resultando la formación de producto:



La velocidad de fotoexcitación del reactante está dada por

$$Velocidad = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{I_{abs} 1000}{l} \quad (19.131)$$

En la Ecuación (19.131),  $I_{abs}$  es la intensidad de la luz absorbida en unidades de Einstein  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ,  $l$  es la longitud del camino en la muestra en centímetros, y 1000 representa la conversión de centímetros cúbicos a litros, de forma que la velocidad tiene las unidades apropiadas de  $\text{M s}^{-1}$ . En la Ecuación (19.131), se supone que la excitación de reactante ocurre a través de la absorción de un único fotón. De acuerdo con la ley de Beer-Lambert la intensidad de la luz transmitida a través de una muestra ( $I_{trans}$ ) está dada por

$$I_{trans} = I_0 10^{-\varepsilon l[A]} \quad (19.132)$$

donde  $I_0$  es la intensidad de la radiación incidente,  $\varepsilon$  es la **absortividad molar** de la especie A, y  $[A]$  es la concentración de reactante. Recordemos que la absortividad molar varía con la longitud de onda de la excitación. Como  $I_{abs} = I_0 - I_{trans}$ ,

$$I_{abs} = I_0(1 - 10^{-\varepsilon l[A]}) \quad (19.133)$$

El desarrollo en serie del término exponencial de la Ecuación (19.133) es

$$10^{-\varepsilon l[A]} = 1 - 2.303\varepsilon l[A] + \frac{(2.303\varepsilon l[A])^2}{2!} - \dots \quad (19.134)$$

Si la concentración de reactante se mantiene pequeña, sólo los dos primeros términos de la Ecuación (19.134) son apreciables y la sustitución en la Ecuación (19.133) da

$$I_{abs} = I_0(2.303)\varepsilon l[A] \quad (19.135)$$

La sustitución de la Ecuación (19.135) en la expresión de velocidad para la fotoexcitación de reactante de la Ecuación (19.131) y la integración da lugar a la expresión siguiente para  $[A]$ :

$$[A] = [A]_0 e^{-I_0(2.303)\varepsilon t} = [A]_0 e^{-kt} \quad (19.136)$$

La Ecuación (19.136) muestra que la absorción de la luz acaba en el decaimiento de la concentración de reactante consistente con el comportamiento cinético de primer orden. La mayoría de las reacciones fotoquímicas son de primer orden en la concentración de reactante de forma que la Ecuación (19.136) describe la evolución de la concentración de reactante de la mayoría de los procesos fotoquímicos. A veces es más útil discutir los procesos fotoquímicos con respecto al número de moléculas como alternativa a la concentración. Éste es precisamente el límite que se encuentra cuando se considera la **fotoquímica** de las moléculas individuales como presentaremos más tarde. En este caso, la Ecuación (19.131) se convierte en

$$-\frac{dA}{dt} = I_0 \frac{2.303\varepsilon}{N_A} A \quad (19.137)$$

donde A representa el número de moléculas de reactante y  $N_A$  es el número de Avogadro. Integrando la Ecuación (19.137), obtenemos

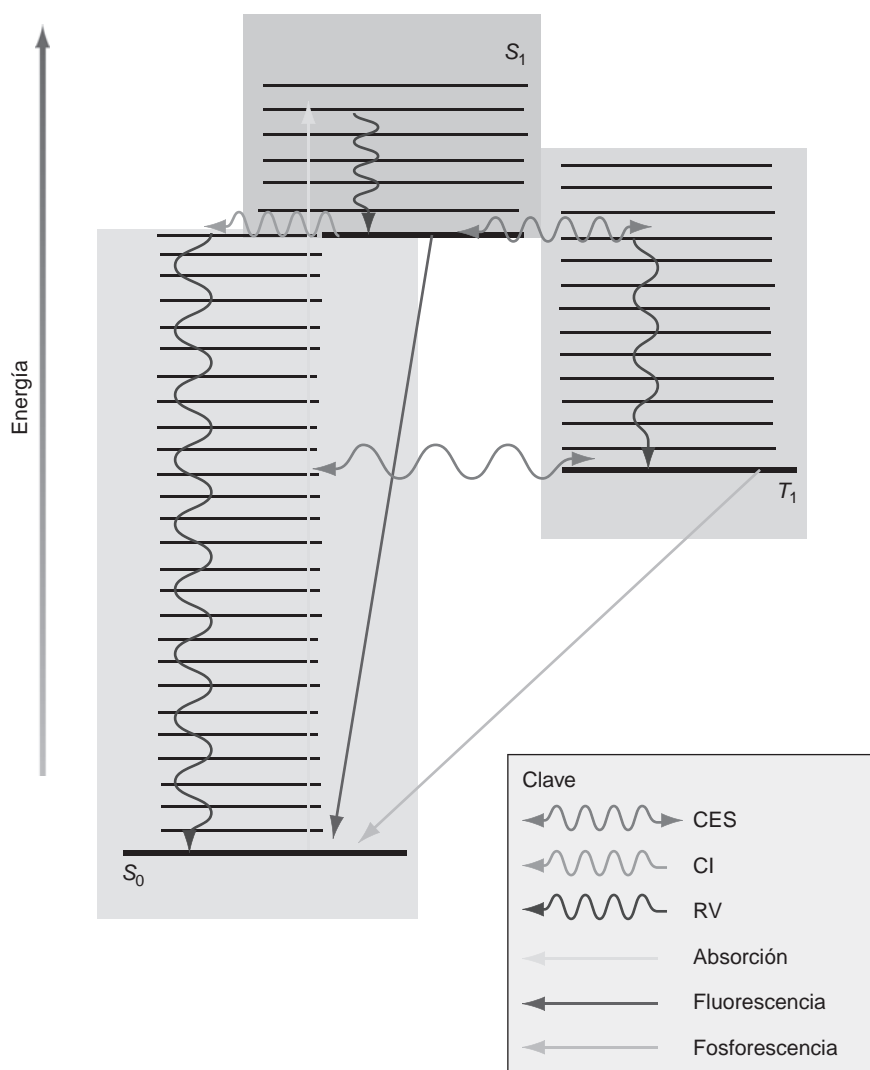
$$A = A_0 e^{-I_0(2.303\varepsilon/N_A)t} = A_0 e^{-I_0\sigma_A t} \quad (19.138)$$

donde  $\sigma_A$  se conoce como **sección eficaz de absorción**, y la constante de velocidad para la excitación,  $k_a$ , es igual a  $I_0\sigma_A$  con  $I_0$  en unidades de fotones por  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

La absorción de la luz puede darse cuando la energía del fotón es igual a la diferencia de energía entre dos estados de energía de la molécula. Un esquema del proceso que ocurre siguiendo la absorción del fotón resulta en una transición de niveles de energía electrónica (o “transición electrónica”) está dada en la Figura 19.14. Tales diagramas se refieren como **diagramas de Jablonski** en honor a Aleksander Jablonski, un físico polaco que desarrolló estos diagramas describiendo los procesos cinéticos iniciados por las transiciones electrónicas. En un diagrama de Jablonski, el eje vertical representa la energía creciente. Los estados electrónicos descritos son el estado fundamental singlete,  $S_0$ , primer singlete excitado,  $S_1$ , y triplete,  $T_1$ . En los estados singletes, los electrones tienen espines apareados, de

FIGURA 19.14

Diagrama de Jablonski que describe varios procesos fotofísicos, donde  $S_0$  es el estado electrónico singlete fundamental,  $S_1$  es el primer estado singlete excitado, y  $T_1$  es el primer estado excitado triplete. Los procesos radiativos se indican mediante una línea recta. Los procesos no radiativos cruce entre sistemas (CES), conversión interna (CI), y relajación vibracional (RV) se indican mediante líneas onduladas.



forma que la multiplicidad de espín es uno (es decir, un “singlete”) y en el estado triplete tiene dos electrones desapareados, de forma que la multiplicidad de espín es tres (un “triplete”). El subíndice indica el orden de energía de los estados. Como los tripletes generalmente se forman por excitación electrónica, el estado triplete más bajo se etiqueta con  $T_1$  para distinguirlo del  $T_0$  (la configuración de espín de energía más baja del oxígeno molecular es un triplete, una famosa excepción a esta generalidad). Finalmente, el nivel vibracional más bajo de cada estado electrónico está indicado por las líneas horizontales más oscuras, con los niveles vibracionales más elevados indicados por las líneas horizontales más finas. Además, existe un conjunto de estados rotacionales para cada nivel vibracional; sin embargo, los niveles de energía rotacional se han suprimido por claridad en la Figura 19.14.

Las líneas onduladas de la Figura 19.14 representan una variedad de procesos que acoplan los estados electrónicos. Estos procesos, incluyendo la absorción de luz y subsecuente relajación energética del camino de reacción, se denominan **procesos fotofísicos** porque la estructura de la molécula permanece inalterada. De hecho, muchos procesos de interés en “fotoquímica” no implican para nada transformaciones fotoquímicas de los reactantes, sino que en lugar de ello son de naturaleza fotofísica. La absorción de la luz disminuye la población del estado singlete de energía más baja,  $S_0$ , referida como agotamiento. En correspondencia, la población del primer estado excitado singlete,  $S_1$ , aumenta. La transición de absorción descrita en la Figura 19.14 es a un nivel vibracional elevado en  $S_1$ , con la probabilidad de transición a un nivel de vibración específico determinada por el factor de Franck-

Condon entre los niveles vibracionales de energía más baja de  $S_0$  y los estados vibracionales de  $S_1$ .

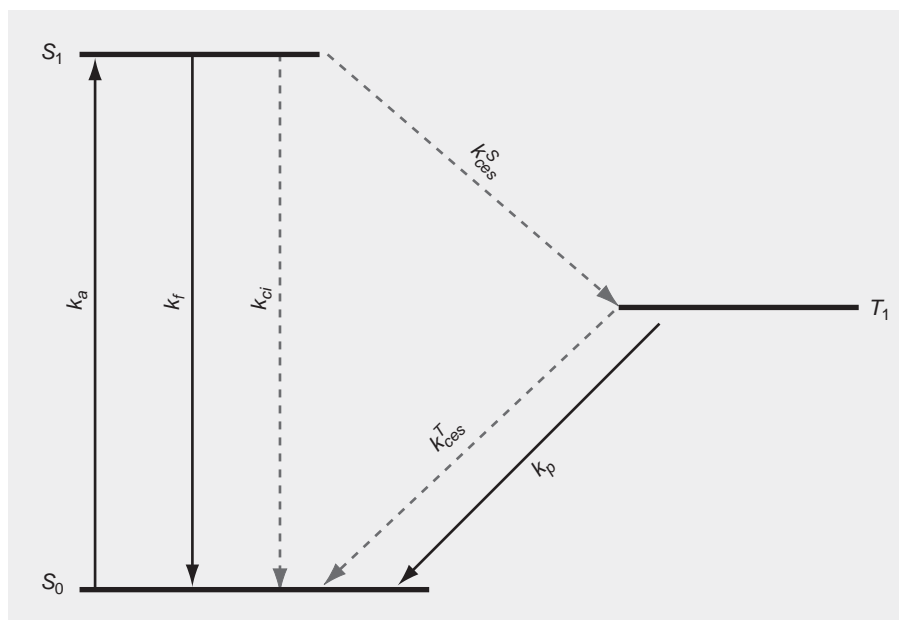
Tras poblar  $S_1$ , tiene lugar el equilibrio térmico de la energía vibracional, un proceso referido como relajación vibracional, que es extremadamente rápido ( $\sim 100$  fs), y cuando se completa la población del estado vibracional de  $S_1$  estará gobernado por la distribución de Boltzmann. Se supone que el espaciado de los niveles de energía vibracional es suficientemente grande de forma que el nivel vibracional más bajo de  $S_1$  está poblado en una extensión significativa después del equilibrio. El decaimiento de  $S_1$  origina una repoblación de  $S_0$  que puede ocurrir a través de tres caminos:

1. *Camino 1:* pérdida del exceso de energía electrónica a través de la emisión de un fotón. Tales procesos se refieren como **transiciones radiativas**. El proceso en el que se emiten fotones en las transiciones radiativas entre  $S_1$  y  $S_0$  se denomina **fluorescencia**. Este proceso es equivalente al proceso de emisión espontánea discutido en la Sección 19.2.
2. *Camino 2: cruzamiento intersistemas* (CES en la Figura 19.14) produciendo la población de  $T_1$ . Este proceso implica un cambio en el estado de espín, un proceso que está prohibido por la Mecánica Cuántica. Como tal, el cruce intersistemas es significativamente más lento que la relajación vibracional, pero es competitivo con la fluorescencia en sistemas en los que el estado triplete está poblado en una extensión significativa. Siguiendo al cruce entre sistemas, ocurre la relajación vibracional en el conjunto vibracional triplete, resultando la población del nivel vibracional de energía más baja. A partir de ese nivel, puede ocurrir una segunda transición radiativa en la que se puebla  $S_0$  y el exceso de energía se libera como un fotón. Este proceso se denomina **fosforescencia**. Como la transición  $T_1 \rightarrow S_0$  implica también un cambio de espín, está también prohibido por las reglas de selección de espín. Por tanto, la velocidad de este proceso es lenta y la fosforescencia ocurre en una escala de tiempo larga ( $\sim 10^{-6}$  s a segundos) comparada con la fluorescencia ( $\sim 10^{-9}$  s).
3. *Camino 3:* en lugar de sufrir una transición radiativa, puede ocurrir el decaimiento desde  $S_1$  a un nivel vibracional elevado de  $S_0$  seguido por una rápida relajación vibracional. Este proceso se refiere como **conversión interna** o decaimiento no radiativo. Un decaimiento no radiativo puede ocurrir también a través del estado triplete por cruce con el  $S_0$  seguido por la relajación vibracional.

Desde el punto de vista de la cinética, la absorción de luz y el proceso de relajación subsecuente se puede ver como una colección de reacciones con las velocidades correspondientes. La Figura 19.15 presenta una versión modificada del diagrama de Jablonski que

FIGURA 19.15

Descripción cinética de procesos fotofísicos. Las constantes de velocidad se indican por absorción ( $k_a$ ), fluorescencia ( $k_f$ ), conversión interna ( $k_{ci}$ ), cruce entre sistemas desde  $S_1$  a  $T_1$  ( $k_{ces}^S$ ), cruce entre sistemas desde  $T_1$  a  $S_0$  ( $k_{ces}^T$ ) y fosforescencia ( $k_p$ ).



T A B L A 19.1

## Reacciones fotofísicas y las correspondientes expresiones de velocidad

Proceso	Reacción	Velocidad
Absorción/excitación	$S_0 + h\nu \longrightarrow S_1$	$k_a[S_0]$ ( $k_a = I_0\sigma_A$ )
Fluorescencia	$S_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$	$k_f[S_1]$
Conversión interna	$S_1 \longrightarrow S_0$	$k_{ci}[S_1]$
Cruce entre sistemas	$S_1 \longrightarrow T_1$	$k_{ces}^S[S_1]$
Fosforescencia	$T_1 \longrightarrow S_0 + h\nu$	$k_p[T_1]$
Cruce entre sistemas	$T_1 \longrightarrow S_0$	$k_{ces}^T[T_1]$

enfoca estos procesos y las correspondientes constantes de velocidad. Los procesos individuales, reacciones y notación de las velocidades de reacción se proporcionan en la Tabla 19.1.

## 19.8.2 Fluorescencia y extinción de la fluorescencia

Los procesos fotofísicos indicados en la Tabla 19.1 están presentes en cualquier sistema molecular. Para estudiar los tiempos de vida de los estados excitados, se introduce otro proceso fotofísico: **extinción colisional**. En este proceso, ocurre una colisión entre una especie, Q, y una molécula que puebla un estado electrónico excitado. El resultado de la colisión es sacar la energía de la molécula con la conversión que acompaña a la molécula de  $S_1$  a  $S_0$ :



La expresión de velocidad de este proceso es

$$R_q = k_q[S_1][Q] \quad (19.140)$$

Estudiando la velocidad de la extinción por colisiones en función de [Q], es posible determinar  $k_f$ . Para demostrar este procedimiento, comenzamos reconociendo que en el esquema cinético ilustrado en la Figura 19.15,  $S_1$  se puede considerar como una especie intermedia. Con iluminación constante, la concentración de este intermedio no cambia. Por tanto, podemos escribir la expresión de velocidad diferencial para  $S_1$  y aplicar la aproximación del estado estacionario:

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 = k_a[S_0] - k_f[S_1] - k_{ci}[S_1] - k_{ces}^S[S_1] - k_q[S_1][Q] \quad (19.141)$$

El **tiempo de vida de fluorescencia**,  $\tau_f$ , se define como

$$\frac{1}{\tau_f} = k_f + k_{ci} + k_{ces}^S + k_q[Q] \quad (19.142)$$

Usando esta definición de  $\tau_f$ , la Ecuación (19.141) es

$$\frac{d[S_1]}{dt} = 0 = k_a[S_0] - \frac{[S_1]}{\tau_f} \quad (19.143)$$

La Ecuación (19.143) se resuelve fácilmente para  $[S_1]$ :

$$[S_1] = k_a[S_0]\tau_f \quad (19.144)$$

La intensidad de la fluorescencia,  $I_f$ , depende de la velocidad de la fluorescencia dada por

$$I_f = k_f[S_1] \quad (19.145)$$

Sustituyendo la Ecuación (19.144) en la Ecuación (19.145) resulta

$$I_f = k_a[S_0]k_f\tau_f \quad (19.146)$$

La inspección de los dos últimos factores de la Ecuación (19.146) ilustra la relación siguiente:

$$k_f \tau_f = \frac{k_f}{k_f + k_{ci} + k_{ces}^S + k_q[Q]} = \Phi_f \quad (19.147)$$

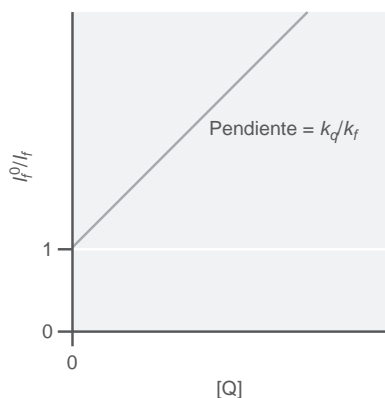
El producto de la constante de velocidad de fluorescencia por el tiempo de vida de fluorescencia es equivalente a la constante de velocidad radiativa dividida por la suma de constantes de velocidad de todos los procesos que dan lugar a decaimiento de  $S_1$ . En efecto, el decaimiento de  $S_1$  se puede ver como una reacción de ramificación, y la ratio de las constantes de velocidad contenidas en la Ecuación (19.147) se pueden reescribir como el rendimiento cuántico de fluorescencia,  $\Phi_f$ , similar a la definición de rendimiento de reacción proporcionado en la Sección 18.8. El rendimiento cuántico de fluorescencia se define también como el número de fotones emitidos como fluorescencia dividido por el número de fotones absorbidos. La comparación de esta definición con la Ecuación (19.147) muestra que el rendimiento cuántico de fluorescencia será grande para moléculas en las que  $k_f$  es significativamente mayor que las otras constantes de velocidad correspondientes al decaimiento de  $S_1$ . Invertiendo la Ecuación (19.146) y usando la definición de  $\tau_f$ , se obtiene la expresión siguiente:

$$\frac{1}{I_f} = \frac{1}{k_a[S_0]} \left( 1 + \frac{k_{ci} + k_{ces}^S}{k_f} \right) + \frac{k_q[Q]}{k_a[S_0]k_f} \quad (19.148)$$

En los experimentos de extinción de fluorescencia, la intensidad de fluorescencia se mide en función de  $[Q]$ . Las medidas generalmente se llevan a cabo con referencia a la intensidad de fluorescencia observada en ausencia del extinguidor,  $I_f^0$ , de forma que

$$\frac{I_f^0}{I_f} = 1 + \frac{k_q}{k_f}[Q] \quad (19.149)$$

La Ecuación (19.149) revela que una gráfica de la ratio de la intensidad de fluorescencia en función de  $[Q]$  dará una recta, con pendiente igual a  $k_q/k_f$ . Tales gráficas se denominan **gráficos de Stern-Volmer**, un ejemplo de las cuales se muestra en la Figura 19.16.



**FIGURA 19.16** Una gráfica de Stern-Volmer. La intensidad de fluorescencia en función de la concentración de extinguidor se representa en relación a la intensidad en ausencia de extinguidor. La pendiente de la línea proporciona una medida de la constante de velocidad de extinción relativa a la constante de velocidad de fluorescencia.

### 19.8.3 Medida de $\tau_f$

En el desarrollo presentado en la subsección precedente, se supuso que el sistema de interés se sometió a irradiación continua, de forma que se podía aplicar la aproximación del estado estacionario a  $[S_1]$ . Sin embargo, a menudo es más conveniente fotoexcitar al sistema con una temporalmente corta llamada de fotones, o pulso de luz. Si la duración temporal del pulso es corta comparada con la velocidad de decaimiento de  $S_1$ , el decaimiento de este estado se puede medir directamente controlando la intensidad de fluorescencia en función del tiempo. Se pueden producir pulsos ópticos tan cortos como 4 fs ( $4 \times 10^{-15}$  s) que proporcionan excitación en una escala de tiempo que es significativamente más corta que el tiempo de decaimiento de  $S_1$ .

Después de la excitación por un pulso óptico corto temporal, la concentración de moléculas de  $[S_1]$  será finita. Además, la constante de velocidad de excitación es cero porque  $I_0 = 0$ ; por tanto, la expresión de velocidad diferencial de  $S_1$  es

$$\begin{aligned} \frac{d[S_1]}{dt} &= -k_f[S_1] - k_{ci}[S_1] - k_{ces}^S[S_1] - k_q[Q][S_1] \\ \frac{d[S_1]}{dt} &= -\frac{[S_1]}{\tau_f} \end{aligned} \quad (19.150)$$

La Ecuación (19.150) se puede resolver para  $[S_1]$  resultando

$$[S_1] = [S_1]_0 e^{-t/\tau_f} \quad (19.151)$$

Como la intensidad de fluorescencia es linealmente proporcional a  $[S_1]$  por la Ecuación (19.145), la Ecuación (19.151) predice que la intensidad de fluorescencia sufrirá un decaimiento exponencial con constante de tiempo  $\tau_f$ . En el límite en que  $k_f \gg k_{ci}$  y  $k_f \gg k_{ces}^S$ ,  $\tau_f$  se pueden aproximar como sigue:



$$\lim_{k_f \gg k_{ci}, k_{ces}^S} \tau_f = \frac{1}{k_f + k_q[Q]} \quad (19.152)$$

En este límite, la medida del tiempo de vida de fluorescencia a una concentración de extinguidor conocida combinada con la pendiente de una gráfica de Stern-Volmer es suficiente para determinar unívocamente  $k_f$  y  $k_q$ . Tomando la recíproca de la Ecuación (19.152), obtenemos

$$\frac{1}{\tau_f} = k_f + k_q[Q] \quad (19.153)$$

La Ecuación (19.153) muestra que una gráfica de  $(\tau_f)^{-1}$  frente a  $[Q]$  dará lugar a una línea recta que intercepta en  $y$  igual a  $k_f$  y de pendiente igual a  $k_q$ .

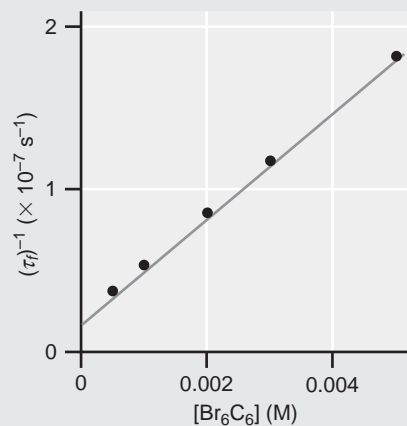
#### PROBLEMA EJEMPLO 19.4

Thomaz y Stevens (en *Molecular Luminescence*, Lim, 1969) estudiaron la extinción de fluorescencia del pireno en disolución. Usando la siguiente información, determine  $k_f$  y  $k_q$  para el pireno en presencia del extinguidor  $\text{Br}_6\text{C}_6$ .

$[\text{Br}_6\text{C}_6]$ (M)	$\tau_f$ (s)
0.0005	$2.66 \times 10^{-7}$
0.001	$1.87 \times 10^{-7}$
0.002	$1.17 \times 10^{-7}$
0.003	$8.50 \times 10^{-8}$
0.005	$5.51 \times 10^{-8}$

#### Solución

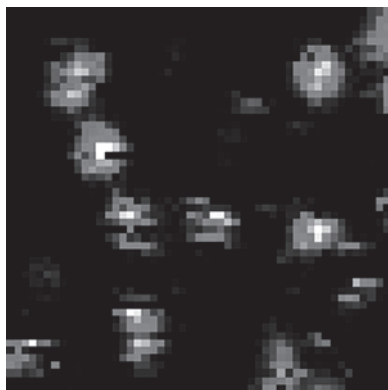
Usando la Ecuación (19.153), una gráfica de  $(\tau_f)^{-1}$  frente a  $[Q]$  para este sistema es:



El mejor ajuste de los datos a una recta corresponde a una pendiente de  $3.00 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , que es igual a  $k_q$  por la Ecuación (19.153) interceptando en  $y = 1.98 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ , que es igual a  $k_f$ .

#### 19.8.4 Fluorescencia de una única molécula

La Ecuación (19.151) describe cómo evoluciona la población de moléculas en  $S_1$  en función del tiempo, y se predice la intensidad de fluorescencia para demostrar el decaimiento exponencial. Este comportamiento predicho es para una colección, o conjunto, de moléculas.



**FIGURA 19.17**  
Imagen al microscopio de una molécula del colorante rodamina B sobre vidrio. La imagen se obtuvo usando un microscopio de barrido confocal y los puntos brillantes de la imagen corresponden a fluorescencia molecular. La dimensión de la imagen es  $5 \mu\text{m}$  por  $5 \mu\text{m}$ .

las; sin embargo, las recientes técnicas espectroscópicas y los avances en la detección de luz permiten la detección de la fluorescencia de una única molécula. La Figura 19.17 presenta una imagen de moléculas únicas obtenidas usando un microscopio confocal de barrido. En un microscopio confocal, la fuente de excitación y la imagen están a idénticas distancias focales, de forma que se puede rechazar la fluorescencia de un área de muestra no directamente focalizada. Usando esta técnica en combinación con la excitación láser y detectores eficientes, es posible observar la fluorescencia de una molécula única. En la Figura 19.17, los rasgos brillantes representan la fluorescencia de moléculas únicas. La dimensión espacial de estos rasgos se determina por el diámetro del haz de luz en la muestra ( $\sim 300 \text{ nm}$ ).

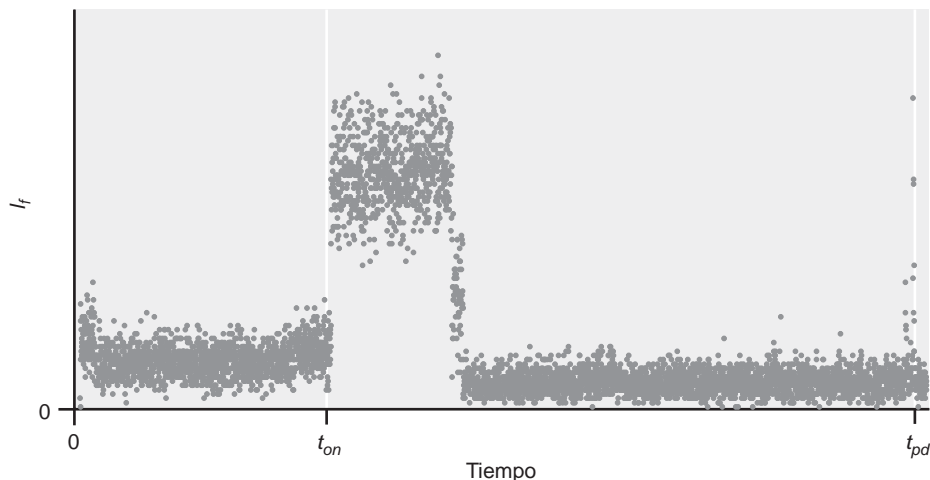
¿Qué apariencia tiene la fluorescencia de una molécula única en función del tiempo? En lugar de que sea responsable de la emisión una población de moléculas de  $S_1$ , se deduce la fluorescencia derivada de una única molécula. La Figura 19.18 presenta la intensidad de fluorescencia observada de una única molécula con fotoexcitación continua. Se observa la fluorescencia tras la conexión del campo de la luz, y los ciclos de la molécula entre  $S_0$  y  $S_1$  debidos a la fotoexcitación y subsecuente relajación vía fluorescencia. Este régimen de intensidad de fluorescencia constante continúa hasta una parada abrupta de la fluorescencia. En este punto, tiene lugar la despoblación del estado  $S_1$  y la producción de  $T_1$  o algún otro estado de la molécula que no fluoresce. Eventualmente, se observa de nuevo la fluorescencia a tiempos posteriores, correspondiendo a la recuperación temporal de  $S_0$  por relajación de estos otros estados, con la excitación resultante de la repoblación de  $S_1$  seguida por fluorescencia. Este patrón continúa hasta que ocurre un evento catastrófico en el que se pierde la integridad estructural de las moléculas. Este evento catastrófico se refiere como fotodestrucción, y produce una conversión fotoquímica irreversible de la molécula a otra especie no emisiva.

Claramente, el comportamiento fluorescente observado en la Figura 19.18 es muy diferente del comportamiento predicho para un conjunto de moléculas. El interés usual de este campo implica la aplicación de técnicas de molécula única para elucidar el comportamiento que no se refleja en el conjunto. Tales estudios son extremadamente útiles para aislar la dinámica molecular de un conjunto de moléculas que tienen un comportamiento inherentemente inhomogéneo. Además, las moléculas se pueden estudiar aisladas del medio, por tanto, proporcionando una ventana a la conexión entre el comportamiento molecular y el del conjunto.

### 19.8.5 Procesos fotoquímicos

Como discutimos anteriormente, los procesos fotoquímicos difieren de los procesos fotofísicos en que la absorción de un fotón acaba en una transformación química del reactante. Para un proceso fotoquímico que ocurre a través del primer estado singlete excitado,  $S_1$ ,

**FIGURA 19.18**  
Fluorescencia de una molécula del colorante rodamina B. La iluminación constante de una molécula se efectúa al tiempo  $t_{on}$  produciendo fluorescencia,  $I_f$ . La fluorescencia continúa hasta que la desexcitación del estado  $S_1$  produce la población de un estado no fluorescente. Al final del eje del tiempo, se observa un breve periodo de fluorescencia, correspondiente al decaimiento del estado no fluorescente para poblar  $S_0$  seguido de la fotoexcitación que puebla  $S_1$  y la fluorescencia. Sin embargo, este segundo periodo de fluorescencia finaliza abruptamente debido a la fotodestrucción de la molécula, como se evidencia por la ausencia de fluorescencia después del decaimiento ( $t_{pd}$ ).



una reacción fotoquímica se puede ver cinéticamente como otra rama de la reacción produciendo un decaimiento de  $S_1$ . La expresión correspondiente de la velocidad que corresponde a una rama de la reacción fotoquímica es

$$R_{\text{fotoquím.}} = k_{\text{foto}}^S [S_1] \quad (19.154)$$

donde  $k_{\text{foto}}$  es la constante de velocidad de la reacción fotoquímica. Para los procesos fotoquímicos que ocurren a través de  $T_1$ , se puede construir una expresión de velocidad similar a la Ecuación (19.154) como sigue:

$$R_{\text{fotoquím.}} = k_{\text{foto}}^T [T_1] \quad (19.155)$$

La absorción de un fotón también puede proporcionar suficiente energía para iniciar una reacción química. Sin embargo, dado el rango de procesos fotofísicos que ocurren, la absorción de un fotón no es suficiente para garantizar que ocurra una reacción fotoquímica. La extensión de la fotoquímica se cuantifica por el **rendimiento cuántico**,  $\phi$ , que se define como el número de moléculas de reactante consumidas en los procesos fotoquímicos por fotón absorbido. El rendimiento cuántico global puede ser mayor que uno, como demuestra la descomposición fotoiniciada de HI que procede por el siguiente mecanismo:



En este mecanismo, la absorción de un fotón acaba en la pérdida de dos moléculas de HI de forma que  $\phi = 2$ . En general, el rendimiento cuántico global se puede determinar experimentalmente comparando las moléculas de reactante perdidas con el número de fotones absorbidos, como se ilustra en el Problema Ejemplo 19.5.

#### PROBLEMA EJEMPLO 19.5

El reactante 1,3 ciclohexadieno se puede convertir fotoquímicamente en *cis*-hexatrieno. En un experimento, 2.5 mmol de ciclohexadieno se convierten en *cis*-hexatrieno cuando se irradia con 100 W de luz de 280 nm durante 27 s. Toda la luz es absorbida por la muestra. ¿Cuál es el rendimiento cuántico global de este proceso fotoquímico?

#### Solución

Primero, la energía del fotón total absorbida por la muestra,  $E_{\text{abs}}$ , es

$$E_{\text{abs}} = (\text{potencia})\Delta t = (100 \text{ J s}^{-1})(27 \text{ s}) = 2.7 \times 10^3 \text{ J}$$

A continuación, la energía del fotón a 280 nm es

$$E_{\text{fot}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J s})(3 \times 10^8 \text{ m s}^{-1})}{2.80 \times 10^{-7} \text{ m}} = 7.10 \times 10^{-19} \text{ J}$$

El número total de fotones absorbidos por la muestra es, por tanto,

$$\frac{E_{\text{abs}}}{E_{\text{fot}}} = \frac{2.7 \times 10^3 \text{ J}}{7.10 \times 10^{-19} \text{ J fotón}^{-1}} = 3.80 \times 10^{21} \text{ fotones}$$

Dividiendo este resultado por el número de Avogadro resultan  $6.31 \times 10^{-3}$  Einsteins o moles de fotones. Por tanto, el rendimiento cuántico global es

$$\phi = \frac{\text{moles}_{\text{react}}}{\text{moles}_{\text{fotón}}} = \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ mol}}{6.31 \times 10^{-3} \text{ mol}} = 0.396 \approx 0.4$$

## Para lecturas adicionales

- CRC Handbook of Photochemistry and Photophysics*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.
- Eyring, H., S. H. Lin y S. M. Lin *Basic Chemical Kinetics*. Wiley, New York, 1980.
- Pannetier, G. y P. Souchay, *Chemical Kinetics*. Elsevier, Amsterdam, 1967.
- Hammes, G. G., *Thermodynamics and Kinetics for the Biological Sciences*. Wiley, New York, 2000.
- Fersht, A., *Enzyme Structure and Mechanism*. W. H. Freeman, New York, 1985.
- Fersht, A., *Structure and Mechanism in Protein Science*. W. H. Freeman, New York, 1999.
- Laidler, K. J., *Chemical Kinetics*. Harper & Row, New York, 1987.
- Robinson, P. J., y K. A. Holbrook. *Unimolecular Reactions*. Wiley, New York, 1972.
- Turro, N. J., *Modern Molecular Photochemistry*. Benjamin Cummings, Menlo Park, CA, 1978.
- Simons, J. P., *Photochemistry and Spectroscopy*. Wiley, New York, 1971.
- Lim, E. G., *Molecular Luminescence*. Benjamin Cummings, Menlo Park, CA, 1969.
- Noggle, J. H., *Physical Chemistry*. HarperCollins, New York, 1996.

## Vocabulario

absortividad molar	fisorción	número estequiométrico
aproximación de reequilibrio	fluorescencia	polimerización radical
catalizador	fosforescencia	polímero
catalizador homogéneo	fotokuímica	procesos fotofísicos
catalizadores heterogéneos	fracción de cobertura	quimisorción
complejo substrato-catalizador	gráfica de Lineweaver-Burk	radicales
constante de composición	gráficas de Stern-Volmer	reacción compleja
constante de Michaelis	inhibidores competitivos	reacción simple
conversión interna	intermedio de reacción	reacciones ramificadas
cruzamiento intersistemas	isoterma de adsorción	reacciones unimoleculares
diagramas de Jablonski	isoterma de Langmuir	reactante activado
ecuación de Lineweaver-Burk	ley de velocidad de Michaelis-Menten	rendimiento cuántico
enzimas	mecanismo de Lindemann	representación recíproca
etapa de iniciación	mecanismo de Michaelis-Menten	sección eficaz de absorción
etapa de propagación	mecanismo de reacción	tiempo de vida de fluorescencia
etapas de terminación	modelo de Langmuir	transiciones radiativas
extinción colisional	número de vuelco	

## Cuestiones sobre conceptos

- C19.1** ¿Cómo difiere una reacción simple de una reacción compleja?
- C19.2** Para que un mecanismo de reacción se considere correcto, ¿qué propiedad debe mostrar?
- C19.3** ¿Qué es un intermedio de reacción? ¿Puede estar presente un intermedio en la ley de velocidad de la reacción global?
- C19.4** ¿Cuál es la aproximación de preequilibrio y en qué condiciones se considera válida?
- C19.5** ¿Cuál es la principal suposición del mecanismo de Lindemann para las reacciones unimoleculares?
- C19.6** ¿Cómo se define un catalizador y cómo incrementan tales especies la velocidad de reacción?
- C19.7** ¿Qué es una enzima? ¿Cuál es el mecanismo general que describe la catálisis enzimática?
- C19.8** ¿Cuál es la ley de velocidad de Michaelis-Menten? ¿Cuál es la velocidad de reacción máxima de esta ley?

**C19.9** ¿Cómo se modifica el esquema de enzima estándar para incorporar la inhibición competitiva? ¿Qué gráfica se usa para establecer la inhibición competitiva y para determinar los parámetros cinéticos asociados a la inhibición?

**C19.10** ¿Cuál es la diferencia entre un catalizador homogéneo y uno heterogéneo?

**C19.11** ¿Cuáles son las suposiciones inherentes al modelo de Langmuir de adsorción superficial?

**C19.12** ¿Qué es un radical? ¿Qué etapas elementales están implicadas en un mecanismo de reacción que implica radicales?

**C19.13** ¿De qué forma son similares las reacciones de polimerización a las reacciones radicales en general?

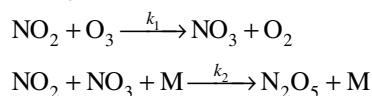
**C19.14** ¿Qué es fotoquímica? ¿Cómo se calcula la energía de un fotón?

**C19.15** ¿Qué camino de reacción de despoblación tiene lugar desde el primer estado excitado singlete? ¿Para el primer estado excitado triplete?

**C19.16** ¿Cuál es la variación esperada del tiempo de vida del estado excitado con una concentración de extinguidor en una gráfica de Stern-Volmer?

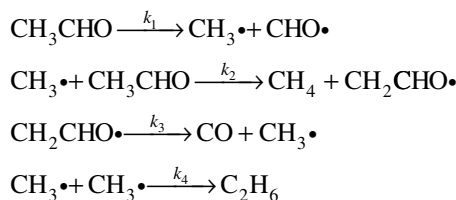
## Problemas

**P19.1** Un mecanismo propuesto para la formación de  $N_2O_5$  a partir de  $NO_2$  y  $O_3$  es



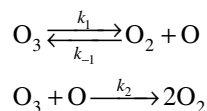
Determine la expresión de la ley de velocidad para la producción de  $N_2O_5$  dado este mecanismo.

**P19.2** El mecanismo de Rice-Herzfeld para la descomposición térmica de acetaldehído ( $CH_3CHO$ ) es



Usando la aproximación del estado estacionario, determine la velocidad de formación de metano ( $CH_4$ ).

**P19.3** Considere el siguiente mecanismo de descomposición térmica del ozono:



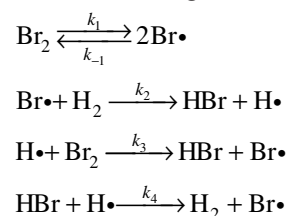
- Deduzca la expresión de la ley de velocidad para la pérdida de  $O_3$ .
- En qué condiciones la expresión de la ley de velocidad de la descomposición del  $O_3$  es de primer orden con respecto a  $O_3$ ?

**P19.4** La reacción hidrógeno-bromo corresponde a la producción de HBr a partir de  $H_2$  y  $Br_2$  como sigue:  $H_2 + Br_2 \rightleftharpoons 2HBr$ . Esta reacción es famosa por su ley de velocidad compleja, determinada por Bodenstein y Lind en 1906:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{k[H_2][Br_2]^{1/2}}{1 + \frac{m[HBr]}{[Br_2]}}$$

donde  $k$  y  $m$  son constantes. Transcurrieron 13 años para que se propusiera el mecanismo correcto de esta reacción, y esto

se logró simultáneamente por Christiansen, Herzfeld y Polyani. El mecanismo es como sigue:



Construya la expresión de la ley de velocidad para la reacción hidrógeno-bromo llevando a cabo las siguientes etapas:

- Escriba la expresión de velocidad diferencial de  $[HBr]$ .
- Escriba las expresiones de velocidad diferencial de  $[Br]$  y  $[H]$ .
- Como Br y H son intermedios de reacción, aplique al resultado del apartado (b) la aproximación del estado estacionario.
- Sumando las dos ecuaciones del apartado (c) para determinar  $[Br]$  en términos de  $[Br_2]$ .
- Sustituya la expresión de  $[Br]$  en la ecuación de  $[H]$  deducida en el apartado (c) y resuelva para  $[H]$ .
- Sustituya las expresiones de  $[Br]$  y  $[H]$  determinadas en el apartado (e) en la expresión de velocidad diferencial de  $[HBr]$  para deducir la expresión de la ley de velocidad de la reacción.

### P19.5

- Para la reacción hidrógeno-bromo presentado en el Problema P19.4 imagine iniciar la reacción sólo con  $Br_2$  y  $H_2$  presentes. Demuestre que la expresión de la ley de velocidad a  $t = 0$  se reduce a

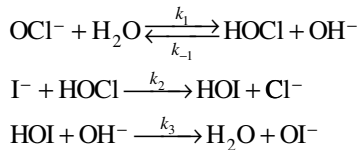
$$\left(\frac{d[HBr]}{dt}\right)_{t=0} = 2k_2 \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2} [H_2]_0 [Br_2]_0^{1/2}$$

- Las energías para las constantes de velocidad son como sigue:

Constantes de velocidad	$\Delta E_a$ (kJ/mol)
$k_1$	192
$k_2$	0
$k_5$	74

- ¿Cuál es la energía de activación global de esta reacción?  
 c. ¿Cómo cambiará la velocidad de reacción si la temperatura aumenta hasta 400 K desde 298 K?

**P19.6** Para la reacción  $I^-(aq) + OCl^-(aq) \rightleftharpoons OI^-(aq) + Cl^-(aq)$  que ocurre en disolución acuosa, se ha propuesto el siguiente mecanismo:

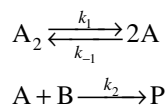


- a. Deduzca la expresión de la ley de velocidad de esta reacción basada en este mecanismo. (*Pista:* aparecerá  $[OH^-]$  en la ley de velocidad.)  
 b. La velocidad inicial de la reacción se estudió en función de la concentración por Chia y Connick [*J. Physical Chemistry* 63 (1959), 1518] y se obtuvieron los siguientes datos:

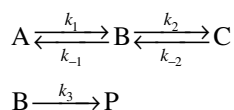
$[I^-]_0$ (M)	$[OCl^-]_0$ (M)	$[OH^-]_0$ (M)	Vel. inicial (M s <sup>-1</sup> )
$2.0 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	1.00	$1.8 \times 10^{-4}$
$4.0 \times 10^{-3}$	$1.5 \times 10^{-3}$	1.00	$3.6 \times 10^{-4}$
$2.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	2.00	$1.8 \times 10^{-4}$
$4.0 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-3}$	1.00	$7.2 \times 10^{-4}$

¿Se deduce la expresión de la ley de velocidad del mecanismo consistente con estos datos?

**P19.7** Usando la aproximación de preequilibrio, deduzca la expresión de la ley de velocidad para el siguiente mecanismo:



**P19.8** Considere el siguiente mecanismo, que acaba en la formación de producto P:



Si está presente una única especie A a  $t = 0$ , ¿cuál es la expresión de la concentración de P en función del tiempo? Puede aplicar la aproximación de equilibrio al deducir su respuesta.

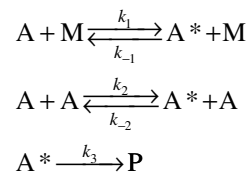
**P19.9** Considere la isomerización en fase gas de ciclopropano:



¿Son consistentes con el mecanismo de Lindemann los siguientes datos de la constante de velocidad observada en función de la presión de ciclopropano?

P (Torr)	k (10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> )	P (Torr)	k (10 <sup>4</sup> s <sup>-1</sup> )
84.1	2.98	1.37	1.30
34.0	2.82	0.569	0.857
11.0	2.23	0.170	0.486
6.07	2.00	0.120	0.392
2.89	1.54	0.067	0.303

**P19.10** En la discusión del mecanismo de Lindemann, se supuso que la velocidad de activación por colisión con otra molécula de reactante, A, era la misma que la colisión con una molécula de no reactante, M, como un gas tampón. ¿Qué ocurre si las velocidades de estos dos procesos de activación son diferentes? En este caso, el mecanismo es



- a. Demuestre que la expresión de la ley de velocidad de este mecanismo es

$$R = \frac{k_3(k_1[A][M] + k_2[A]^2)}{k_{-1}[M] + k_{-2}[A] + k_{-3}}$$

- b. ¿Se reduce esta ley de velocidad a la forma esperada cuando  $[M] = 0$ ?

**P19.11** En la isomerización unimolecular del ciclobutano a butileno, se midieron los valores siguientes de  $k_{uni}$  en función de la presión de ciclobutano:

$P_0$ (Torr)	110	210	390	760
$k_{uni}$ (s <sup>-1</sup> )	9.58	10.3	10.8	11.1

Suponiendo que el mecanismo de Lindemann describe precisamente esta reacción, determine  $k_1$  y la ratio  $k_{-1}/k_2$ .

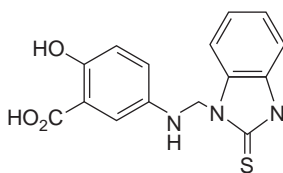
**P19.12** La enzima fumarasa cataliza la hidrólisis de fumarato: Fumarato + H<sub>2</sub>O → L-malato. El número de vuelco de esta enzima es  $2.5 \times 10^3$  s<sup>-1</sup>, y la constante de Michaelis es  $4.2 \times 10^{-6}$  M. ¿Cuál es la velocidad de conversión de fumarato si la concentración inicial de enzima es  $1 \times 10^{-6}$  M y la concentración de fumarato es  $2 \times 10^{-4}$  M?

**P19.13** La enzima catalasa cataliza la descomposición del peróxido de hidrógeno. Los siguientes datos se obtienen mirando la velocidad de reacción en función de la concentración de sustrato:

$[H_2O_2]_0$ (M)	0.001	0.002	0.005
Veloc. inicial (M s <sup>-1</sup> )	$1.38 \times 10^{-3}$	$2.67 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$

La concentración de catalasa es  $3.5 \times 10^{-9}$  M. Use estos datos para determinar *velocidad*<sub>máx</sub>,  $K_m$ , y el número de vuelco de esta enzima.

**P19.14** La proteína tirosina fosfatasa (PTPasa) es una clase general de enzimas que están implicadas en una variedad de procesos de enfermedad, incluyendo la diabetes y la obesidad. En un estudio de Z.-Y. Zhang y colaboradores [*J. Medicinal Chemistry* 43 (2000), 146], se usaron técnicas computacionales para identificar a los inhibidores competitivos potenciales de una PTPasa conocida como PTP1B. Se muestra la estructura de uno de los inhibidores competitivos potenciales:



Inhibidor PTP1B

La velocidad de reacción se determinó en presencia y ausencia de inhibidor,  $I$ , y reveló las siguientes velocidades de reacción iniciales en función de la concentración de sustrato:

$[S]$ ( $\mu\text{M}$ )	Velocidad <sub>0</sub> ( $\mu\text{M s}^{-1}$ ), $[I] = 0$	Velocidad <sub>0</sub> ( $\mu\text{M s}^{-1}$ ) $[I] = 200 \mu\text{M}$
0.299	0.071	0.018
0.500	0.100	0.030
0.820	0.143	0.042
1.22	0.250	0.070
1.75	0.286	0.105
2.85	0.333	0.159
5.00	0.400	0.200
5.88	0.500	0.250

- Determine  $K_m$  y velocidad<sub>máx</sub> para PTP1B.
- Demuestre que la inhibición es competitiva, y determine  $K_i$ .

**P19.15** La velocidad de reacción se puede determinar midiendo el cambio en la rotación óptica de la muestra en función del tiempo si un reactante o producto es quiral. Esta técnica es especialmente útil para estudios cinéticos de catálisis enzimática que implica a azúcares. Por ejemplo, la enzima invertasa cataliza la hidrólisis de sacarosa, un azúcar ópticamente activo. Las velocidades de reacción inicial en función de la concentración de sacarosa son las siguientes:

$[\text{Sacarosa}]_0$ (M)	Velocidad ( $\text{M s}^{-1}$ )
0.029	0.182
0.059	0.266
0.088	0.310
0.117	0.330
0.175	0.372
0.234	0.371

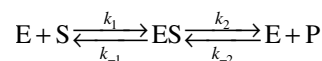
Use estos datos para determinar la constante de Michaelis y el número de vuelco para la invertasa.

**P19.16** La enzima sintasa quinasa  $3\beta$  (GSK- $3\beta$ ) juega un papel central en la enfermedad del Alzheimer. El principio de la enfermedad del Alzheimer está acompañado por la producción de formas altamente fosforiladas de una proteína referida como " $\tau$ ". GSK- $3\beta$  contribuye a la fosforilación de  $\tau$  de forma que la inhibición de la actividad de esta enzima representa un camino de reacción para el desarrollo de una droga del Alzheimer. Un compuesto conocido como Ro 31-8220 es un inhibidor competitivo de GSK- $3\beta$ . Se obtuvieron los siguientes datos para la velocidad de la actividad de GSK- $3\beta$  en presencia y ausencia de Ro 31-8220 [A. Martínez y col., *J. Medicinal Chemistry* 45 (2002), 1292]:

$[S]$ ( $\mu\text{M}$ )	Velocidad <sub>0</sub> ( $\mu\text{M s}^{-1}$ ), $[I] = 0$	Velocidad <sub>0</sub> ( $\mu\text{M s}^{-1}$ ) $[I] = 200 \mu\text{M}$
66.7	$4.17 \times 10^{-8}$	$3.33 \times 10^{-8}$
40.0	$3.97 \times 10^{-8}$	$2.98 \times 10^{-8}$
20.0	$3.62 \times 10^{-8}$	$2.38 \times 10^{-8}$
13.3	$3.27 \times 10^{-8}$	$1.81 \times 10^{-8}$
10.0	$2.98 \times 10^{-8}$	$1.39 \times 10^{-8}$
6.67	$2.31 \times 10^{-8}$	$1.04 \times 10^{-8}$

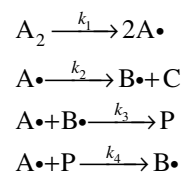
Determine  $K_m$  y velocidad<sub>máx</sub> de GSK- $3\beta$  y usando los datos con el inhibidor determine  $K_m^*$  y  $K_i$ .

**P19.17** En el mecanismo de Michaelis-Menten, se supone que la formación de producto a partir del complejo enzima-sustrato es irreversible. Sin embargo, considere la siguiente versión modificada en la que la etapa formación del producto es reversible:

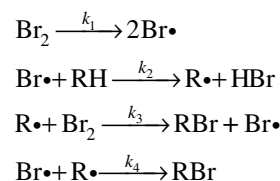


Deduzca la expresión de la constante de Michaelis para este mecanismo en el límite en el que  $[S]_0 \gg [E]_0$ .

**P19.18** Determine la expresión de la ley de velocidad predicha para la siguiente reacción en cadena radical:

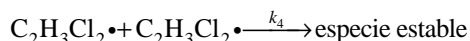
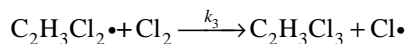
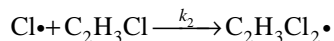
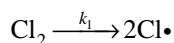


**P19.19** La reacción global de halogenación de un hidrocarburo (RH) usando Br como halógeno es  $\text{RH} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{RBr} + \text{HBr}$ . Se ha propuesto el siguiente mecanismo para este proceso:



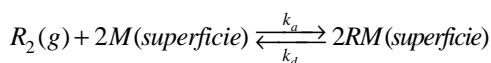
Determine la ley de velocidad predicha por este mecanismo.

**P19.20** Se cree que la cloración del cloruro de vinilo,  $C_2H_3Cl + Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl_3$ , procede por el siguiente mecanismo:



Deduzca la expresión de la ley de velocidad para la cloración del cloruro de vinilo basada en este mecanismo.

**P19.21** Determine la expresión de la cobertura fraccionaria en función de la presión para el mecanismo de absorción disociativo descrito en el texto en el que la adsorción está acompañada de disociación:



**P19.22** La adsorción del cloruro de etilo por una muestra de carbón a 0°C medida a diferentes presiones es como sigue:

$P_{C_2H_5Cl}$ (Torr)	$V_{ads}$ (mL)
20	3.0
50	3.8
100	4.3
200	4.7
300	4.8

Usando la isoterma de Langmuir, determine la cobertura fraccionaria a cada presión y  $V_m$ .

**P19.23** Dadas las limitaciones del modelo de Langmuir, se han propuesto muchas otras isotermas de adsorción empíricas para reproducir mejor el comportamiento de adsorción observado. Una de estas isotermas empíricas es la isoterma de Temkin:  $V_{adsorbido} = r \ln sP$  en la que  $V$  es el volumen de gas adsorbido,  $P$  es la presión, y  $r$  y  $s$  con constantes empíricas.

- Dada la isoterma de Temkin proporcionada, ¿qué tipo de representación se espera que dé una línea recta?
- Use su respuesta del apartado (a) para determinar  $r$  y  $s$  para los datos incluidos en el Problema P19.22.

**P19.24** Use los siguientes datos para determinar los parámetros de adsorción de Langmuir para el nitrógeno sobre mica:

$V_{ads}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	$P$ (Torr)
0.494	$2.1 \times 10^{-3}$
0.782	$4.60 \times 10^{-3}$
1.16	$1.30 \times 10^{-2}$

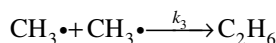
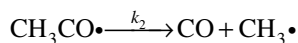
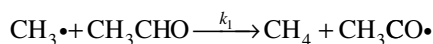
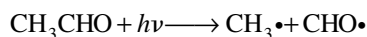
**P19.25** Muchas reacciones de superficie requieren la adsorción de dos o más diferentes gases. Para el caso de dos

gases, suponga que la adsorción de un gas simplemente limita el número de sitios disponibles para la adsorción, deduzca expresiones de la cobertura fraccionaria de cada gas.

**P19.26** Las quemaduras solares son causadas principalmente por la luz solar de la que se conoce como banda UVB, o el rango de longitudes de onda de 290 a 320 nm. La dosis mínima de radiación necesaria para crear una quemadura (eritema) se conoce como MED (dosis mínima de eritema). El MED de una persona de resistencia media para quemarse es 50 mJ cm<sup>-2</sup>.

- Determine el número de fotones de 290 nm correspondientes al MED suponiendo que se absorbe cada fotón. Repita este cálculo para los fotones de 320 nm.
- A 20° de latitud, el flujo solar en la banda UVB en la superficie de la tierra es 1.45 mW cm<sup>-2</sup>. Suponiendo que se absorbe cada fotón, ¿cuánto tiempo sería capaz de estar al sol una persona sin protección de la piel antes de adquirir una MED?

**P19.27** Un probable mecanismo de la fotólisis del acetaldehído es



Deduzca la expresión de la ley de velocidad para la formación de CO basada en este mecanismo.

**P19.28** Si  $\tau_f = 1 \times 10^{-10}$  s y  $k_{ci} = 5 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>, ¿cuál es  $\phi_f$ ? Suponga que las constantes de velocidad para el cruzamiento intersistemas y extinción son suficientemente pequeños para que se puedan despreciar estos procesos.

**P19.29** El rendimiento cuántico para la producción de CO en la fotólisis de la acetona gaseosa es la unidad, para longitudes de onda entre 250 y 320 nm. Después de 20 min de irradiación a 313 nm, se producen 18.4 cm<sup>3</sup> de CO (medidos a 1008 Pa y 22°C). Calcule el número de fotones absorbidos y la intensidad absorbida en J s<sup>-1</sup>.

**P19.30** Si el 10% de la energía de una bombilla incandescente de 100 W está en forma de luz visible que tiene una longitud promedio de 600 nm, ¿cuántos cuantos de luz se emiten por segundo desde la bombilla de luz?

**P19.31** Para el fenantreno, el tiempo de vida medido para el estado triplete,  $\tau_p$ , es 3.3 s, el rendimiento cuántico de fluorescencia es 0.13 en un vaso con alcohol-éter a 77 K. Suponga que no hay extinción ni conversión interna en el estado singlete. Determine  $k_p$ ,  $k_{ces}^T$  y  $k_{ces}^S/k_r$ .

**P19.32** En este problema investigará los parámetros implicados en una experiencia de fluorescencia de una molécula única. Específicamente, se determinará la potencia



necesaria del fotón incidente para ver una molécula única con una ratio señal ruido razonable.

- Las moléculas del colorante rodamina se emplean típicamente en tales experimentos porque su rendimiento cuántico de fluorescencia es grande. ¿Cuál es el rendimiento cuántico de fluorescencia de la rodamina B (un colorante rodamina específico) donde  $k_r = 1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  y  $k_{ci} = 1 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ? Puede ignorar el cruzamiento intersistemas y la extinción para deducir esta respuesta.
- Si se toma cuidado al seleccionar la colección óptica y detector para el experimento, se puede alcanzar fácilmente una eficiencia de detección del 10%. Además, un detector de ruido negro usualmente limita estos experimentos y es típico un ruido negro del orden de 10 cuentas  $\text{s}^{-1}$ . Si requerimos una ratio señal-ruido de 10:1, entonces necesitaremos detectar 100 cuentas  $\text{s}^{-1}$ . Dada la eficiencia de la detección, se requiere una velocidad de emisión total de 1000 fotones fluorescentes  $\text{s}^{-1}$ . Usando el rendimiento cuántico de fluorescencia y el coeficiente de extinción molar de la rodamina B de  $\sim 40,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , ¿cuál es la intensidad de la luz necesaria en este experimento, en términos de fotones  $\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ?
- El spot de diámetro más pequeño focalizado que se puede obtener en un microscopio, usando óptica refractiva convencional, es la mitad de la longitud de onda incidente. Los estudios de la rodamina B emplean generalmente luz de 532 nm de forma que el diámetro del spot focalizado es  $\sim 270 \text{ nm}$ . Usando este diámetro, ¿qué potencia incidente en vatios se requiere en este experimento? No se sorprenda si este valor es relativamente modesto.

**P19.33** Un objetivo central en el diseño de aviones es mejorar el ascenso de las alas del avión. Para asistir el diseño de alas más eficientes se llevan a cabo test en el túnel del viento, en el que se miden las presiones de varias partes del ala usando, generalmente, sólo unos pocos sensores de presión localizados. Recientemente, se han desarrollado pinturas sensibles a la presión para proporcionar una visión más detallada de la presión del ala. En esas pinturas, se dispersa una molécula luminiscente en una pintura permeable al oxígeno y se pinta el ala del avión. Se sitúa el ala en una superficie de sustentación y se mide la luminiscencia de la pintura. La variación de la presión de  $\text{O}_2$  se mide controlando la intensidad de luminiscencia, con baja intensidad que muestra áreas de alta presión de  $\text{O}_2$  debido a la extinción.

- El uso de platino octaetilporfirina (PtOEP) como sensor de oxígeno en pinturas sensibles a la presión fue descrito por Gouterman y colaboradores [*Review of Scientific Instruments* 61 (1990), 3340]. En este trabajo, se dedujeron las siguientes relaciones entre la intensidad de luminiscencia y la presión:  $I_0/I = A + B(P/P_0)$ , donde  $I_0$  es la intensidad de fluorescencia a presión ambiente,  $P_0$  e  $I$  es la intensidad de fluorescencia a una presión arbitraria  $P$ . Determine los coeficientes  $A$  y  $B$  en la expresión precedente usando

la ecuación de Stern-Volmer:  $k_{total} = 1/\tau_l = k_r + k_q[Q]$ . En esta ecuación  $\tau_l$  es el tiempo de vida de luminiscencia,  $k_r$  es la constante de velocidad luminiscente y  $k_q$  es la constante de velocidad de extinción. Además, la ratio de intensidad luminiscente es igual a la ratio del rendimiento cuántico luminiscente a presión ambiente,  $\Phi_0$ , y una presión arbitraria,  $\Phi$ :  $\Phi_0/\Phi = I_0/I$ .

- Usando los siguientes datos de calibración de la ratio intensidad con presión observados para el PtOEP, determine  $A$  y  $B$ :

$I_0/I$	$P/P_0$	$I_0/I$	$P/P_0$
1.0	1.0	0.65	0.46
0.9	0.86	0.61	0.40
0.87	0.80	0.55	0.34
0.83	0.75	0.50	0.28
0.77	0.65	0.46	0.20
0.70	0.53	0.35	0.10

- A presión ambiente de 1 atm,  $I_0 = 50,000$  (unidades arbitrarias) y 40000 en el frente y bajo las alas. El túnel de viento se conecta a una velocidad de 0.36 Mach y la intensidad de luminiscencia medida es 65000 y 45000 en las respectivas localizaciones. ¿Cuál es la presión diferencial entre el frente y la parte de abajo de las alas?

**P19.34** La estimación del oxígeno es importante en estudios biológicos de muchos sistemas. Se midió la variación del contenido de oxígeno de los árboles de madera alburente por del Hierro y colaboradores [*J. Experimental Biology* 53 (2002), 559] controlando la intensidad de luminiscencia de  $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$  inmovilizada en un gel-sol que envolvía el final de una fibra óptica implantada en el árbol. Conforme aumenta el contenido de oxígeno del árbol, se extingue la luminiscencia del complejo de rutenio. Se midió la extinción del  $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$  por el  $\text{O}_2$  por Bright y colaboradores [*Applied Spectroscopy* 52 (1998), 750] y se obtuvieron los datos siguientes:

$I_0/I$	% $\text{O}_2$
3.6	12
4.8	20
7.8	47
12.2	100

- Construya una gráfica de Stern-Volmer usando los datos suministrados en la tabla. Para  $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$   $k_r = 1.77 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ , ¿cuál es  $k_q$ ?
- La comparación de la predicción de Stern-Volmer de los datos de extinción sugiere a los autores que algunas moléculas de  $[\text{Ru}(\text{dpp})_3]^{2+}$  están localizadas en entornos de gel-sol que no son igualmente accesibles al  $\text{O}_2$ . ¿Qué condujo a los autores a esta sugerencia?

## Simulaciones, animaciones y problemas basados en la Web

**W19.1** En este problema, se investiga el mecanismo de Lindemann para reagrupamientos unimoleculares. Los estudiantes investigarán la dependencia de la velocidad de reacción con la concentración de reactante y con las constantes de velocidad relativas de la reacción. Se explora el vuelco de la ley de velocidad de segundo orden a primer orden conforme la concentración de reactante se incrementa. También se investiga la dependencia de este vuelco de las magnitudes relativas de  $k_{-1}[A]$  y  $k_2$ .

**W19.2** En este problema, se investiga la cinética enzimática de Michaelis-Menten, específicamente la variación de la velocidad de reacción con la concentración de sustrato para tres enzimas que tienen parámetros de Michaelis-Menten

significativamente diferentes. Los estudiantes investigarán cómo depende la velocidad de reacción máxima, la cinética global de  $K_m$  y el número de vuelco. Finalmente, los estudiantes calculan a mano los parámetros cinéticos de la enzima y los comparan con los resultados obtenidos en la simulación.

**W19.3** En este problema, se investigan las isoterms de Langmuir para adsorción no disociativa y disociativa para una superficie. Para estos dos procesos de adsorción los estudiantes observan la dependencia de las isoterms de las constantes de velocidad de adsorción/desorción y con la presión del adsorbato.

## APÉNDICE B

# Tablas de datos

Las tablas de datos referenciadas en el texto se listan aquí y se da o bien la página que se incluye entre paréntesis o bien no se da la página y entonces está en este Apéndice.

- Tabla 1.1 Unidades de presión y factores de conversión (pág. 7)
- Tabla 1.2 La constante del gas ideal,  $R$ , en diferentes unidades (pág. 8)
- Tabla 2.1 Tipos de trabajo (pág. 16)
- Tabla 2.2 Propiedades físicas de elementos seleccionados
- Tabla 2.3 Propiedades físicas de compuestos seleccionados
- Tabla 2.4 Capacidad calorífica molar,  $C_{P,m}$ , de gases en el intervalo 298–800 K
- Tabla 2.5 Capacidad calorífica molar,  $C_{P,m}$ , de sólidos
- Tabla 3.1 Coeficientes de expansión isotérmica para sólidos y líquidos a 298 K (pág. 42)
- Tabla 3.2 Compresibilidad isotérmica a 298 K (pág. 43)
- Tabla 3.3 Coeficientes de Joule-Thompson para sustancias seleccionadas, a 273 K y 1 atm (pág. 57)
- Tabla 4.1 Datos termodinámicos de compuestos inorgánicos
- Tabla 4.2 Datos termodinámicos de compuestos orgánicos seleccionados
- Tabla 4.3 Energías de enlace medias (pág. 70)
- Tabla 5.1 Calor, trabajo y  $\Delta U$  para un ciclo de Carnot reversible (pág. 82)
- Tabla 7.1 Segundo coeficiente del virial para gases seleccionados en unidades  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
- Tabla 7.2 Constantes críticas de sustancias seleccionadas
- Tabla 7.3 Temperatura de Boyle de gases seleccionados (pág. 157)
- Tabla 7.4 Parámetros de van der Waals y Redlich-Kwong para gases seleccionados

- Tabla 8.1 Presiones y temperaturas del punto triple de sustancias seleccionadas
- Tabla 8.2 Temperaturas de fusión y ebullición y entalpías de transición a 1 atm de presión (pág. 171)
- Tabla 8.3 Presión de vapor y temperatura de ebullición de líquidos
- Tabla 8.4 Presión de sublimación de sólidos
- Tabla 8.5 Tensión superficial de líquidos seleccionados a 298 K (pág. 183)
- Tabla 9.1 Composición y temperaturas de ebullición de azeótropos seleccionados (pág. 202)
- Tabla 9.2 Constantes de disminución del punto de congelación y elevación del punto de ebullición (pág. 206)
- Tabla 9.3 Presiones parcial y total sobre una disolución de  $\text{CS}_2$ -Acetona (pág. 209)
- Tabla 9.4 Constantes de la ley de Henry para disoluciones acuosas próxima de 298 K (pág. 213)
- Tabla 10.1 Entalpías energías de Gibbs y entropías de formación convencionales, de aniones y cationes seleccionados en disolución acuosa (pág. 225)
- Tabla 10.2 Constantes dieléctricas,  $\epsilon_r$ , de líquidos seleccionados
- Tabla 10.3 Coeficientes de actividad iónica media en términos de molalidad a 298 K
- Tabla 10.4 Constantes del producto de solubilidad (basadas en la molaridad) para sales seleccionadas (pág. 235)
- Tabla 11.1 Potenciales de reducción estándar en orden alfabético
- Tabla 11.2 Potenciales de reducción estándar en orden creciente
- Tabla 11.3 La serie electroquímica (pág. 253)
- Tabla 14.1 Constantes rotacionales de algunas moléculas diatómicas representativas (pág. 330)
- Tabla 15.1 Temperaturas vibracionales moleculares (pág. 360)
- Tabla 16.1 Parámetros de colisión de varios gases (pág. 401)
- Tabla 17.1 Propiedades transportadas y los correspondientes procesos de transporte (pág. 408)
- Tabla 17.2 Valores de la conductancia iónica equivalente de iones representativos (pág. 435)
- Tabla 18.1 Relaciones entre la ley de velocidad, orden y la constante de velocidad,  $k^*$  (pág. 445)
- Tabla 19.1 Reacciones fotofísicas y los correspondientes expresiones de velocidad (pag. 513)

---

## Fuentes de datos

Las bases de datos termodinámicas más extensas (y las abreviaturas listadas con las tablas) son las siguientes:

**HCP** Lide, D. R., Ed., *Handbook of Chemistry and Physics*, 83rd ed. CRC Press, Boca Ratón, FL, 2002.

**NIST Chemistry Webbook** Linstrom, P. J., y W. G. Mallard, Eds., *NIST Chemistry Webbook: NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, retrieved from <http://webbook.nist.gov>.

Las fuentes de datos adicionales usadas en las tablas incluyen las siguientes:

**Bard** Bard, A. J., R. Parsons, y J. Jordan, *Standard Potentials in Aqueous Solution*. Marcel Dekker, New York, 1985.

**DAL** Blachnik, R., Ed., *D'Ans Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 4th ed. Springer, Berlin, 1998.

**HP** Benenson, W., J. W. Harris, H. Stocker, y H. Lutz, *Handbook of Physics*. Springer, New York, 2002.

**HTTD** Lide, D. R., Ed., *CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data*. CRC Press, Boca Ratón, FL, 1994.

**TDOC** Pedley, J. B., R. D. Naylor, y S. P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*. Chapman and Hall, London, 1977.

**TDPS** Barin, I., *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH Press, Weinheim, 1989.

**AS** Alberty, R. A., y R. S. Silbey, *Physical Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1992.

TABLA 2.2

## Propiedades físicas de elementos seleccionados

Las densidades de los elementos no gaseosos se dan en condiciones estándar.

Sustancia	Peso atómico	Punto de fusión (K)	Punto de ebullición (K)	$\rho^\circ$ (kg m <sup>-3</sup> )	$C_{p,m}^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	Estados de oxidación
Aluminio	26.982	933.47	2792.15	2698.9	25.4	3
Argón	39.948	83.79 tp (69 kPa)	87.30	—	20.79	
Azufre	32.066	388.36	717.75	1819	22.76	2, 4, 6
Bario	137.33	1000.15	2170.15	3620	28.07	2
Boro	10.811	2348.15	4273.15	2340	11.1	3
Bromo	79.904	265.95	331.95	3103	36.05	1, 3, 4, 5, 6
Calcio	40.078	1115.15	1757.15	1540	25.9	2
Carbono	12.011	4713.15 (12.4 GPa) 4762.15 tp (10.3 MPa)	4098.15 (grafito)	3513 (diamante) 2250 (grafito)	6.113 (diamante) 8.527 (grafito)	2, 4
Cesio	132.91	301.65	944.15	1930	32.20	1
Cinc	65.39	692.68	1180.15	7135	25.40	2
Cloro	35.453	171.65	239.11	—	33.95	1, 3, 4, 5, 6, 7
Cobre	63.546	1357.77	2835.15	8960	24.4	1, 2
Estaño	118.71	505.08	2879	7310	26.99	2, 4
Flúor	18.998	53.48 tp	85.03	—	31.30	1
Fósforo (blanco)	30.974	317.3	553.65	1823	23.84	3, 5
Helio	4.0026	0.95	4.22	—	20.79	
Hidrógeno	1.0079	13.81	20.28	—	28.84	1
Hierro	55.845	1811.15	3134.15	7874	25.10	2, 3
Iodo	126.90	386.85	457.55	4933	54.44	1, 3, 5, 7
Kriptón	83.80	115.77 tp (73.2 kPa)	119.93	—	20.79	
Litio	6.941	453.65	1615.15	534	24.77	1
Magnesio	24.305	923.15	1363.15	1740	24.89	2
Manganeso	54.938	1519.15	2334.15	7300	26.3	2, 3, 4, 6, 7
Mercurio	200.59	234.31	629.88	13534	27.98	1, 2
Molibdeno	95.94	2896.15	4912.15	10222	23.90	2, 3, 4, 5, 6
Neón	20.180	24.54 tp 43 kPa)	27.07	—	20.79	
Níquel	58.693	1728.15	3186	8902	26.07	2, 3
Nitrógeno	14.007	63.15	77.36	—	29.12	1, 2, 3, 4, 5
Oro	196.97	1337.33	3129.15	19320	25.42	1, 3
Oxígeno	15.999	54.36	90.20	—	29.38	2
Paladio	106.42	1828.05	3236.15	11995	25.98	2, 4
Plata	107.87	1234.93	2435.15	10500	25.35	1
Platino	195.08	2041.55	4098.15	21500	25.85	2, 4, 6
Plomo	207.2	600.61	2022.15	11343	26.44	2, 4
Potasio	39.098	336.65	1032.15	890	29.58	1
Renio	186.21	3459.15	5869.15	20800	25.31	2, 4, 5, 6, 7
Rodio	102.91	2237.15	3968.15	12410	24.98	2, 3, 4
Rutenio	101.07	2607.15	4423.15	12100	24.04	3, 4, 5, 6, 8
Silicio	28.086	1687.15	3538.15	2330	20.00	4
Sodio	22.990	370.95	1156.15	971	28.24	1
Titanio	47.867	1941.15	3560.15	4506	25.05	2, 3, 4
Vanadio	50.942	2183.15	3680.15	6000	24.89	2, 3, 4, 5
Xenón	131.29	161.36 tp (81.6 kPa)	165.03	—	20.79	2, 4, 6, 8

Fuentes: HCP y DAL.

TABLA 2.3

## Propiedades físicas de compuestos seleccionados

Las densidades de los compuestos no gaseosos se dan en condiciones estándar.

Fórmula	Nombre	Peso molecular	Punto de fusión (K)	Punto de ebullición (K)	Densidad $\rho^\circ$ (kg m <sup>-3</sup> )	Capacidad calorífica $C_{pm}^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )
CO (g)	Monóxido de carbono	28.01	68.13	81.65	—	29.1
COCl <sub>2</sub> (g)	Fosgeno	98.92	145.4	281	—	
CO <sub>2</sub> (g)	Dióxido de carbono	44.01	216.6 tp	194.75	—	37.1
D <sub>2</sub> O (l)	Óxido de deuterio	20.03	277	374.6	1108	
HCl (g)	Cloruro de hidrógeno	36.46	158.98	188.15	—	29.1
HF (g)	Fluoruro de hidrógeno	20.01	189.8	293.15	—	
H <sub>2</sub> O	Agua	18.02	273.15	373.15	998(l) 20°C 917(s) 0°C	75.3(l) 36.2(s)
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	Peróxido de hidrógeno	34.01	272.72	423.35	1440	43.1
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	Ácido sulfúrico	98.08	283.46	610.15	1800	
KBr (s)	Bromuro potásico	119.00	1007.15	1708.15	2740	52.3
KCl (s)	Cloruro potásico	74.55	1044.15		1988	51.3
KI (s)	Ioduro potásico	166.0	954.15	1596.15	3120	52.9
NaCl (s)	Cloruro sódico	58.44	1073.85	1738.15	2170	50.5
NH <sub>3</sub> (g)	Amoníaco	17.03	195.42	239.82	—	35.1
SO <sub>2</sub> (g)	Dióxido de azufre	64.06	197.65	263.10	—	39.9
CCl <sub>4</sub> (l)	Tetracloruro de carbono	153.82	250.3	349.8	1594	131.3
CH <sub>4</sub> (g)	Metano	16.04	90.75	111.65	—	35.7
HCOOH (l)	Ácido fórmico	46.03	281.45	374.15	1220	99.04
CH <sub>3</sub> OH (l)	Metanol	32.04	175.55	337.75	791.4	81.1
CH <sub>3</sub> CHO (l)	Acetaldehído	44.05	150.15	293.25	783.4	89.0
CH <sub>3</sub> COOH	Ácido acético	60.05	289.6	391.2	1044.6	123.1
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (l)	Acetona	58.08	178.5	329.2	789.9	125.45
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (l)	Etanol	46.07	158.8	351.5	789.3	112.3
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH (l)	1-Propanol	60.10	147.05	370.35	799.8	156.5
C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> OH (l)	1-Butanol	74.12	183.35	390.85	809.8	176.9
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (l)	Piridina	79.10	231.55	388.35	981.9	193
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> (l)	Pentano	72.15	143.45	309.15	626.2	167.2
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH (l)	1-Pentanol	88.15	194.25	411.05	814.4	207.5
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (l)	Ciclohexano	84.16	279.6	353.9	773.9	156.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO (l)	Benzaldehído	106.12	247.15	452.15	1041.5	172.0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH (s)	Ácido benzoico	122.12	395.55	522.35	1265.9	147.8
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub> (l)	Tolueno	92.14	178.2	383.8	866.9	157.1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub> (l)	Anilina	93.13	267	457	1021.7	194.1
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH (s)	Fenol	94.11	314.05	454.95	1057.6	127.2
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	Benceno	78.11	278.6	353.3	876.5	135.7
1,2-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (l)	<i>o</i> -Xileno	106.17	248	417.6	880.2	187.7
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (l)	Octano	114.23	216.35	398.75	698.6	254.7

Fuentes: HCP y TDOC.

TABLA 2.4

Capacidad calorífica molar,  $C_{P,m}$ , de gases en el intervalo 298–800 K

Dada por

$$C_{P,m}(\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}) = A(1) + A(2)\frac{T}{\text{K}} + A(3)\frac{T^2}{\text{K}^2} + A(4)\frac{T^3}{\text{K}^3}$$

Nótese que  $C_{P,m}$  para sólidos y líquidos a 298.15 K se da en las Tablas 2.1 y 2.2.

Nombre	Fórmula	$C_p^c$ (298.15 K) en $\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$	A(1)	A(2)	A(3)	A(4)
Gases monoatómicos	He, Ne, Ar, Xe, O, H, entre otros	20.79	20.79			
Bromo	Br <sub>2</sub>	36.05	30.11	0.03353	$-5.5009 \times 10^{-5}$	$3.1711 \times 10^{-8}$
Cloro	Cl <sub>2</sub>	33.95	22.85	0.06543	$-1.2517 \times 10^{-4}$	$1.1484 \times 10^{-7}$
Monóxido de carbono	CO	29.14	31.08	-0.01452	$3.1415 \times 10^{-5}$	$-1.4973 \times 10^{-8}$
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	37.14	18.86	0.07937	$-6.7834 \times 10^{-5}$	$2.4426 \times 10^{-8}$
Flúor	F <sub>2</sub>	31.30	23.06	0.03742	$-3.6836 \times 10^{-5}$	$1.351 \times 10^{-8}$
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	28.84	22.66	0.04381	$-1.0835 \times 10^{-4}$	$1.1710 \times 10^{-7}$
Agua	H <sub>2</sub> O	33.59	33.80	-0.00795	$2.8228 \times 10^{-5}$	$-1.3115 \times 10^{-8}$
Bromuro de hidrógeno	HBr	29.13	29.72	-0.00416	$7.3177 \times 10^{-6}$	
Cloruro de hidrógeno	HCl	29.14	29.81	-0.00412	$6.2231 \times 10^{-6}$	
Fluoruro de hidrógeno	HF	29.14	28.94	0.00152	$-4.0674 \times 10^{-6}$	$\times 3.8970 \times 10^{-9}$
Amoníaco	NH <sub>3</sub>	35.62	29.29	0.01103	$4.2446 \times 10^{-5}$	$-2.7706 \times 10^{-8}$
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	29.13	30.81	-0.01187	$2.3968 \times 10^{-5}$	$-1.0176 \times 10^{-8}$
	NO	29.86	33.58	-0.02593	$5.3326 \times 10^{-5}$	$-2.7744 \times 10^{-8}$
	NO <sub>2</sub>	37.18	32.06	-0.00984	$1.3807 \times 10^{-4}$	$-1.8157 \times 10^{-7}$
Oxígeno	O <sub>2</sub>	29.38	32.83	-0.03633	$1.1532 \times 10^{-4}$	$-1.2194 \times 10^{-7}$
Dióxido de azufre	SO <sub>2</sub>	39.83	26.07	0.05417	$2.6774 \times 10^{-5}$	
Metano	CH <sub>4</sub>	35.67	30.65	-0.01739	$1.3903 \times 10^{-4}$	$8.1395 \times 10^{-8}$
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	44.07	26.53	0.03703	$9.451 \times 10^{-5}$	$-7.2006 \times 10^{-8}$
Etino	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	44.05	10.82	0.15889	$-1.8447 \times 10^{-4}$	$8.5291 \times 10^{-8}$
Eteno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	42.86	8.39	0.12453	$-2.5224 \times 10^{-5}$	$-1.5679 \times 10^{-8}$
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	52.38	6.82	0.16840	$-5.2347 \times 10^{-5}$	
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	73.52	0.56	0.27559	$-1.0355 \times 10^{-4}$	
Butano	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	101.01	172.02	-1.08574	$4.4887 \times 10^{-3}$	$-6.5539 \times 10^{-6}$
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	120.11	2.02	0.44729	$-1.7174 \times 10^{-4}$	
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	82.39	-46.48	0.53735	$-3.8303 \times 10^{-4}$	$1.0184 \times 10^{-7}$
Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	142.13	-13.27	0.61995	$-3.5408 \times 10^{-4}$	$7.6704 \times 10^{-8}$

Fuentes: HCP y HTTD.



TABLA 2.5

Capacidad calorífica molar,  $C_{P,m}$ , de sólidos
$$C_{P,m}(\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = A(1) + A(2)\frac{T}{\text{K}} + A(3)\frac{T^2}{\text{K}^2} + A(4)\frac{T^3}{\text{K}^3} + A(5)\frac{T^4}{\text{K}^4}$$

Fórmula	Nombre	$C_{P,m}$ (298.15 K) (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	A(1)	A(2)	A(3)	A(4)	A(5)	Rango (K)
Ag	Plata	25.35	26.12	-0.0110	$3.826 \times 10^{-5}$	$3.750 \times 10^{-8}$	$1.396 \times 10^{-11}$	290–800
Al	Aluminio	24.4	6.56	0.1153	$-2.460 \times 10^{-4}$	$1.941 \times 10^{-7}$		200–450
Au	Oro	25.4	34.97	-0.0768	$2.117 \times 10^{-4}$	$-2.350 \times 10^{-7}$	$9.500 \times 10^{-11}$	290–800
CsCl	Cloruro de cesio	52.5	43.38	0.0467	$-8.973 \times 10^{-5}$	$1.421 \times 10^{-7}$	$-8.237 \times 10^{-11}$	200–600
CuSO <sub>4</sub>	Sulfato de cobre	98.9	-13.81	0.7036	$-1.636 \times 10^{-3}$	$2.176 \times 10^{-6}$	$-1.182 \times 10^{-9}$	200–600
Fe	Hierro	25.1	-10.99	0.3353	$-1.238 \times 10^{-3}$	$2.163 \times 10^{-6}$	$-1.407 \times 10^{-9}$	200–450
NaCl	Cloruro sódico	50.5	25.19	0.1973	$-6.011 \times 10^{-4}$	$8.815 \times 10^{-7}$	$-4.765 \times 10^{-10}$	200–600
Si	Silicio	20.0	-6.25	0.1681	$-3.437 \times 10^{-4}$	$2.494 \times 10^{-7}$	$6.667 \times 10^{-12}$	200–450
C (grafito)	C	8.5	-12.19	0.1126	$-1.947 \times 10^{-4}$	$1.919 \times 10^{-7}$	$-7.800 \times 10^{-11}$	290–600
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	Fenol	127.4	-5.97	1.0380	$-6.467 \times 10^{-3}$	$2.304 \times 10^{-5}$	$-2.658 \times 10^{-8}$	100–314
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naftaleno	165.7	-6.16	1.0383	$-5.355 \times 10^{-3}$	$1.891 \times 10^{-5}$	$-2.053 \times 10^{-8}$	100–353
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Antraceno	210.5	11.10	0.5816	$2.790 \times 10^{-4}$			100–488

Fuentes: HCP y HTTD.

TABLA 4.1

## Datos termodinámicos de compuestos inorgánicos

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Peso atómico o molecular (uma)
<b>Aluminio</b>					
Al(s)	0	0	28.3	24.4	26.98
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1675.7	-1582.3	50.9	79.0	101.96
Al <sup>3+</sup> (aq)	-538.4	-485.0	-325		26.98
<b>Antimonio</b>					
Sb(s)	0	0	45.7	25.2	121.75
<b>Argón</b>					
Ar(g)	0	0	154.8	20.8	39.95
<b>Azufre</b>					
S(rómbico)	0	0	32.1	22.6	32.06
SF <sub>6</sub> (g)	-1220.5	-1116.5	291.5	97.3	146.07
H <sub>2</sub> S(g)	-20.6	-33.4	205.8	34.2	34.09
SO <sub>2</sub> (g)	-296.8	-300.1	248.2	39.9	64.06
SO <sub>3</sub> (s)	-454.5	-374.2	70.7		80.06
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-635.5	-486.6	-29.3		80.06
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-909.3	-744.5	20.1		96.06
<b>Bario</b>					
Ba(s)	0	0	62.5	28.1	137.34
BaO(s)	-548.0	-520.3	72.1	47.3	153.34
BaCO <sub>3</sub> (s)	-1216.3	-1137.6	112.1	85.4	197.35
BaCl <sub>2</sub> (s)	-855.0	-806.7	123.7	75.1	208.25
BaSO <sub>4</sub> (s)	-1473.2	-1362.3	132.2	101.8	233.40
Ba <sup>2+</sup> (aq)	-537.6	-560.8	9.6		137.34
<b>Bromo</b>					
Br <sub>2</sub> (l)	0	0	152.2	75.7	159.82
Br <sub>2</sub> (g)	30.9	3.1	245.5	36.0	159.82
Br(g)	111.9	82.4	175.0	20.8	79.91
HBr(g)	-36.3	-53.4	198.7	29.1	90.92
Br <sup>-</sup> (aq)	-121.6	-104.0	82.4		79.91
<b>Calcio</b>					
Ca(s)	0	0	41.6	25.9	40.08
CaCO <sub>3</sub> (s) calcita	-1220.0	-1081.4	110.0	81.9	100.09
CaCl <sub>2</sub> (s)	-795.4	-748.8	108.4	72.9	110.99
CaO(s)	-634.9	-603.3	38.1	42.0	56.08
CaSO <sub>4</sub> (s)	-1434.5	-1322.0	106.5	99.7	136.15
Ca <sup>2+</sup> (aq)	-542.8	-553.6	-53.1		40.08
<b>Carbono</b>					
Grafito(s)	0	0	5.74	8.52	12.011
Diamante(s)	1.89	2.90	2.38	6.12	12.011
C(g)	716.7	671.2	158.1	20.8	12.011
CO(g)	-110.5	-137.2	197.7	29.1	28.011
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	-394.4	213.8	37.1	44.010
HCN(g)	135.5	124.7	201.8	35.9	27.03

**TABLA 4.1**  
(Continuación)

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Peso atómico o molecular (uma)
CN <sup>-</sup> (aq)	150.6	172.4	94.1		26.02
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-692.0	-586.8	91.2		61.02
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-675.2	-527.8	-50.0		60.01
<b>Cinc</b>					
Zn(s)	0	0	41.6	25.4	65.37
ZnCl <sub>2</sub> (s)	-415.1	-369.4	111.5	71.3	136.28
ZnO(s)	-350.5	-320.5	43.7	40.3	81.37
ZnSO <sub>4</sub> (s)	-982.8	-871.5	110.5	99.2	161.43
Zn <sup>2+</sup> (aq)	-153.9	-147.1	-112.1		65.37
<b>Cloro</b>					
Cl <sub>2</sub> (g)	0	0	223.1	33.9	70.91
Cl(g)	121.3	105.7	165.2	21.8	35.45
HCl(g)	-92.3	-95.3	186.9	29.1	36.46
ClO <sub>2</sub> (g)	102.5	120.5	256.8	42.0	67.45
ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-128.1	-8.52	184.0		99.45
Cl <sup>-</sup> (aq)	-167.2	-131.2	56.5		35.45
<b>Cobre</b>					
Cu(s)	0	0	33.2	24.4	63.54
CuCl <sub>2</sub> (s)	-220.1	-175.7	108.1	71.9	134.55
CuO(s)	-157.3	-129.7	42.6	42.3	79.54
Cu <sub>2</sub> O(s)	-168.6	-146.0	93.1	63.6	143.08
CuSO <sub>4</sub> (s)	-771.4	-662.2	109.2	98.5	159.62
Cu <sup>+</sup> (aq)	71.7	50.0	40.6		63.54
Cu <sup>2+</sup> (aq)	64.8	65.5	-99.6		63.54
<b>Deuterio</b>					
D <sub>2</sub> (g)	0	0	145.0	29.2	4.028
HD(g)	0.32	-1.46	143.8	29.2	3.022
D <sub>2</sub> O(g)	-249.2	-234.5	198.3	34.3	20.028
D <sub>2</sub> O(l)	-294.6	-243.4	75.94	84.4	20.028
HDO(g)	-246.3	-234.5	199.4	33.8	19.022
HDO(l)	-289.9	-241.9	79.3		19.022
<b>Estaño</b>					
Sn( <i>blanco</i> )	0	0	51.2	27.0	118.69
Sn(g)	301.2	266.2	168.5	21.3	118.69
SnO <sub>2</sub> (s)	-577.6	-515.8	49.0	52.6	150.69
Sn <sup>2+</sup> (aq)	-8.9	-27.2	-16.7		118.69
<b>Flúor</b>					
F <sub>2</sub> (g)	0	0	202.8	31.3	38.00
F(g)	79.4	62.3	158.8	22.7	19.00
HF(g)	-273.3	-275.4	173.8	29.1	20.01
F <sup>-</sup> (aq)	-332.6	-278.8	-13.8		19.00
<b>Fósforo</b>					
P(s) blanco	0	0	41.1	23.8	30.97

(continúa)

TABLA 4.1

(Continuación)

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Peso atómico o molecular (uma)
P(s) rojo	-17.6	-12.1	22.8	21.2	30.97
P <sub>4</sub> (g)	58.9	24.4	280.0	67.2	123.90
PCl <sub>5</sub> (g)	-374.9	-305.0	364.6	112.8	208.24
PH <sub>3</sub> (g)	5.4	13.5	210.2	37.1	34.00
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (l)	-1284.4	-1124.3	110.5	106.1	94.97
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (aq)	-1277.4	-1018.7	-220.5		91.97
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-1299.0	-1089.2	-33.5		92.97
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-1302.6	-1130.2	92.5		93.97
<b>Hidrógeno</b>					
H <sub>2</sub> (g)	0	0	130.7	28.8	2.016
H(g)	218.0	203.3	114.7	20.8	1.008
OH(g)	39.0	34.2	183.7	29.9	17.01
H <sub>2</sub> O(g)	-241.8	-228.6	188.8	33.6	18.015
H <sub>2</sub> O(l)	-285.8	-237.1	70.0	75.3	18.015
H <sub>2</sub> O(s)			48.0	36.2 (273 K)	18.015
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	-136.3	-105.6	232.7	43.1	34.015
H <sup>+</sup> (aq)	0	0	0		1.008
OH <sup>-</sup> (aq)	-230.0	-157.24	-10.9		17.01
<b>Hierro</b>					
Fe(s)	0	0	27.3	25.1	55.85
Fe(g)	416.3	370.7	180.5	25.7	55.85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-824.2	-742.2	87.4	103.9	159.69
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-1118.4	-1015.4	146.4	143.4	231.54
FeSO <sub>4</sub> (s)	-928.4	-820.8	107.5	100.6	151.92
Fe <sup>2+</sup> (aq)	-89.1	-78.9	-137.7		55.85
Fe <sup>3+</sup> (aq)	-48.5	-4.7	-315.9		55.85
<b>Iodo</b>					
I <sub>2</sub> (s)	0	0	116.1	54.4	253.80
I <sub>2</sub> (g)	62.4	19.3	260.7	36.9	253.80
I(g)	106.8	70.2	180.8	20.8	126.90
I <sup>-</sup> (aq)	-55.2	-51.6	111.3		126.90
<b>Litio</b>					
Li(s)	0	0	29.1	24.8	6.94
Li(g)	159.3	126.6	138.8	20.8	6.94
LiH(s)	-90.5	-68.3	20.0	27.9	7.94
LiH(g)	140.6	117.8	170.9	29.7	7.94
Li <sup>+</sup> (aq)	-278.5	-293.3	13.4		6.94
<b>Magnesio</b>					
Mg(s)	0	0	32.7	24.9	24.31
Mg(g)	147.1	112.5	148.6	20.8	24.31
MgO(s)	-601.6	-569.3	27.0	37.2	40.31
MgSO <sub>4</sub> (s)	-1284.9	-1170.6	91.6	96.5	120.38
MgCl <sub>2</sub> (s)	-641.3	-591.8	89.6	71.4	95.22

(continúa)

**TABLA 4.1**  
(Continuación)

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Peso atómico o molecular (uma)
MgCO <sub>3</sub> (s)	-1095.8	-1012.2	65.7	75.5	84.32
Mg <sup>2+</sup> (aq)	-466.9	-454.8	-138.1		24.31
<b>Manganeso</b>					
Mn(s)	0	0	32.0	26.3	54.94
Mn(g)	280.7	238.5	173.7	20.8	54.94
MnO <sub>2</sub> (s)	-520.0	-465.1	53.1	54.1	86.94
Mn <sup>2+</sup> (aq)	-220.8	-228.1	-73.6		54.94
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-541.4	-447.2	191.2		118.94
<b>Mercurio</b>					
Hg(l)	0	0	75.9	28.0	200.59
Hg(g)	61.4	31.8	175.0	20.8	200.59
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	-265.4	-210.7	191.6	101.9	472.09
Hg <sup>2+</sup> (aq)	170.2	164.4	-36.2		401.18
Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (aq)	166.9	153.5	65.7		401.18
<b>Níquel</b>					
Ni(s)	0	0	29.9	26.1	58.71
Ni(g)	429.7	384.5	182.2	23.4	58.71
NiCl <sub>2</sub> (s)	-305.3	-259.0	97.7	71.7	129.62
NiO(s)	-239.7	-211.5	38.0	44.3	74.71
NiSO <sub>4</sub> (s)	-872.9	-759.7	92.0	138.0	154.77
Ni <sup>2+</sup> (aq)	-54.0	-45.6	-128.9		58.71
<b>Nitrógeno</b>					
N <sub>2</sub> (g)	0	0	191.6	29.1	28.013
N(g)	472.7	455.5	153.3	20.8	14.007
NH <sub>3</sub> (g)	-45.9	-16.5	192.8	35.1	17.03
NO(g)	91.3	87.6	210.8	29.9	30.01
N <sub>2</sub> O(g)	81.6	103.7	220.0	38.6	44.01
NO <sub>2</sub> (g)	33.2	51.3	240.1	37.2	46.01
NOCl(g)	51.7	66.1	261.7	44.7	65.46
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	11.1	99.8	304.4	79.2	92.01
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (l)	-19.5	97.5	209.2	142.7	92.01
HNO <sub>3</sub> (l)	-174.1	-80.7	155.6	109.9	63.01
HNO <sub>3</sub> (g)	-133.9	-73.5	266.9	54.1	63.01
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-207.4	-111.3	146.4		62.01
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	-132.5	-79.3	113.4		18.04
<b>Oro</b>					
Au(s)	0	0	47.4	25.4	196.97
Au(g)	366.1	326.3	180.5	20.8	197.97
<b>Oxígeno</b>					
O <sub>2</sub> (g)	0	0	205.2	29.4	31.999
O(g)	249.2	231.7	161.1	21.9	15.999
O <sub>3</sub> (g)	142.7	163.2	238.9	39.2	47.998
OH(g)	39.0	34.22	183.7	29.9	17.01

(continúa)

TABLA 4.1

(Continuación)

Sustancia	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	Peso atómico o molecular (uma)
OH <sup>-</sup> (aq)	-230.0	-157.2	-10.9		17.01
<b>Plata</b>					
Ag(s)	0	0	42.6	25.4	107.87
Ag(g)	284.9	246.0	173.0	20.8	107.87
AgCl(s)	-127.0	-109.8	96.3	50.8	143.32
AgNO <sub>2</sub> (s)	-124.4	-33.3	140.6	93.0	153.88
AgNO <sub>3</sub> (s)	-124.4	-33.4	140.9	93.1	169.87
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-715.9	-618.4	200.4	131.4	311.80
Ag <sup>+</sup> (aq)	105.6	77.1	72.7		107.87
<b>Plomo</b>					
Pb(s)	0	0	64.8	26.4	207.19
Pb(g)	195.2	162.2	175.4	20.8	207.19
PbO <sub>2</sub> (s)	-277.4	-217.3	68.6	64.6	239.19
PbSO <sub>4</sub> (s)	-920.0	-813.20	148.5	103.2	303.25
Pb <sup>2+</sup> (aq)	0.92	-24.4	18.5		207.19
<b>Potasio</b>					
K(s)	0	0	64.7	29.6	39.10
K(g)	89.0	60.5	160.3	20.8	39.10
KCl(s)	-436.5	-408.5	82.6	51.3	74.56
K <sub>2</sub> O(s)	-361.5	-322.8	102.0	77.4	94.20
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-1437.8	-1321.4	175.6	131.5	174.27
K <sup>+</sup> (aq)	-252.4	-283.3	102.5		39.10
<b>Silicio</b>					
Si(s)	0	0	18.8	20.0	28.09
Si(g)	450.0	405.5	168.0	22.3	28.09
SiCl <sub>4</sub> (l)	-687.0	-619.8	239.7	145.3	169.70
SiO <sub>2</sub> (cuarzo)	-910.7	-856.3	41.5	44.4	60.09
<b>Sodio</b>					
Na(s)	0	0	51.3	28.2	22.99
Na(g)	107.5	77.0	153.7	20.8	22.99
NaCl(s)	-411.2	-384.1	72.1	50.5	58.44
NaOH(s)	-425.8	-379.7	64.4	59.5	40.00
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-1387.1	-1270.2	149.6	128.2	142.04
Na <sup>+</sup> (aq)	-240.1	-261.9	59.0		22.99
<b>Titanio</b>					
Ti(s)	0	0	30.7	25.0	47.87
Ti(g)	473.0	428.4	180.3	24.4	47.87
TiCl <sub>4</sub> (l)	-804.2	-737.2	252.4	145.2	189.69
TiO <sub>2</sub> (s)	-944.0	-888.8	50.6	55.0	79.88
<b>Xenón</b>					
Xe(g)	0	0	169.7	20.8	131.30
XeF <sub>4</sub> (s)	-261.5	-123	146	118	207.29

Fuentes: HCP, HTTD y TDPS.

TABLA 4.2

## Datos termodinámicos de compuestos orgánicos seleccionados

Sustancia	Fórmula	Peso molecular	$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_{\text{combustión}}^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$C_p^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )
Acetaldehído ( <i>l</i> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	44.05	-192.2	-1166.9	-127.6	160.3	89.0
Acetona ( <i>l</i> )	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	58.08	-248.4	-1790	-155.2	199.8	126.3
Ácido acético ( <i>l</i> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	60.05	-484.3	-874.2	-389.9	159.8	124.3
Ácido benzoico ( <i>s</i> )	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122.13	-385.2	-3227	-245.5	167.6	146.8
Ácido fórmico ( <i>g</i> )	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46.03	-378.7	-256	-351.0	248.7	45.2
Ácido fórmico ( <i>l</i> )	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	46.03	-425.0	-255	-361.4	129.0	99.0
Ácido oxálico ( <i>g</i> )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	90.04	-731.8	-246	-662.7	320.6	86.2
Benceno ( <i>g</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.12	82.9	-3268	129.7	269.2	82.4
Benceno ( <i>l</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.12	49.1	-3268	124.5	173.4	136.0
1,3-Butadieno ( <i>g</i> )	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	54.09	110.0	-2541			79.8
<i>n</i> -Butano ( <i>g</i> )	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	58.13	-125.7	-2878	-17.0	310.2	97.5
1-Buteno ( <i>g</i> )	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	56.11	-0.63	-2718	71.1	305.7	85.7
Carbono (diamante)	C	12.011	1.89	-395.4	2.90	2.38	6.12
Carbono (grafito)	C	12.011	0	-393.5	0	5.74	8.52
Cianuro de hidrógeno ( <i>g</i> )	HCN	27.03	135.5		124.7	201.8	35.9
Cianuro de hidrógeno ( <i>l</i> )	HCN	27.03	108.9		125.0	112.8	70.6
Ciclopropano ( <i>g</i> )	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08	53.3	-2091	104.5	237.5	55.6
Ciclohexano ( <i>l</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84.16	-156.4	-3920	26.8	204.5	154.9
Ciclopentano( <i>l</i> )	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70.13	-105.1	-3291	38.8	204.5	128.8
Dimetil Eter ( <i>g</i> )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	131.6	-184.1	-1460	-112.6	266.4	64.4
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	44.01	-393.5		-394.4	213.8	37.1
Disulfuro de carbono ( <i>g</i> )	CS <sub>2</sub>	76.14	116.9	-1112	66.8	238.0	45.7
Etano ( <i>g</i> )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30.07	-84.0	-1561	-32.0	229.2	52.5
Etanol ( <i>l</i> )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07	-277.6	-1367	-174.8	160.7	112.3
Etanol ( <i>g</i> )	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	46.07	-234.8	-1367	-167.9	281.6	65.6
Eteno ( <i>g</i> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28.05	52.4	-1411	68.4	219.3	42.9
Etino ( <i>g</i> )	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26.04	227.4	-1310	209.2	200.9	44
Fenol ( <i>s</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	94.11	-165.1	-3054	-50.2	144.0	127.4
Formaldehído ( <i>g</i> )	CH <sub>2</sub> O	30.03	-108.6	-571	-102.5	218.8	35.4
$\alpha$ -D-Glucosa ( <i>s</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	180.16	-1273.1	-2805	-910.6	209.2	219.2
<i>n</i> -Hexano ( <i>l</i> )	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	86.18	-198.7	-4163	-4.0	296.0	195.6
Metano ( <i>g</i> )	CH <sub>4</sub>	16.04	-74.6	-891	-50.5	186.3	35.7
Metanol ( <i>g</i> )	CH <sub>4</sub> O	32.04	-201.0	-764	-162.3	239.9	44.1
Metanol ( <i>l</i> )	CH <sub>4</sub> O	32.04	-239.2	-726	-166.6	126.8	81.1
Monóxido de carbono	CO	28.01	-110.5	-283.0	-137.2	197.7	29.1
<i>n</i> -Pentano ( <i>g</i> )	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	72.15	-146.9	-3509	-8.2	349.1	120.1
Propano ( <i>g</i> )	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	44.10	-103.8	-2219	-23.4	270.3	73.6
Propeno ( <i>g</i> )	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	42.08	20.0	-2058	62.7	266.9	64.0
Propino ( <i>g</i> )	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	40.07	184.9	-2058	194.5	248.2	60.7
Piridina ( <i>l</i> )	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79.10	100.2	-2782		177.9	132.7
Sacarosa ( <i>s</i> )	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	342.3	-2226.1	-5643	-1544.6	360.2	424.3
Tetracloruro de carbono ( <i>g</i> )	CCl <sub>4</sub>	153.82	-95.7		-58.2	309.7	83.4
Tetracloruro de carbono ( <i>l</i> )	CCl <sub>4</sub>	153.82	-128.2	-360	-62.5	214.4	133.9
Tiofeno ( <i>l</i> )	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S	84.14	80.2	-2829		181.2	123.8
Tolueno ( <i>g</i> )	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	92.14	50.5	-3910	122.3	320.8	104
Urea ( <i>s</i> )	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	60.06	-333.1	-635	-197.4	104.3	92.8

Fuentes: HCP, HTTD, TDPS y TDOC.

TABLA 7.1

Segundo coeficiente del virial para gases seleccionados en unidades  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$

	200 K	300 K	400 K	500 K	600 K	700 K
Benceno		-1453	-712	-429	-291	-211
Cl <sub>2</sub>		-299	-166	-97	-59	-36
CO <sub>2</sub>		-126	-61.7	-30.5	-12.6	-1.18
H <sub>2</sub> O		-1126	-356	-175	-104	-67
Heptano		-2782	-1233	-702	-452	-304
Kr	-117	-51.0	-23.0	-7.75	1.78	8.33
N <sub>2</sub>	-34.4	-3.91	9.17	16.3	20.8	23.8
Octano		-4042	-1704	-936	-583	-375

Fuente: Datos calculados a partir de HTTD.

TABLA 7.2

Constantes críticas de sustancias seleccionadas

Sustancia	Fórmula	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$10^3 V_c$ (L)	$z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$
Agua	H <sub>2</sub> O	647.14	220.64	55.95	0.229
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	405.40	113.53	72.47	0.244
Argón	Ar	150.86	48.98	74.57	0.291
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	562.05	48.95	256.00	0.268
Bromo	Br <sub>2</sub>	588.00	103.40	127.00	0.268
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	304.13	73.75	94.07	0.274
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305.32	48.72	145.50	0.279
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	513.92	61.37	168.00	0.241
Eteno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	282.34	50.41	131.1	0.281
Etino	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	308.30	61.38	112.20	0.269
Flúor	F <sub>2</sub>	144.30	51.72	66.20	0.285
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	32.98	12.93	64.20	0.303
Metano	CH <sub>4</sub>	190.56	45.99	98.60	0.286
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	512.50	80.84	117.00	0.221
Monóxido de carbono	CO	132.91	34.99	93.10	0.295
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	126.20	33.98	90.10	0.292
Oxígeno	O <sub>2</sub>	154.58	50.43	73.37	0.288
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	469.70	33.70	311.00	0.268
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369.83	42.48	200.00	0.276
Piridina	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	620.00	56.70	243.00	0.267
Tetraclorometano	CCl <sub>4</sub>	556.60	45.16	276.00	0.269
Xenón	Xe	289.74	58.40	118.00	0.286

Fuentes: HCP y DAL.



TABLA 7.4

## Parámetros de van der Waals y Redlich-Kwong para gases seleccionados

Sustancia	Fórmula	van der Waals		Redlich-Kwong	
		$a$ (dm <sup>6</sup> bar mol <sup>-2</sup> )	$b$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$a$ (dm <sup>6</sup> bar mol <sup>-2</sup> K <sup>1/2</sup> )	$b$ (dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )
Agua	H <sub>2</sub> O	5.537	0.0305	142.6	0.02113
Amoniaco	NH <sub>3</sub>	4.225	0.0371	86.12	0.02572
Argón	Ar	1.355	0.0320	16.86	0.02219
Benceno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18.82	0.1193	452.0	0.08271
Bromo	Br <sub>2</sub>	9.75	0.0591	236.5	0.04085
Dióxido de carbono	CO <sub>2</sub>	3.658	0.0429	64.63	0.02971
Etano	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.580	0.0651	98.79	0.04514
Etol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	12.56	0.0871	287.7	0.06021
Eteno	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.612	0.0582	78.51	0.04034
Etino	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4.533	0.05240	80.65	0.03632
Flúor	F <sub>2</sub>	1.171	0.0290	14.17	0.01993
Hidrógeno	H <sub>2</sub>	0.2452	0.0265	1.427	0.01837
Metano	CH <sub>4</sub>	2.303	0.0431	32.20	0.02985
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	9.476	0.0659	217.1	0.04561
Monóxido de carbono	CO	1.472	0.0395	17.20	0.02739
Nitrógeno	N <sub>2</sub>	1.370	0.0387	15.55	0.02675
Oxígeno	O <sub>2</sub>	1.382	0.0319	17.40	0.02208
Pentano	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	19.09	0.1448	419.2	0.1004
Propano	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	9.39	0.0905	182.9	0.06271
Piridina	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	19.77	0.1137	498.8	0.07877
Tetraclorometano	CCl <sub>4</sub>	20.01	0.1281	473.2	0.08793
Xenón	Xe	4.192	0.0516	72.30	0.03574

Fuente: Valores calculados a partir de constantes críticas.

TABLA 8.1

Presiones y temperaturas del punto triple  
de sustancias seleccionadas

Fórmula	Nombre	$T_p$ (K)	$P_p$ (Pa)
Ar	Argón	83.806	68950
Br <sub>2</sub>	Bromo	280.4	5879
Cl <sub>2</sub>	Cloro	172.17	1392
HCl	Cloruro de hidrógeno	158.8	
H <sub>2</sub>	Hidrógeno	13.8	7042
H <sub>2</sub> O	Agua	273.16	611.73
H <sub>2</sub> S	Sulfuro de hidrógeno	187.67	23180
NH <sub>3</sub>	Amoniac	195.41	6077
Kr	Kriptón	115.8	72920
NO	Óxido de nitrógeno	109.54	21916
O <sub>2</sub>	Oxígeno	54.36	146.33
SO <sub>3</sub>	Trióxido de azufre	289.94	21130
Xe	Xenón	161.4	81590
CH <sub>4</sub>	Metano	90.694	11696
CO	Monóxido de carbono	68.15	15420
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	216.58	518500
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propeno	87.89	$9.50 \times 10^{-4}$

Fuentes: HCP, HTTP y DAL.

TABLA 8.3

## Presión de vapor y temperatura de ebullición de líquidos

		$\ln \frac{P(T)}{\text{Pa}} = A(1) - \frac{A(2)}{\frac{T}{\text{K}} + A(3)}$		$T_b(P) = \frac{A(2)}{A(1) - \ln \frac{P}{\text{Pa}}} - A(3)$			
Fórmula molecular	Nombre	$T_b$ (K)	A(1)	A(2)	A(3)	$10^{-3}P(298.15 \text{ K})(\text{Pa})$	Rango (K)
Ar	Argón	87.28	22.946	$1.0325 \times 10^3$	3.130	—	73–90
Br <sub>2</sub>	Bromo	331.9	20.729	$2.5782 \times 10^3$	-51.77	28.72	268–354
HF	Fluoruro de hidrógeno	292.65	22.893	$3.6178 \times 10^3$	25.627	122.90	273–303
H <sub>2</sub> O	Agua	373.15	23.195	$3.8140 \times 10^3$	-46.290		353–393
SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre	263.12	21.661	$2.3024 \times 10^3$	-35.960		195–280
CCl <sub>4</sub>	Tetraclorometano	349.79	20.738	$2.7923 \times 10^3$	-46.6667	15.28	287–350
CHCl <sub>3</sub>	Triclorometano	334.33	20.907	$2.6961 \times 10^3$	-46.926	26.24	263–335
HCN	Cianuro de hidrógeno	298.81	22.226	$3.0606 \times 10^3$	-12.773	98.84	257–316
CH <sub>3</sub> OH	Metanol	337.70	23.593	$3.6971 \times 10^3$	-31.317	16.94	275–338
CS <sub>2</sub>	Disulfuro de carbono	319.38	20.801	$2.6524 \times 10^3$	-33.40	48.17	255–320
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	Etanol	351.45	23.58	$3.6745 \times 10^3$	-46.702	7.87	293–366
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Propeno	225.46	20.613	$1.8152 \times 10^3$	-25.705	1156.6	166–226
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propane	231.08	20.558	$1.8513 \times 10^3$	-26.110	948.10	95–370
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Br	1-Bromobutano	374.75	17.076	$1.5848 \times 10^3$	-11.188	5.26	195–300
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	1-Clorobutano	351.58	20.612	$2.6881 \times 10^3$	-55.725	13.68	256–352
C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> OH	1-Pentanol	411.133	20.729	$2.5418 \times 10^3$	-134.93	0.29	410–514
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	Clorobenceno	404.837	20.964	$3.2969 \times 10^3$	-55.515	1.57	335–405
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I	Iodobenceno	461.48	21.088	$3.8136 \times 10^3$	-62.654	0.13	298–462
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Benceno	353.24	20.767	$2.7738 \times 10^3$	-53.08	12.69	294–378
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexano	341.886	20.749	$2.7081 \times 10^3$	-48.251	20.17	286–343
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	Benzaldehído	451.90	21.213	$3.7271 \times 10^3$	-67.156	0.17	311–481
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	Tolueno	383.78	21.600	$3.6266 \times 10^3$	-23.778	3.80	360–580
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naftaleno	491.16	21.100	$4.0526 \times 10^3$	-67.866	0.01	353–453
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Antraceno	614.0	21.965	$5.8733 \times 10^3$	-51.394		496–615

Fuentes: HCP y HTTP.

TABLA 8.4

## Presión de sublimación de sólidos

		$\ln \frac{P(T)}{\text{Pa}} = A(1) - \frac{A(2)}{\frac{T}{\text{K}} + A(3)}$			
Fórmula molecular	Nombre	A(1)	A(2)	A(3)	Rango (K)
CCl <sub>4</sub>	Tetraclorometano	17.613	$1.6431 \times 10^3$	-95.250	232–250
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	Hexano	31.224	$4.8186 \times 10^3$	-23.150	168–178
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	Ácido benzoico	14.870	$4.7196 \times 10^3$		293–314
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	Naftaleno	31.143	$8.5750 \times 10^3$		270–305
C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	Antraceno	31.620	$1.1378 \times 10^4$		353–400

Fuentes: HCP y HTTP.

TABLA 10.2

Constantes dieléctricas,  $\epsilon_r$ , de líquidos seleccionados

Sustancia	Constante dieléctrica	Sustancia	Constante dieléctrica
Agua (273 K)	88.0	Etanol	25.3
Agua (373 K)	55.3	Glicerol	42.5
Acetona	21.0	Heptano	1.9
Ácido acético	6.2	1-Hexanol	13.0
Alcohol isopropílico	20.2	Metanol	33.0
Benzaldehído	17.8	Nitrobenceno	35.6
Benceno	2.3	<i>o</i> -Xileno	2.6
Fenol	12.4	Tolueno	2.4
Ciclohexano	2.0	Tetracloruro de carbono	2.2

Fuente: HCP.

TABLA 10.3

## Coeficientes de actividad iónica media en términos de molalidad a 298 K

Sustancia	0.1 <i>m</i>	0.2 <i>m</i>	0.3 <i>m</i>	0.4 <i>m</i>	0.5 <i>m</i>	0.6 <i>m</i>	0.7 <i>m</i>	0.8 <i>m</i>	0.9 <i>m</i>	1.0 <i>m</i>
AgNO <sub>3</sub>	0.734	0.657	0.606	0.567	0.536	0.509	0.485	0.464	0.446	0.429
BaCl <sub>2</sub>	0.500	0.444	0.419	0.405	0.397	0.391	0.391	0.391	0.392	0.395
CaCl <sub>2</sub>	0.518	0.472	0.455	0.448	0.448	0.453	0.460	0.470	0.484	0.500
CuCl <sub>2</sub>	0.508	0.455	0.429	0.417	0.411	0.409	0.409	0.410	0.413	0.417
CuSO <sub>4</sub>	0.150	0.104	0.0829	0.0704	0.0620	0.0559	0.0512	0.0475	0.0446	0.0423
HCl	0.796	0.767	0.756	0.755	0.757	0.763	0.772	0.783	0.795	0.809
HNO <sub>3</sub>	0.791	0.754	0.735	0.725	0.720	0.717	0.717	0.718	0.721	0.724
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.2655	0.2090	0.1826		0.1557		0.1417			0.1316
KCl	0.770	0.718	0.688	0.666	0.649	0.637	0.626	0.618	0.610	0.604
KOH	0.798	0.760	0.742	0.734	0.732	0.733	0.736	0.742	0.749	0.756
MgCl <sub>2</sub>	0.529	0.489	0.477	0.475	0.481	0.491	0.506	0.522	0.544	0.570
MgSO <sub>4</sub>	0.150	0.107	0.0874	0.0756	0.0675	0.0616	0.0571	0.0536	0.0508	0.0485
NaCl	0.778	0.735	0.710	0.693	0.681	0.673	0.667	0.662	0.659	0.657
NaOH	0.766	0.727	0.708	0.697	0.690	0.685	0.681	0.679	0.678	0.678
ZnSO <sub>4</sub>	0.150	0.140	0.0835	0.0714	0.0630	0.0569	0.0523	0.0487	0.0458	0.0435

Fuente: HCP.

TABLA 11.1

## Potenciales de reducción estándar en orden alfabético

Reacción	$E^\circ$ (V)	Reacción	$E^\circ$ (V)
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.7996	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.447
$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	1.980	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.030
$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.07133	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22233	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.358
$\text{AgCN} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{AgF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	0.779	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.574
$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.1478	$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.611
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15224	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.628
$\text{AgNO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2^-$	0.564	$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.495
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0.878
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.692	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8277
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+$	1.401	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.498	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276
$\text{AuBr}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.959	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.851
$\text{AuCl}_4 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.7973
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.912	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.26808
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1.847	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.6125
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	0.20	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.0873	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	0.536
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0.761	$\text{In}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.14
$\text{Ca}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-3.80	$\text{In}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.868	$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.3382
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.4030	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.931
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.809	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.0401
$\text{CdSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.246	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.372
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.483	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.690
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.61	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.185
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.35827	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.5415
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.189	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.224
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	.81	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0.36	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.595
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$ (2 mol / l $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	1.83	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0.558
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.913	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.60
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.591
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.983
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.232	$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0.46
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.957
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.521	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.835
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.153	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.10
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.222	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71
$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3.053	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.257
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.866	$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0.49

(continúa)

**TABLA 11.1**  
 (Continuación)

Reacción	$E^\circ$ (V)	Reacción	$E^\circ$ (V)
$\text{Ni(OH)}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.755
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.678	$[\text{PtCl}_6]^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.68
$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2 + \text{OH}^-$	+0.52	$\text{Pt(OH)}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0.14
$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.56	$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.98
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.695	$\text{Re}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Re}$	0.300
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.47627
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.146	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S(aq)}$	0.142
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.401	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0.564
$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.076	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{HSO}_3^-$	0.464
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.010
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.056
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.1262	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.449
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	1.67	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.1375
$\text{PbBr}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0.284	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.151
$\text{PbCl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0.2675	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.630
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0.580	$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.368
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455	$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.502
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.6913	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.7618
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3505	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.215
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	0.951	$\text{Zr(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr} + 4\text{OH}^-$	-2.36
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1.118		

Fuentes: HCP y Bard.

TABLA 11.2

## Potenciales de reducción estándar en orden creciente

Reacción	$E^\circ$ (V)	Reacción	$E^\circ$ (V)
$\text{Ca}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-3.80	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.146
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.0401	$\text{In}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.14
$\text{Rb}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Rb}$	-2.98	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}$	-0.1375
$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}$	-2.931	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	-0.1262
$\text{Cs}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cs}$	-2.92	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.076
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ba}$	-2.912	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.056
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ca}$	-2.868	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.030
$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Na}$	-2.71	$\text{AgCN} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{CN}^-$	-0.017
$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.690	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Ce}$	-2.483	$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.07133
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mg}$	-2.372	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	0.10
$\text{Zr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Zr} + 4\text{OH}^-$	-2.36	$\text{Pt}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 2\text{OH}^-$	0.14
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Be}$	-1.847	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	0.142
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	-1.662	$\text{Ag}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{Ag} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.1478
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}$	-1.630	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sn}^{2+}$	0.151
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.215	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	0.153
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.185	$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Bi}$	0.20
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.913	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22233
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8277	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.26808
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + 2\text{OH}^-$	-0.809	$\text{Re}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Re}$	0.300
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	-0.7618	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.358
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}$	-0.744	$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	0.36
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	-0.580	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.449
$\text{O}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$	-0.56	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{HSO}_3^-$	0.464
$\text{TiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0.502	$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	0.49
$\text{S} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-}$	-0.47627	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.52
$\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0.46	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.521
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	-0.447	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$	0.5355
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{I}^-$	0.536
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$	-0.4030	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	0.558
$\text{In}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{In}^+$	-0.40	$\text{AgNO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{NO}_2^-$	0.564
$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	-0.368	$\text{S}_2\text{O}_6^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_3$	0.564
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.3505	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.595
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.3382	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.60
$\text{PbBr}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Br}^-$	-0.284	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.6125
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.28	$[\text{PtCl}_6]^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.68
$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0.276	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{PbCl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb} + 2\text{Cl}^-$	-0.2675	$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.755
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	-0.257	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0.761
$\text{CdSO}_4 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.246	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.222	$\text{AgF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{F}^-$	0.779
$\text{AgI} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.15224	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Hg}$	0.7973

(continúa)

**TABLA 11.2**  
 (Continuación)

Reacción	$E^\circ$ (V)	Reacción	$E^\circ$ (V)
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.7996	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.498
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.81	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.835	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.5415
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}$	0.851	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.574
$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 3\text{OH}^-$	0.878	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.591
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pd}$	0.951	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	1.61
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.957	$\text{HClO} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.611
$\text{AuBr}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.959	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.628
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.983	$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+}$	1.67
$\text{AuCl}_4 + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002	$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.678
$\text{Br}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.0873	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt}$	1.118	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.6913
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.189	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.692
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.224	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.229	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$ (2 mol / l $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	1.83
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.232	$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^+$	1.980
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.24	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2.010
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.35827	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.076
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^+$	1.401	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	2.866
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{HF}$	3.053
$\text{HO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1.495		

Fuentes: HCP y Bard.



# Respuestas a problemas seleccionados del final de los capítulos

Incluimos aquí las respuestas numéricas a los problemas.

## Capítulo 1

- P1.1** 723 K
- P1.2** a.  $P_{H_2} = 6.24 \times 10^5 \text{ Pa}$ ;  $P_{O_2} = 3.90 \times 10^4 \text{ Pa}$   
 $P_{total} = 6.57 \times 10^5 \text{ Pa}$   
 mol %  $H_2 = 94.1\%$ ; mol %  $O_2 = 5.9\%$   
 b.  $P_{N_2} = 4.45 \times 10^4 \text{ Pa}$ ;  $P_{O_2} = 3.90 \times 10^4 \text{ Pa}$   
 $P_{total} = 8.35 \times 10^4 \text{ Pa}$   
 mol %  $N_2 = 53.3\%$ ; mol %  $O_2 = 46.7\%$   
 c.  $P_{NH_3} = 7.32 \times 10^4 \text{ Pa}$ ;  $P_{CH_4} = 7.77 \times 10^4 \text{ Pa}$   
 $P_{total} = 1.51 \times 10^5 \text{ Pa}$   
 mol %  $NH_3 = 48.5\%$ ; mol %  $O_2 = 51.5\%$
- P1.3**  $0.08200 \text{ atm mol}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $280.2^\circ\text{C}$
- P1.4**  $1.26 \times 10^3 \text{ L}$
- P1.5** 26.8 L
- P1.6** a. 68.8%, 18.5%, y 12.0% para  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar y  $H_2O$ , respectivamente  
 b. 12.2 L  
 c. 0.992
- P1.7** a.  $2.88 \times 10^{-2} \text{ bar}$   
 b.  $x_{O_2} = 0.0179$ ,  $x_{N_2} = 0.803$ ,  $x_{CO} = 0.178$ ,  $P_{O_2} = 5.16 \times 10^{-4} \text{ bar}$ ,  
 $P_{N_2} = 2.31 \times 10^{-2} \text{ bar}$ ,  $P_{CO} = 5.10 \times 10^{-3} \text{ bar}$
- P1.8** 1.50 L
- P1.9**  $4.84 \times 10^5 \text{ Pa}$
- P1.10**  $x_{CO_2} = 0.176$ ;  $x_{H_2O} = 0.235$ ;  $x_{O_2} = 0.588$
- P1.11** 158 uma
- P1.12**  $x_{O_2} = 0.20$ ;  $x_{H_2} = 0.80$
- P1.13** 59.9%
- P1.14** 54

**P1.15**  $x_{CO_2} = 0.028$ ;  $x_{N_2} = 0.972$

**P1.16**  $8.34 \times 10^4$  Pa

**P1.17** 17.3 bar

**P1.18** 41.6 bar

**P1.20**  $x_{H_2}^{\circ} = 0.103$ ;  $x_{O_2}^{\circ} = 0.897$

## Capítulo 2

**P2.1** a.  $-4.00 \times 10^3$  J

b.  $-8.22 \times 10^3$  J

**P2.2**  $w = 2.03 \times 10^4$  J;  $\Delta U = 0$  y  $\Delta H = 0$ ;

$q = -2.03 \times 10^4$  J

**P2.3** 312 K

**P2.4**  $\Delta U = -935$  J;  $\Delta H = q_p = -1.56 \times 10^3$  J;  $w = 624$  J

**P2.5**  $-28.6 \times 10^3$  J,  $-15.1 \times 10^3$  J, 0

**P2.6**  $\Delta H = 1.19 \times 10^4$  J;  $\Delta U = 9.41 \times 10^3$  J

**P2.7**  $w = -1.87 \times 10^3$  J; 0.944 bar

**P2.8**  $q = 0$ ;  $\Delta U = w = -1200$  J;  $\Delta H = -2.00 \times 10^3$  J

**P2.10** 235 K

**P2.11** a.  $-21.1 \times 10^3$  J

b.  $-9.34 \times 10^3$  J

**P2.12** etapa 1, 0; etapa 2,  $-23.0 \times 10^3$  J; etapa 3,  $9.00 \times 10^3$  J; ciclo,  $-14.0 \times 10^3$  J

**P2.13**  $4.25 \times 10^3$  J; 0.69 m

**P2.14**  $110.5 \times 10^3$  Pa;  $107.8 \times 10^3$  Pa

**P2.15**  $-379$  J

**P2.16**  $\Delta U = q = 5.72 \times 10^3$  J;  $\Delta H = 8.01 \times 10^3$  J

**P2.17** a.  $P_2 = 0.500 \times 10^6$  Pa;  $w = -1.69 \times 10^3$  J;  $\Delta U = 0$  y  $\Delta H = 0$ ;  $q = -w = 1.69 \times 10^3$  J

b.  $P_2 = 6.02 \times 10^5$  Pa;  $\Delta U = 748$  J;  $w = 0$ ;  $q = 748$  J;  $\Delta H = 1.25 \times 10^3$  J

Global:  $q = 2.44 \times 10^3$  J;  $w = -1.69 \times 10^3$  J;  $\Delta U = 748$  J;  $\Delta H = 1.25 \times 10^3$  J

**P2.18** 749 K;  $q = 0$ ;  $w = 0$ ;  $w = \Delta U = 5.62 \times 10^3$  J;  $\Delta H = 9.37 \times 10^3$  J

**P2.19** a.  $w = -496$  J;  $\Delta U$  y  $\Delta H = 0$ ;  $q = -w = 496$  J

b.  $\Delta U = -623$  J;  $w = 0$ ;  $q = \Delta U = -623$  J;  $\Delta H = -1.04 \times 10^3$  J;  $\Delta U_{total} = 623$  J;  $w_{total} = -496$  J;  $q_{total} = -127$  J;  $\Delta H_{total} = -1.04 \times 10^3$  J

**P2.20**  $q = 0$ ;  $w = \Delta U = 463$  J;  $\Delta H = 771$  J

**P2.21** a.  $\Delta U = \Delta H = 0$ ;  $w = -q = -1.25 \times 10^3$  J

b.  $w = 0$ ;  $q = \Delta U = 854$  J;  $\Delta H = 1.42 \times 10^3$  J  
Para el proceso global,  $w = -1.25 \times 10^3$  J,  $q = 2.02 \times 10^3$  J,  $\Delta U = 854$  J y  $\Delta H = 1.42 \times 10^3$  J

**P2.22** a. 667 K,  $w = 9.30 \times 10^3$  J

b.  $3.80 \times 10^3$  K,  $67.3 \times 10^3$  J

**P2.23** 299 K

**P2.24**  $-8.99 \times 10^3$  J

**P2.25** a. 188 K

b. 217 K

**P2.26** c.  $1.27 \times 10^3$  kg,  $2.54 \times 10^3$  kg

**P2.27**  $q = 0$ ;  $\Delta U = w = -2.43 \times 10^3$  J;  $\Delta H = -4.05 \times 10^3$  J

**P2.28** 475 K

**P2.29**  $q = 0$ ;  $\Delta U = w = -1.43 \times 10^3$  J;  $\Delta H = -2.39 \times 10^3$  J

**P2.30** a.  $-5.54 \times 10^3$  J

b.  $-5.52 \times 10^3$  J;  $-0.4\%$

## Capítulo 3

**P3.5** 77.8 bar

**P3.9**  $\Delta H = q = 6.67 \times 10^4$  J;  $\Delta U = 5.61 \times 10^4$  J;  $w = -1.06 \times 10^4$  J

**P3.15** 306 K

**P3.16** 303 K

**P3.17** 345 K

**P3.18**  $q = \Delta H = 4.35 \times 10^4$  J;  $w = -3.74 \times 10^3$  J;  $\Delta U = 3.98 \times 10^4$  J

**P3.19**  $3.06 \times 10^3$  J, 0

## Capítulo 4

**P4.1** a.  $-1816$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $-1814$  kJ mol<sup>-1</sup>

b.  $-116.2$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $-113.7$  kJ mol<sup>-1</sup>

c.  $62.6$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $52.7$  kJ mol<sup>-1</sup>

d.  $-111.6$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $-111.6$  kJ mol<sup>-1</sup>

e.  $205.9$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $200.9$  kJ mol<sup>-1</sup>

f.  $-172.8$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $-167.8$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P4.2**  $\Delta H_{combustión}^{\circ} = -3268$  kJ mol<sup>-1</sup>;  
 $\Delta U_{reacción}^{\circ} = -3264$  kJ mol<sup>-1</sup>; 0.0122

**P4.3**  $49.6$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P4.4**  $10.41$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $-1.54\%$

**P4.5**  $-59.8$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P4.6**  $-266.3$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $-824.2$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P4.7**  $91.6$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P4.8**  $-1810$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P4.9**  $-20.6$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $-178.2$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P4.10**  $415.8$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $1.2\%$

**P4.11**  $-134$  kJ mol<sup>-1</sup>,  $\approx 0\%$

**P4.12**  $-180.0$  kJ mol<sup>-1</sup>

- P4.13**  $-91.96 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P4.14**  $132.86 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P4.15**  $-812.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P4.16** a.  $-73.0 \text{ kJ mol}^{-1}$   
b.  $-804 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P4.17** a.  $428.22 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $425.74 \text{ kJ mol}^{-1}$   
b.  $926.98 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $922.02 \text{ kJ mol}^{-1}$   
c.  $498.76 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $498.28 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P4.18** Si-F  $596 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $593 \text{ kJ mol}^{-1}$   
Si-Cl  $398 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $396 \text{ kJ mol}^{-1}$   
C-F  $489 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $487 \text{ kJ mol}^{-1}$   
N-F  $279 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $276 \text{ kJ mol}^{-1}$   
O-F  $215 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $213 \text{ kJ mol}^{-1}$   
H-F  $568 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $565 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P4.19** a.  $416 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $413 \text{ kJ mol}^{-1}$   
b.  $329 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $329 \text{ kJ mol}^{-1}$   
c.  $589 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $588 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P4.20**  $\Delta U_f = -757 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta H_f^\circ = -756 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P4.21**  $5.16 \times 10^3 \text{ J }^\circ\text{C}^{-1}$
- P4.22**  $-2.86 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ , 16%

## Capítulo 5

- P5.2** a.  $V_c = 29.6 \text{ L}$ ,  $V_d = 10.4 \text{ L}$   
b.  $w_{ab} = -7.62 \times 10^3 \text{ J}$   
 $w_{bc} = -5.61 \times 10^3 \text{ J}$   
 $w_{cd} = 3.68 \times 10^3 \text{ J}$   
 $w_{da} = 5.61 \times 10^3 \text{ J}$   
 $w_{total} = -3.94 \times 10^3 \text{ J}$   
c. 0.515; 1.94 kJ
- P5.3**  $a \rightarrow b$ :  $\Delta U = \Delta H = 0$ ;  $q = -w = 7.62 \times 10^3 \text{ J}$   
 $b \rightarrow c$ :  $\Delta U = w = -5.61 \times 10^3 \text{ J}$ ;  $q = 0$   
 $\Delta H = -9.35 \times 10^3 \text{ J}$   
 $c \rightarrow d$ :  $\Delta U = \Delta H = 0$ ;  $q = -w = 3.68 \times 10^3 \text{ J}$   
 $d \rightarrow a$ :  $\Delta U = w = 5.61 \times 10^3 \text{ J}$ ;  $q = 0$   
 $\Delta H = 9.35 \times 10^3 \text{ J}$   
 $q_{total} = 3.94 \times 10^3 \text{ J} = -w_{total}$   
 $\Delta U_{total} = \Delta H_{total} = 0$
- P5.4**  $a \rightarrow b$ :  $\Delta S = -\Delta S_{medio} = 8.73 \text{ J K}^{-1}$   
 $\Delta S_{total} = 0$   
 $b \rightarrow c$ :  $\Delta S = -\Delta S_{medio} = 0$ ;  $\Delta S_{total} = 0$   
 $c \rightarrow d$ :  $\Delta S = -\Delta S_{medio} = -8.70 \text{ J K}^{-1}$   
 $\Delta S_{total} = 0$
- $d \rightarrow a$ :  $\Delta S = -\Delta S_{medio} = 0$ .  $\Delta S_{total} = 0$  dentro del error de redondeo; para el ciclo,  $\Delta S = \Delta S_{medio} = \Delta S_{total} = 0$  dentro del error de redondeo
- P5.5** a.  $17.6 \text{ J K}^{-1}$   
b.  $10.6 \text{ J K}^{-1}$
- P5.6**  $16.8 \text{ J K}^{-1}$
- P5.7** a.  $w = -1.25 \times 10^3 \text{ J}$ ;  $\Delta U = 1.87 \times 10^3 \text{ J}$ ;  
 $q = \Delta H = 3.12 \times 10^3 \text{ J}$ ;  $\Delta S = 8.43 \text{ J K}^{-1}$   
b.  $w = 0$ ;  $\Delta U = q = 1.87 \times 10^3 \text{ J}$ ;  $\Delta H = 3.12 \times 10^3 \text{ J}$ ;  
 $\Delta S = 5.06 \text{ J K}^{-1}$   
c.  $\Delta U = \Delta H = 0$ ;  $w_{reversible} = -q = -1.73 \times 10^3 \text{ J}$ ;  
 $\Delta S = 5.76 \text{ J K}^{-1}$
- P5.8** a.  $\Delta S_{medio} = -6.93 \text{ J K}^{-1}$   
 $\Delta S_{total} = 1.50 \text{ J K}^{-1}$ ; espontánea  
b.  $\Delta S_{medio} = -4.16 \text{ J K}^{-1}$   
 $\Delta S_{total} = 0.90 \text{ J K}^{-1}$ ; espontánea  
c.  $\Delta S_{medio} = -5.76 \text{ J K}^{-1}$   
 $\Delta S_{total} = 0$ ; no espontánea
- P5.9** a.  $1.03 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
b.  $3.14 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$   
c.  $\Delta S_{transición} = 8.24 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  
 $\Delta S_{fusión} = 25.12 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- P5.10** a.  $23.49 \text{ J K}^{-1}$   
b.  $154.4 \text{ J K}^{-1}$
- P5.11** a.  $q = 0$ ;  $\Delta U = w = -935 \text{ J}$ ;  $\Delta H = -1.31 \times 10^3 \text{ J}$ ;  
 $\Delta S = 0$   
b.  $q = 0$ ;  $\Delta U = w = -748 \text{ J}$ ;  $\Delta H = -1.05 \times 10^3 \text{ J}$ ;  
 $\Delta S = 1.24 \text{ J K}^{-1}$   
c.  $w = 0$ ;  $\Delta U = \Delta H = 0$ ;  $\Delta S = 5.76 \text{ J K}^{-1}$
- P5.12** a.  $100.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$   
b.  $18.94 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$
- P5.13**  $\Delta H_m = 2.84 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $\Delta S_m = 8.90 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- P5.14**  $\Delta U = 18.5 \text{ J}$ ;  $w = -2.73 \times 10^3 \text{ J}$   
 $\Delta H = 32.1 \text{ J}$ ;  $q \approx 2.73 \times 10^3 \text{ J}$   
 $\Delta S = 9.10 \text{ J K}^{-1}$
- P5.15**  $21.88 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- P5.16** a.  $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio} = 0 + 0 = 0$ ; no espontánea  
b.  $\Delta S_{total} = \Delta S + \Delta S_{medio} = 1.24 \text{ J K}^{-1} + 0 = 1.24 \text{ J K}^{-1}$ ; espontánea
- P5.17** a.  $\Delta S_{medio} = 0$ ;  $\Delta S = 0$ ;  $\Delta S_{total} = 0$ ; no espontánea  
b.  $\Delta S = 27.7 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S_{medio} = 0$ ;  
 $\Delta S_{total} = 27.17 \text{ J K}^{-1}$ ; espontánea  
c.  $\Delta S = 27.7 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S_{medio} = -27.7 \text{ J K}^{-1}$ ;  
 $\Delta S_{total} = 0$ ; no espontánea

**P5.18**  $\Delta U = -4.36 \times 10^3 \text{ J}$ ;  $\Delta H = -7.27 \times 10^3 \text{ J}$ ;  
 $\Delta S = -30.7 \text{ J K}^{-1}$

**P5.19** a.  $q = 0$ ;  $\Delta U = w = -5.21 \times 10^3 \text{ J}$ ;  $\Delta H = -8.68 \times 10^3 \text{ J}$   
 $\Delta S = 0$ ;  $\Delta S_{\text{medio}} = 0$ ;  $\Delta S_{\text{total}} = 0$   
 b.  $w = 0$ ;  $\Delta U = q = 5.21 \times 10^3 \text{ J}$ ;  $\Delta H = 8.68 \times 10^3 \text{ J}$   
 $\Delta S = 14.5 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S_{\text{medio}} = -17.4 \text{ J K}^{-1}$ ;  
 $\Delta S_{\text{total}} = -2.90 \text{ J K}^{-1}$

c.  $\Delta H = \Delta U = 0$ ;  $w = -q = 6.48 \times 10^3 \text{ J}$   
 $\Delta S = -14.5 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S_{\text{medio}} = 21.6 \text{ J K}^{-1}$ ;  
 $\Delta S_{\text{total}} = 7.1 \text{ J K}^{-1}$

Para el ciclo:

$$w_{\text{total}} = 1.27 \times 10^{-3} \text{ J}; q_{\text{total}} = -1.27 \times 10^{-3} \text{ J}$$

$$\Delta U_{\text{total}} = 0; \Delta H_{\text{total}} = 0; \Delta S_{\text{total}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{medio}} = 0; \Delta S_{\text{total}} = 4.20 \text{ J K}^{-1}$$

**P5.20**  $30.7 \text{ J K}^{-1}$

**P5.21**  $9.0 \text{ J K}^{-1}$

**P5.22**  $18.2 \text{ J K}^{-1}$

**P5.23**  $0.564, 0.744$

**P5.24**  $\Delta S = -21.7 \text{ J K}^{-1}$ ;  $\Delta S_{\text{medio}} = 21.9 \text{ J K}^{-1}$ ;  
 $\Delta S_{\text{total}} = 0.2 \text{ J K}^{-1}$

**P5.25**  $3.24 \times 10^8 \text{ J}$

**P5.26**  $2.5$

**P5.27** a.  $0.627$

b.  $0.398$

c.  $110.7$

**P5.28**  $6.25 \text{ m}^2$

**P5.29**  $640 \text{ J s}^{-1}$

**P5.30**  $4.5 \times 10^2 \text{ g}$

**P5.31**  $30.69 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

**P6.10** a.  $0.379; 1.284$

b.  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = 56.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ;

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} (298.15 \text{ K}) = 35.0 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

**P6.11** a.  $1.40$ ;  $\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} = -2.80 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

b.  $-29.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

**P6.12** a.  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = -19.0 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} (600^{\circ} \text{ C}) = 765 \text{ J mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} (600^{\circ} \text{ C}) = -22.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

b.  $x_{\text{CO}_2} = 0.47$ ;  $x_{\text{CO}} = 0.53$

**P6.13** a.  $K_p (700 \text{ K}) = 3.85$ ;  $K_p (800 \text{ K}) = 1.56$

b.  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ} = -42.1 \text{ kJ mol}^{-1}$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} (700 \text{ K}) = -7.81 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{reacción}}^{\circ} (800 \text{ K}) = -2.91 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} (700 \text{ K}) = 60.1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ} (800 \text{ K}) = 52.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

c.  $-27.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

**P6.14** a.  $\frac{x_F}{x_G} = 2.025 \times 10^{-4}$

$$\frac{x_E}{x_G} = 4.581 \times 10^{-7}; \frac{x_D}{x_G} = 2.486 \times 10^{-5};$$

$$\frac{x_C}{x_G} = 4.109 \times 10^{-6}; \frac{x_B}{x_G} = 1.497 \times 10^{-6};$$

$$\frac{x_A}{x_G} = 9.803 \times 10^{-8}$$

c.  $F \quad 2.025 \times 10^{-2} \%$ ;  $E \quad 4.581 \times 10^{-5} \%$

$D \quad 2.486 \times 10^{-3} \%$ ;  $C \quad 4.109 \times 10^{-4} \%$

$B \quad 1.497 \times 10^{-4} \%$ ;  $A \quad 9.803 \times 10^{-6} \%$

**P6.15** b.  $3.78 \times 10^{-5} \text{ bar}$

c.  $6.20 \times 10^{-5} \text{ bar}$

**P6.17**  $-65.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

**P6.18**  $= -18.6 \times 10^3 \text{ J}$ ;  $62.5 \text{ J K}^{-1}$

**P6.19** a.  $-34.4 \text{ kJ}$

b.  $-47.3 \text{ kJ}$

c.  $-12.9 \text{ kJ}$

**P6.20**  $4$ ;  $-32.7 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

**P6.21**  $468 \text{ K}$ ;  $1.03 \times 10^4$

**P6.22**  $9.95 \times 10^5$

**P6.23**  $371$

**P6.24**  $4.68 \times 10^{-2}$

**P6.25**  $1456 \text{ K}$ ;  $9.12 \text{ Torr}$

**P6.26** a.  $1.11 \times 10^{-2}$

c.  $1.76$  moles de  $\text{N}_2(\text{g})$ ,  $5.28$  moles de  $\text{H}_2(\text{g})$  y  $0.48$  moles de  $\text{NH}_3(\text{g})$

## Capítulo 6

**P6.1**  $-40.96 \text{ kJ g}^{-1}$ ,  $-117.6 \text{ kJ g}^{-1}$

**P6.2**  $5.30 \times 10^3 \text{ J}$

**P6.3**  $-22.1 \times 10^3 - \text{J}$

**P6.4** a.  $-9.97 \times 10^3 \text{ J}$ ,  $-9.97 \times 10^3 \text{ J}$

b. igual que el apartado a

**P6.5**  $216$

**P6.6**  $52.8 \text{ J}$ ;  $11.4 \times 10^3 \text{ J}$ ;  $-218.5 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

**P6.7**  $-257.2 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ;  $-226.8 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

**P6.8**  $\Delta G_{\text{combustión}}^{\circ} = -818.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ;

$$\Delta A_{\text{combustión}}^{\circ} = -813.6 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$$

**P6.9** a.  $0.1408$

b.  $2.00 \times 10^{-18}$

c.  $101 \text{ kJ mol}^{-1}$

- P6.27** c.  $5.13 \times 10^{-35}$   
d.  $1.03 \times 10^{-34}$

- P6.28** c.  $8.68 \times 10^{-2}$ , 0.045  
d. 2.2%

- P6.29** a.  $3.31 \times 10^{-3}$   
b. 0.0139 bar

- P6.30** b. 0.55  
d. 0.72

## Capítulo 7

- P7.1** vdW: 169 bar; R-K: 174 bar

- P7.2**  $\rho_{\text{gas ideal}} = 395 \text{ g L}^{-1}$ ;  $\rho_{\text{vdW}} = 369 \text{ g L}^{-1}$

- P7.3** Gas ideal:  $9.62 \text{ mol L}^{-1}$ ; gas vdW:  $8.73 \text{ mol L}^{-1}$

- P7.4** 111 K, 426 K, 643 K

- P7.5**  $b = 0.0431 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$   
 $a = 2.303 \text{ dm}^6 \text{ bar mol}^{-2}$

- P7.6**  $a = 32.20 \text{ dm}^6 \text{ bar K}^{1/2} \text{ mol}^{-2}$   
 $b = 0.02985 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

- P7.7**  $0.105 \text{ L mol}^{-1}$

- P7.8** 51.2 K; 18.8 bar

- P7.10** 298 K, 297.6 K

- P7.11** Gas ideal:  $-10.34 \times 10^3 \text{ J}$ ; gas vdW:  $-10.41 \times 10^3 \text{ J}$ ;  
1.3%

- P7.14**  $b = 3.59 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$   
 $a = 3.73 \times 10^{-2} \text{ m}^6 \text{ Pa mol}^{-2}$

- P7.15** Gas ideal:  $0.2438 \text{ L}$ ; gas vdW:  $91.4 \times 10^{-3} \text{ L}$ ,  
R-K gas:  $81.2 \times 10^{-3} \text{ L}$

- P7.18**  $V_m = 3.34 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1}$ ;  $z = 0.602$

- P7.23**  $\gamma = 0.497, 0.368, 0.406, 0.670$  y  $1.65$  a 100, 200,  
300, 400 y 500 bar, respectivamente

- P7.24**  $a = 1.15 \text{ L}^2 \text{ bar mol}^{-2}$ ;  $b = 0.0630 \text{ L mol}^{-1}$ ;  
 $V_m = 22.72 \text{ L}$

- P7.25** Gas ideal:  $0.5211 \text{ L}$ ; gas vdW:  $0.1784 \text{ L}$

## Capítulo 8

- P8.1** a.  $110 \text{ J mol}^{-1}$   
b.  $594 \text{ J mol}^{-1}$

- P8.5**  $T_{b,\text{normal}} = 271.8 \text{ K}$ ;  $T_{b,\text{estándar}} = 269.6 \text{ K}$

- P8.6**  $354.4 \text{ K}$

- P8.7**  $6.17 \times 10^3 \text{ Pa}$

- P8.8**  $30.58 \text{ kJ mol}^{-1}$

- P8.9**  $22.88 \text{ kJ mol}^{-1}$

- P8.10**  $20.32 \text{ kJ mol}^{-1}$

- P8.11**  $25.28 \text{ kJ mol}^{-1}$

- P8.12**  $50.99 \text{ kJ mol}^{-1}$

- P8.13** a.  $\Delta H_m^{\text{vaporización}} = 32.1 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ;  
 $\Delta H_m^{\text{sublimación}} = 37.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

- b.  $5.3 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

- c.  $349.5 \text{ K}$ ;  $91.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

- d.  $T_{\text{tp}} = 264 \text{ K}$ ;  $P_{\text{tp}} = 2.84 \times 10^3 \text{ Pa}$

- P8.14** a. 720 bar

- b.  $2.2 \times 10^2 \text{ bar}$

- c.  $-1.5^\circ \text{C}$

- P8.15** a. 56.22 Torr

- b. 52.65 Torr

- P8.16** a. 4.66 bar

- b. 4.10 bar

- P8.17**  $8.2^\circ \text{C}$

- P8.18** 269 Pa

- P8.19** a. 335.9 K

- b.  $38.19 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 298 K;  $37.20 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  
 $335.9 \text{ K}$

- P8.21** a.  $\Delta H_{\text{sublimación}} = 16.92 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ ;  
 $\Delta H_{\text{vaporización}} = 14.43 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

- b.  $2.49 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

- c.  $T_{\text{tp}} = 73.62 \text{ K}$ ;  $P_{\text{tp}} = 5.36 \times 10^{-3} \text{ Torr}$

- P8.22**  $38.4 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ;  $16.4 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

- P8.23** 0.061%

- P8.24**  $467.7 \text{ K}$ ;  $2.513 \times 10^5 \text{ Pa}$

- P8.25**  $7.806 \times 10^4 \text{ Pa}$

- P8.26**  $\Delta H_{\text{sublimación}} = 231.7 \text{ kJ mol}^{-1}$

- $\Delta H_{\text{vaporización}} = 206.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

- $\Delta H_{\text{fusión}} = 25.2 \text{ kJ mol}^{-1}$

- $1398 \text{ K}$ ; 128 Torr

- P8.27**  $\Delta H_{\text{sublimación}}^\circ = 32.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

- $\Delta H_{\text{vaporización}}^\circ = 26.9 \text{ kJ mol}^{-1}$

- $\Delta H_{\text{fusión}}^\circ = 5.6 \text{ kJ mol}^{-1}$

- $240.3 \text{ K}$ ; 402 Torr

- P8.28**  $142 \text{ K}$ ; 2984 Torr

- $\Delta H_{\text{sublimación}} = 10.07 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

- $\Delta H_{\text{vaporización}} = 9.38 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

- $\Delta H_{\text{fusión}} = 0.69 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

- P8.29**  $-0.72 \text{ K}$  a 100 bar y  $-3.62 \text{ K}$  a 500 bar

- P8.30** 1.95 atm

- P8.31**  $8.5 \text{ kJ mol}^{-1}$

- P8.32**  $9.60 \times 10^5 \text{ Pa}$

- P8.33** 1.068  
**P8.34**  $6.66 \times 10^4$  Pa

## Capítulo 9

- P9.1** 121 Torr  
**P9.2** 0.116 bar  
**P9.3** 0.272  
**P9.4**  $P_a^* = 0.623$  bar;  $P_B^* = 1.414$  bar  
**P9.5** a.  $P_A = 63.0$  Torr;  $P_B = 25.4$  Torr  
 b.  $P_A = 74.9$  Torr;  $P_B = 18.2$  Torr  
**P9.6**  $x_{bromo} = 0.67$ ;  $y_{bromo} = 0.44$   
**P9.7** a. 2651 Pa  
 b. 0.525  
 c.  $Z_{cloro} = 0.614$   
**P9.8** 0.301  
**P9.9** a. 25.0 Torr, 0.50  
 b.  $Z_{EB} = (1 - Z_{EC}) = 0.387$   
**P9.10** a. 0.560  
 b. 0.884  
**P9.11** 0.337  
**P9.13** a. para etanol:  $a_1 = 0.9504$ ;  $\gamma_1 = 1.055$   
 para isooctano:  $a_2 = 1.411$ ;  $\gamma_2 = 14.20$   
 b. 121.8 Torr  
**P9.16** 413 Torr  
**P9.17** 61.9 Torr  
**P9.18**  $-4.2$  cm<sup>3</sup>  
**P9.19**  $33.5$  g mol<sup>-1</sup>  
**P9.20**  $1.86$  K kg mol<sup>-1</sup>  
**P9.21**  $M = 37.6$  g mol<sup>-1</sup>;  $\Delta T_f = -1.26$  K;  
 $\frac{P_{benceno}}{P_{benceno}^*} = 0.981$   
 $\pi = 5.37 \times 10^5$  Pa  
**P9.22** 2.37 m;  $2.32 \times 10^4$  Pa  
**P9.23**  $1400$  kg mol<sup>-1</sup>  
**P9.25**  $57.8$  cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>  
**P9.26** 0.327 mol  
**P9.27**  $-0.034$  L  
**P9.28**  $a_A = 0.569$ ;  $\gamma_A = 2.00$ ;  $a_B = 0.986$ ;  $\gamma_B = 1.38$   
**P9.29**  $a_{CS_2}^R = 0.8723$ ;  $\gamma_{CS_2}^R = 1.208$ ;  
 $a_{CS_2}^H = 0.2223$ ;  $\gamma_{CS_2}^H = 0.3079$   
**P9.30**  $7.14 \times 10^{-3}$  g;  $2.67 \times 10^{-3}$  g

## Capítulo 10

- P10.1**  $\Delta H_{reacción}^\circ = -65.4$  kJ mol<sup>-1</sup>;  
 $\Delta G_{reacción}^\circ = -55.7$  kJ mol<sup>-1</sup>  
**P10.2**  $\Delta H_{reacción}^\circ = 17$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $\Delta G_{reacción}^\circ = -16.5$  kJ mol<sup>-1</sup>  
**P10.3**  $-32.9$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>  
**P10.4**  $1.1$  J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>  
**P10.5**  $\Delta G_{solvación}^\circ = -379$  kJ mol<sup>-1</sup>  
**P10.6** a.  $5.0 \times 10^{-4}$  mol kg<sup>-1</sup>  
 b.  $7.9 \times 10^{-4}$  mol kg<sup>-1</sup>  
 c.  $5.0 \times 10^{-4}$  mol kg<sup>-1</sup>  
**P10.10**  $0.0285$  mol kg<sup>-1</sup>  
**P10.11** 0.0111  
**P10.12**  $0.238$  mol kg<sup>-1</sup>; 0.0393  
**P10.13** 43.0 nm  
**P10.14** 304 nm  
**P10.15** 0.736  
**P10.16** a. 0.92  
 b. 0.77  
 c. 0.52  
**P10.17**  $I = 0.1500$  mol kg<sup>-1</sup>  
 $\gamma_{\pm} = 0.2559$   
 $a_{\pm} = 0.0146$   
**P10.18**  $I = 0.0750$  mol kg<sup>-1</sup>  
 $\gamma_{\pm} = 0.523$   
 $a_{\pm} = 0.0209$   
**P10.19**  $I = 0.325$  mol kg<sup>-1</sup>  
 $\gamma_{\pm} = 0.069$   
 $a_{\pm} = 0.0068$   
**P10.20** a.  $1.07 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup>  
 b.  $1.21 \times 10^{-5}$  mol kg<sup>-1</sup>  
**P10.21** a. 49%  
 b. 40%  
**P10.22** a. 13.6%  
 b. 14.8%  
**P10.23** a. 6.89%  
 b. 8.08%  
**P10.24** a. 0.0770  
 b. 0.0422  
 c. 0.0840  
**P10.25** a.  $0.0794$  mol kg<sup>-1</sup>  
 b.  $0.0500$  mol kg<sup>-1</sup>  
 c.  $0.0500$  mol kg<sup>-1</sup>  
 d.  $0.1140$  mol kg<sup>-1</sup>

- P10.26** a.  $0.150 \text{ mol kg}^{-1}$   
 b.  $0.0500 \text{ mol kg}^{-1}$   
 c.  $0.200 \text{ mol kg}^{-1}$   
 d.  $0.300 \text{ mol kg}^{-1}$
- P10.27** Con la ley límite  $0.100m$  1.37%;  $1.00m$  0.453%; sin interacciones iónicas  $0.100m$  1.31%;  $1.00m$  0.418%
- P10.28** a. 2.91%  
 b. 2.02%  
 c. 17.7%

## Capítulo 11

- P11.1**  $210.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $1.21 \times 10^{-37}$
- P11.2**  $713.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $9.06 \times 10^{124}$
- P11.3**  $8.28 \times 10^{-84}$ ;  $-1.22869 \text{ V}$
- P11.4**  $-103.8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P11.5**  $-131.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P11.6** a.  $1.30 \times 10^8$   
 b.  $6.67 \times 10^{-56}$
- P11.7** a.  $1.52 \times 10^{-82}$   
 b.  $3.34 \times 10^{13}$
- P11.8**  $1.178 \text{ V}$ ;  $1.49 \times 10^{-36}$ ;  $204.5 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P11.9**  $-0.698 \text{ V}$ ;  $1.63 \times 10^{-23}$
- P11.10**  $-0.7910 \text{ V}$ ;  $7.23 \times 10^{-22}$
- P11.11**  $-2.340 \text{ V}$ ;  $1.38 \times 10^{-78}$
- P11.12**  $4.16 \times 10^{-4}$
- P11.13**  $2.65 \times 10^6$ ;  $-36.7 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P11.14**  $-0.913 \text{ V}$
- P11.15** c.  $-1108 \text{ kJ}$
- P11.16**  $4.90 \times 10^{-13}$
- P11.17**  $\Delta G_R^\circ = -212.3 \text{ kJ mol}^{-1}$   
 $\Delta S_R^\circ = -12.5 \text{ JK}^{-1}$   
 $\Delta H_R^\circ = -216.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P11.18**  $2.38 \text{ V}$ ;  $1.81 \times 10^{-4} \text{ VK}^{-1}$
- P11.19**  $1.094 \text{ V}$ ;  $1.097 \text{ V}$ ;  $0.27\%$
- P11.20** a.  $1.0122 \text{ V}$   
 b.  $1.0050 \text{ V}$ ;  $0.72\%$  o  $\sim 0$  dentro del número de cifras significativas
- P11.22**  $0.769$
- P11.23** a.  $1.110 \text{ V}$   
 b.  $0.626$   
 c.  $1.106 \text{ V}$

- P11.24** a.  $9.94$   
 b.  $0.101$
- P11.26**  $-131.1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P11.28**  $\Delta G = -369.99 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = 10.8 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  
 $\Delta H = -367.0 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P11.29**  $\Delta G = -33.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ ;  $\Delta S = -29.9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ;  
 $\Delta H = -43.1 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P11.30**  $1.75 \times 10^{-12}$

## Capítulo 12

- P12.1** a.  $4/52$   
 b.  $1/52$   
 c.  $12/52$  y  $3/52$ , respectivamente
- P12.2** a.  $0.002$   
 b.  $1.52 \times 10^{-6}$
- P12.3** a.  $1/6$   
 b.  $1/18$   
 c.  $21/36$
- P12.4** a.  $8/49$   
 b.  $6/49$   
 c.  $23/49$
- P12.5** a.  $720$   
 b.  $360$   
 c.  $1$   
 d.  $3.73 \times 10^{16}$
- P12.6**  $120$
- P12.7** a.  $1$   
 b.  $15$   
 c.  $1$   
 d.  $1.03 \times 10^{10}$
- P12.8** a.  $4.57 \times 10^5$   
 b.  $1.76 \times 10^4$   
 c.  $3.59 \times 10^5$
- P12.9** a.  $9.54 \times 10^{-7}$   
 b.  $9.54 \times 10^{-7}$   
 c.  $1.27 \times 10^{-6}$  y  $3.77 \times 10^{-7}$
- P12.10**  $0.004$
- P12.11** a.  $4.52 \times 10^{-8}$   
 b.  $1.04 \times 10^{-6}$   
 c.  $8.66 \times 10^{-9}$
- P12.12** a. bosones:  $220$ ; fermiones:  $45$   
 b. bosones:  $1.72 \times 10^5$ ; fermiones:  $1.62 \times 10^5$

- P12.13** a.  $7.41 \times 10^{11}$   
 b.  $2.97 \times 10^{10}$   
 c.  $2.04 \times 10^6$

- P12.14** a.  $9.77 \times 10^{-4}$   
 b. 0.044  
 c. 0.246  
 d. 0.044

- P12.15** a.  $1.69 \times 10^{-5}$   
 b.  $3.05 \times 10^{-3}$   
 c. 0.137  
 d. 0.195

- P12.16** a.  $9.57 \times 10^{-7}$   
 b. 0.176  
 c. 0.015

- P12.17** a.  $(n)(n-1)$   
 b.  $\frac{(n)(n-1)(n-2)(n/2+1)}{(n/2)!}$

**P12.18** \$1.91

**P12.20** c.  $182 \text{ J mol}^{-1}$

**P12.21** c. caso 1: 0.245; caso 2: 0.618

- P12.22** a.  $2/a$   
 b.  $a/2$   
 c.  $a^2 \left( \frac{1}{3} - \frac{1}{2\pi^2} \right)$   
 d.  $a^2 \left( \frac{1}{12} - \frac{1}{2\pi^2} \right)$

- P12.23** a.  $\sqrt{m/2\pi kT}$   
 b. 0  
 c.  $kT/m$   
 d.  $kT/m$

- P12.24** a. 0  
 b.  $1/3$

## Capítulo 13

- P13.1** b.  $\exp(693)$   
 c.  $\exp(673)$

**P13.3** 0.25

- P13.4** a.  $2.60 \times 10^6$   
 b. 5148

**P13.7**  $P_{N_2} = 0.230 \text{ atm}$ ;  $P_{O_2} = 0.052 \text{ atm}$

- P13.8** a. 248 K  
 b. 178 K

- P13.9** a. 254 K  
 b. 179 K

- P13.10** a.  $6.07 \times 10^{-20} \text{ J}$   
 b. Serie C

**P13.12** 0.333

**P13.13** 4150 K

**P13.14** 0.999998

**P13.15**  $a_- = 0.333334$   
 $a_0 = 0.333333$   
 $a_+ = 0.333333$

**P13.16** 432 K

**P13.17** 1090 K

**P13.18** A 300 K,  $p = 0.074$ ;  $F_2$  equivalente a 524 K  
 A 1000 K,  $p = 0.249$ ;  $F_2$  equivalente a 1742 K

**P13.19**  $5.85 \times 10^4 \text{ K}$

**P13.20** A 100 K,  $p = 0.149$   
 A 500 K,  $p = 0.414$   
 A 200 K,  $p = 0.479$

## Capítulo 14

**P14.1**  $q_T(H_2) = 2.74 \times 10^{26}$ ;  $q_T(N_2) = 1.42 \times 10^{28}$

**P14.2**  $q_T(Ar) = 2.44 \times 10^{29}$ ,  $T = 590 \text{ K}$

**P14.3** 0.086 K

**P14.4**  $3.91 \times 10^{17}$

**P14.5**  $2.00 \times 10^5$

- P14.6** a. 1  
 b. 2  
 c. 2  
 d. 12  
 e. 4

**P14.7** Rotacional: HD; traslacional:  $D_2$

**P14.8**  $H_2$ : 1.00; HD: 1.22

- P14.9** a. no  
 b. no  
 c. sí  
 d. sí

**P14.10**  $q_R = 5832$

**P14.11**  $q_R = 3.78 \times 10^4$

- P14.12** a. 616 K  
 b.  $J = 5$   
 c. 615 K



**P14.13**  $q_R = 21.8$ ; mediante suma,  $q_R = 22.0$

**P14.14** a.

$J$	$p_J$	$J$	$p_J$
0	0.041	5	0.132
1	0.113	6	0.095
2	0.160	7	0.062
3	0.175	8	0.037
4	0.167	9	0.019

b.

$J$	$p_J$	$J$	$p_J$
0	0.043	5	0.131
1	0.117	6	0.093
2	0.165	7	0.059
3	0.179	8	0.034
4	0.163	9	0.018

**P14.15**  $\Theta_R = 7.58$  K

**P14.16** A 300 K,  $q = 1$ ,  $p_0 = 1$

A 3000 K,  $q = 1.32$ ,  $p_0 = 0.762$

**P14.17** IF a 300 K:  $q = 1.06$ ,  $p_0 = 0.943$ ,  $p_1 = 0.051$ ,  
 $p_2 = 0.003$

IF a 3000 K:  $q = 3.94$ ,  $p_0 = 0.254$ ,  $p_1 = 0.189$ ,  
 $p_2 = 0.141$

IBr a 300 K:  $q = 1.38$ ,  $p_0 = 0.725$ ,  $p_1 = 0.199$ ,  
 $p_2 = 0.054$

IBr a 3000 K:  $q = 8.26$ ,  $p_0 = 0.121$ ,  $p_1 = 0.106$ ,  
 $p_2 = 0.094$

**P14.18**  $q_V = 1.67$

**P14.19**  $q_V = 1.09$

**P14.20**  $q_V = 1.70$

**P14.22**  $451$  cm<sup>-1</sup>

**P14.24** a.  $q = L/\Lambda$

b.  $q = V/\Lambda^3$

**P14.25**  $q_E = 10.2$

**P14.26** a.  $q_E = 4.77$

b. 2138 K

**P14.27** a.  $q_E = 3.12$

b. 251 K

**P14.28**  $q = 1.71 \times 10^{34}$

**P14.29**  $q = 1.30 \times 10^{29}$

**P14.30**  $q_R = 265$

## Capítulo 15

**P15.1** Conjunto B

**P15.2**  $nRT$

**P15.3**  $U = 1/2 NkT$ ;  $C_V = 1/2 Nk$

**P15.4**

Molécula	$\theta_R$ (K)	Alta-T para $R$ ?	$\theta_V$ (K)	Alta-T para $V$ ?
H <sup>35</sup> Cl	15.3	no	4153	no
<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O	2.78	sí	3123	no
<sup>39</sup> KI	0.088	sí	288	no
CsI	0.035	sí	173	no

**P15.5**  $1.71$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P15.6**  $U = \frac{Nm_1\epsilon_1 e^{-\epsilon_1/kT}}{m_0 \left( 1 + \left( \frac{m_1}{m_0} \right) e^{-\epsilon_1/kT} \right)}$

**P15.7**  $3.72$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P15.8**  $6.19$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P15.10** Valores de  $C_V$ :

	298 K	500 K	1000 K
2041 cm <sup>-1</sup>	0.042	0.811	4.24
712 cm <sup>-1</sup>	3.37	5.93	7.62
3369 cm <sup>-1</sup>	0.000	0.048	1.56
Total	6.78	12.7	21.0

**P15.11**  $C_V = n(1.86$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

**P15.12** c.  $352$  m s<sup>-1</sup>

**P15.15** S(Ar) a 200 K =  $123$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

S(Ar) a 300 K =  $128$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

S(Ar) a 500 K =  $135$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

**P15.16**  $1.28 \times 10^{-10}$  m

**P15.17**  $219$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

**P15.18**  $256$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

**P15.19**  $260$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

**P15.20**  $186$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

**P15.22**  $11.2$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>

**P15.23** a.  $R \ln 2$

b.  $R \ln 4$

c.  $R \ln 2$

d. 0

**P15.27** Ne:  $-40.0$  kJ mol<sup>-1</sup>; Kr:  $-40.3$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P15.29**  $-57.2$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P15.30**  $G_{R,m}^\circ = -15.4$  kJ mol<sup>-1</sup>;  $G_{V,m}^\circ = -0.30$  kJ mol<sup>-1</sup>

**P15.31**  $2.25 \times 10^{-9}$

**P15.33** a.  $143.4$  mJ mol<sup>-1</sup>

b. 28.0

## Capítulo 16

**P16.2** a.  $\nu_{mp} = 495 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{med} = 559 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{ms} = 607 \text{ m s}^{-1}$

b.  $\nu_{mp} = 243 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{med} = 274 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{ms} = 298 \text{ m s}^{-1}$

c.  $\nu_{mp} = 555 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{med} = 626 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{ms} = 680 \text{ m s}^{-1}$

d.  $\nu_{mp} = 406 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{med} = 458 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{ms} = 497 \text{ m s}^{-1}$

e.  $\nu_{mp} = 82.9 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{med} = 93.6 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{ms} = 102 \text{ m s}^{-1}$

**P16.3** 300 K:  $\nu_{mp} = 395 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{med} = 446 \text{ m s}^{-1}$ ,

$\nu_{ms} = 484 \text{ m s}^{-1}$

500 K:  $\nu_{mp} = 510 \text{ m s}^{-1}$ ,  $\nu_{med} = 575 \text{ m s}^{-1}$ ,

$\nu_{ms} = 624 \text{ m s}^{-1}$

$\nu_{H_2} = (3.98)\nu_{O_2}$

**P16.4**  $\nu_{med, CCl_4} = 203 \text{ m s}^{-1}$

$\nu_{med, O_2} = 444 \text{ m s}^{-1}$

$KE_{med} = 6.17 \times 10^{-21} \text{ J}$  (para ambos)

**P16.5** a.  $5.66 \times 10^{-4} \text{ s}$

b.  $2.11 \times 10^{-3} \text{ s}$

c. 0.534

**P16.6** a.  $\frac{\nu_{med}}{\nu_{mp}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}$ ,  $\frac{\nu_{rms}}{\nu_{mp}} = \sqrt{\frac{3}{2}}$

**P16.7** 81.5 K (en ambos casos)

**P16.8** 0.843 y 0.157, respectivamente

**P16.9** a. Ne:  $829 \text{ m s}^{-1}$ , Kr:  $407 \text{ m s}^{-1}$ , Ar:  $589 \text{ m s}^{-1}$

b. 2100 K

**P16.10** 0.392

**P16.11** a.  $2.10 \times 10^5 \text{ K}$

b.  $3.00 \times 10^4 \text{ K}$

**P16.12** A 298 K: 0.132

A 500 K: 0.071

**P16.19**  $1.70 \times 10^{24} \text{ colisiones s}^{-1}$

**P16.20** a. 4.97 s

b.  $6.03 \times 10^{-4} \text{ kg}$

**P16.21** a.  $2.73 \times 10^{23} \text{ colisiones s}^{-1}$

b.  $3.60 \times 10^{14} \text{ colisiones s}^{-1}$

**P16.22**  $A = 1.07 \times 10^{-5} \text{ m}^2$

**P16.23** a.  $7.11 \times 10^9 \text{ colisiones s}^{-1}$

b. 0.382 atm

c.  $1.29 \times 10^{-7} \text{ m}$

**P16.24** a.  $8.44 \times 10^{34} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

b. 227 K

**P16.25** a.  $z_{11} = 9.35 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ ,  $\lambda = 0.051 \text{ m}$

b.  $z_{11} = 9.35 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ,  $\lambda = 5.08 \times 10^5 \text{ m}$

**P16.26** a.  $1.60 \times 10^{-7} \text{ m}$

b.  $1.60 \times 10^{-5} \text{ m}$

c.  $1.60 \times 10^{-2} \text{ m}$

**P16.27** Ne:  $2.01 \times 10^{-7} \text{ m}$ , Kr:  $9.26 \times 10^{-8} \text{ m}$ ,  $\text{CH}_4$ :

$1.05 \times 10^{-7} \text{ m}$

**P16.28**  $4.58 \times 10^{-4} \text{ torr}$

**P16.30** a.  $9.60 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$

b.  $1.80 \times 10^{31} \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$

c.  $4.39 \times 10^{-6} \text{ m}$

## Capítulo 17

**P17.1**  $0.318 \text{ nm}^2$

**P17.2** a.  $0.368 \text{ nm}^2$

b.  $0.265 \text{ nm}^2$

**P17.3** a. 319 s

b.  $6.13 \times 10^{-10} \text{ s}$

**P17.4** a.  $1.60 \times 10^{-3} \text{ s}$

c.  $2.40 \times 10^{-3} \text{ s}$

**P17.5** b.  $2.58 \times 10^{-5} \text{ m}$

**P17.6** a.  $-9.60 \text{ J s}^{-1}$

b.  $-33.6 \text{ J s}^{-1}$

c.  $-22.8 \text{ J s}^{-1}$

**P17.7**  $-1.80 \times 10^{-4} \text{ W cm}^{-2}$

**P17.8** a.  $0.00516 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

b.  $0.00249 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

c.  $0.0050 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

**P17.9**  $1.50 \times 10^{-19} \text{ m}^2$

**P17.10** c.  $1.50 \times 10^{-19} \text{ m}^2$

**P17.11** a. 1.14

b. 0.659

**P17.12** 1.33

**P17.13** a.  $6.23 \times 10^{-19} \text{ m}^2$

b.  $0.00389 \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$

**P17.14** a.  $2.05 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

b.  $1.88 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$

**P17.15** a.  $37.3 \text{ m s}^{-1}$

b.  $0.893 \text{ m s}^{-1}$

**P17.16**  $D_2$ : 118  $\mu\text{P}$ , Hd: 103  $\mu\text{P}$

**P17.17** 1.89 cP

- P17.18** 21.9 s
- P17.19** b.  $1.34 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- P17.20** b.  $6.95 \times 10^{-3} \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
c.  $1.47 \times 10^{-2} \text{ J K}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- P17.21**  $E = 10.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A = 8.26 \times 10^{-3}$
- P17.22** a. 1.89 nm  
b.  $16.8 \text{ kg mol}^{-1}$
- P17.23** a. Catalasa:  $238 \text{ kg mol}^{-1}$ , alcohol deshidratado:  
 $74.2 \text{ kg mol}^{-1}$   
b.  $3.10 \times 10^4 \text{ s}$
- P17.24** a.  $1.70 \times 10^{-13} \text{ s}$   
b. 1.89 nm
- P17.25**  $3.75 \times 10^{20}$  electrones
- P17.26**  $0.0123 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
- P17.27** Electrolito fuerte;  $\Lambda_m^\circ = 0.0125 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
- P17.28**  $\Lambda_m^\circ = 0.00898 \text{ S m}^2 \text{ mol}^{-1}$
- P17.30** 10 pasos:  $4.39 \times 10^{-2}$ , 20 pasos:  $7.39 \times 10^{-2}$ ,  
100 pasos:  $6.66 \times 10^{-2}$
- P17.31**  $1.17 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- P17.32** a.  $4.48 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1} \text{ ohm}$   
b.  $4.34 \times 10^{-6} \text{ S m}^{-1}$
- P17.33** b.  $K = 1.00 \times 10^{-14}$

---

## Capítulo 18

- P18.2** b.  $2.79 \times 10^3 \text{ s}$   
c. 425 s
- P18.3** Primer orden,  $k = 3.79 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- P18.5** a. Primer orden con respecto a ClO  
Primer orden con respecto a BrO  
Segundo orden global  
Unidades  $k$ :  $\text{s}^{-1} \text{ M}^{-1}$   
b. Segundo orden con respecto a NO  
Primer orden con respecto a  $\text{O}_2$   
Tercer orden global  
Unidades  $k$ :  $\text{s}^{-1} \text{ M}^{-2}$   
c. Segundo orden con respecto a HI  
Primer orden con respecto a  $\text{O}_2$   
Orden  $-1/2$  con respecto a  $\text{H}^+$   
Orden 2.5 global  
Unidades  $k$ :  $\text{s}^{-1} \text{ M}^{-3/2}$
- P18.6** a. Segundo  
b. Tercero  
c. 1.5
- P18.7** Segundo orden con respecto a  $\text{NO}_2$ , primer orden con respecto a  $\text{H}_2$ ,  $k = 6.43 \times 10^{-5} \text{ kPa}^2 \text{ s}^{-1}$
- P18.9** Segundo orden;  $k = 0.317 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- P18.11** a.  $k = 2.08 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$   
b.  $t = 1.11 \times 10^3 \text{ s}$
- P18.12**  $1.43 \times 10^{24}$
- P18.13**  $1.50 \times 10^4$  días
- P18.14** a.  $k = 3.65 \times 10^{-4} \text{ días}^{-1}$   
b.  $1.90 \times 10^3$  días
- P18.18**  $2.55 \times 10^{-7} \text{ s}$
- P18.21** a.  $k = 0.0329 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
b. 120 s
- P18.22** a.  $1.08 \times 10^{-12} \text{ s}$
- P18.23**  $4.76 \times 10^{-10} \text{ yr}^{-1}$  y  $k_2 = 5.70 \times 10^{-11} \text{ yr}^{-1}$
- P18.24** a. velocidad =  $2.08 \times 10^{-15} \text{ M s}^{-1}$   
b. velocidad =  $1.56 \times 10^{-15} \text{ M s}^{-1}$   
c.  $[\text{Cl}] = 1.10 \times 10^{-18} \text{ M}$ ,  $[\text{O}_3] = 4.24 \times 10^{-11} \text{ M}$
- P18.28** a.  $E_a = 1.50 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $A = 1.02 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
b.  $k = 0.0234 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- P18.29** 269 s
- P18.30**  $A = 7.38 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ,  $k = 3.86 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
- P18.32**  $1845 \text{ s}^{-1}$  y  $1291 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- P18.33** a.  $E_a = 108 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A = 1.05 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$   
b.  $\Delta S^\ddagger = -60.8 \text{ J mol K}^{-1}$ ;  $\Delta H^\ddagger = 105.2 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P18.34** a.  $E_a = 219 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A = 7.20 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$   
b.  $\Delta S^\ddagger = -14.0 \text{ J mol K}^{-1}$ ;  $\Delta H^\ddagger = 212.4 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P18.35** a.  $E_a = 790 \text{ J mol}^{-1}$ ,  $A = 4.88 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
b.  $k = 3.17 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$   
c.  $\Delta S^\ddagger = -57.8 \text{ J mol K}^{-1}$ ;  $\Delta H^\ddagger = -2.87 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P18.36**  $\Delta S^\ddagger = 62.0 \text{ J mol K}^{-1}$ ;  $\Delta H^\ddagger = 270 \text{ kJ mol}^{-1}$
- P18.37**  $\Delta S^\ddagger = 7.33 \text{ J mol K}^{-1}$ ;  $\Delta H^\ddagger = 37 \text{ kJ mol}^{-1}$

---

## Capítulo 19

- P19.5** b.  $170 \text{ kJ mol}^{-1}$   
c.  $3.98 \times 10^7$
- P19.11**  $k_1 = 1.19 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $k_1/k_2 = 1.05 \times 10^3 \text{ M}^{-1}$
- P19.12**  $2.45 \times 10^{-3} \text{ M s}^{-1}$
- P19.13**  $\text{velocidad}_{\text{máx}} = 3.75 \times 10^{-2} \text{ M s}^{-1}$ ,  
 $K_m = 2.63 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $k_2 = 1.08 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$
- P19.14** a. 2.5 M  
b.  $2.71 \times 10^{-5} \text{ M}$

**P19.15** 0.0431 M

**P19.16**  $K_m = 6.49 \mu\text{M}$ ,  $\text{velocidad}_{\text{max}} = 4.74 \times 10^{-8} \mu\text{M s}^{-1}$ ,  
 $K_m^* = 24.9 \mu\text{M}$ ,  $K_i = 70.4 \mu\text{M}$

**P19.22**

$P$ (atm)	$\theta$
20	0.595
50	0.754
100	0.853
200	0.932
300	0.952

**P19.23**  $r = 0.674 \text{ mL}$ ,  $s = 4.99 \text{ torr}^{-1}$

**P19.24**  $V_m = 1.56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $K = 221 \text{ torr}^{-1}$

**P19.26** a. A 290 nm:  $7.29 \times 10^{16}$  fotones  $\text{cm}^{-2}$ ; a 320 nm:  
 $8.05 \times 10^{16}$  fotones  $\text{cm}^{-2}$   
 b. 34.5 s

**P19.28** 0.95

**P19.29**  $4.55 \times 10^{18}$  fotones,  $I = 2.41 \times 10^{-3} \text{ J s}^{-1}$

**P19.30**  $3.02 \times 10^{19}$  fotones  $\text{s}^{-1}$

**P19.31**  $k_{SC}^S/k_f = 7.33$ ,  $k_p = 3.88 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{ics}^T = 0.260 \text{ s}^{-1}$

**P19.32** a. 0.91

b.  $7.19 \times 10^{18}$  fotones  $\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$

c. 1.53 nW

**P19.33** b.  $A = 0.312$ ,  $B = 0.697$

c.  $-0.172 \text{ atm}$

# Índice

## A

Absortividad molar, 510  
Actividad iónica media, 229  
Ángulo de contacto, 184  
Ánodo, 245  
Aproximación(es)  
  de Stirling, 284  
  de preequilibrio, 487  
  de reequilibrio, 487  
  del estado estacionario, 460  
Ascenso y descenso capilar, 184  
Autodifusión, 426

## B

Baterías, 254  
Bosones, 281

## C

Calor, 16  
Calorimetría  
  bomba calorimétrica, 72  
  calorímetro a presión constante, 75  
  de barrido diferencial, 75  
Cantidades molares parciales, 210  
Capa límite, 428  
Capacidad calorífica, 19, 362  
  a presión constante, 51  
  a volumen constante, 44  
  electrónica, 364  
  rotacional, 363  
  traslacional, 362  
  vibracional, 363  
Catálisis, 491, 498  
Cátodo, 245  
Célula(s)  
  electroquímica, 241

  de combustible, 254  
  de combustible de membrana de intercambio de protones, 257  
Ciclo de Carnot, 82  
Cinética química, 441  
Cociente de reacción de las presiones, 129  
Coeficiente  
  de dilatación térmica volumétrica, 42  
  de difusión, 411  
  de Joule-Thomson, 56  
  de sedimentación, 427  
  de transporte, 408  
Componente(s)  
  disolvente, 194  
  soluto, 194  
Comprensibilidad isotérmica, 42  
Conducción  
  iónica, 430  
  térmica, 416  
Conductividad  
  eléctrica, 430  
  molar, 432  
Configuración, 280, 301  
  dominante, 303  
Conjunto(s), 321-322  
Constante(s)  
  de Boltzmann, 6, 316  
  de composición, 492  
  de equilibrio termodinámica, 130  
  de Faraday, 240  
  de la ley de Henry, 213  
  del gas ideal, 6  
  rotacional, 328  
Construcción de Maxwell, 154  
Conversión interna, 512  
Cristales líquidos, 186  
Cruzamiento intersistemas, 512  
Curva de coexistencia, 170

**D**

Degeneración, 309  
 Densidad de probabilidad, 288  
 Derivadas parciales, 40  
 Desalar, 235  
 Desigualdad de Clausius, 92  
 Diagrama(s)  
 de composición media-presión ( $P$ - $Z$ ), 198  
 de fases  $P$ - $T$ , 170  
 de fases  $P$ - $V$ , 176  
 de fases  $P$ - $V$ - $T$ , 176  
 de Jablonski, 510  
 indicador, 25  
 Diámetro de colisión, 399  
 Diatómicas, 328  
 Diferencial exacta, 40  
 Difusión, 408  
 Disminución del punto de congelación, 169, 204  
 Disolución  
 ideal, 194  
 diluida ideal, 213  
 Distribución  
 de Boltzmann, 305  
 de rapidez de Maxwell, 393  
 de velocidades de Maxwell-Boltzmann, 391  
 gaussiana, 294

**E**

Ecuación(es)  
 de Clapeyron, 178  
 de Davies, 234  
 de difusión, 413  
 de Einstein-Smoluchowski, 416  
 de estado, 6  
 de estado de Beattie-Bridgeman, 150  
 de estado de Redlich-Kwong, 150  
 de estado de van der Waals, 9, 150  
 de estado del virial, 151  
 de Eyring, 478  
 de Gibbs-Duhem, 203  
 de Gibbs-Helmholtz, 121  
 de Lineweaver-Burk, 495  
 de Nernst, 246  
 de Sackur-Tetrode, 369  
 de Stokes-Einstein, 426  
 de van't Hoff, 207  
 Efecto(s)  
 de relajación, 435  
 electroforético, 435

Efusión, 396  
 Electrodo de referencia, 243  
 Electrolitos, 223, 432  
 Elevación del punto de congelación, 169  
 Elevación del punto de ebullición, 169, 204  
 Energía  
 de activación, 464  
 de disociación, 377  
 de enlace, 69  
 de formación de Gibbs convencional, 225  
 de Gibbs, 115, 375  
 de Helmholtz, 114, 373  
 interna, 13, 355  
 media, 353  
 total, 353  
 Ensayos de Bernoulli, 283  
 Entalpía, 374  
 de enlace, 69  
 de formación, 66  
 de formación convencional, 225  
 de fusión, 75  
 de reacción, 65  
 Entropía, 79, 85, 366  
 de formación convencional, 225  
 residual, 371  
 Equilibrio, 3  
 Escala(s)  
 Celsius, 5  
 centígrada, 5  
 de temperatura, 4  
 de temperatura termodinámica o absoluta, 5, 108  
 kelvin, 5  
 macroscópica, 1  
 microscópica, 1  
 Espacio de velocidades, 392  
 Espacio muestral, 276  
 Estadística de Bose-Einstein, 281  
 Estadística de Fermi-Dirac, 282  
 Estado  
 de equilibrio, 313  
 transición, 475  
 Estado estándar, 65  
 de la ley de Raoult, 213  
 de la ley de Henry, 214  
 Etapa(s)  
 de iniciación, 503  
 de propagación, 503  
 de terminación, 503  
 Experimento(s)  
 binomial, 283  
 de Joule-Thomson, 55

Expresión(es)  
 de Arrhenius, 464  
 de la ley de velocidad integrada, 451  
 Extensión colisional, 513  
 Extensión de la reacción, 126

**F**

Factor de frecuencia o factor preexponencial de Arrhenius, 464  
 Fase(s), 167, 187  
 Fenómenos de transporte, 407  
 Fermiones, 282  
 Fisisorción, 500  
 Flujo, 407  
 de colisiones, 397  
 laminar, 420  
 turbulento, 420  
 Fluorescencia, 512  
 Fórmula de Boltzmann, 366  
 Fosforescencia, 512  
 Fotoquímica, 509  
 Fracción de cobertura, 500  
 Frecuencia de colisión de una partícula, 400  
 Fuerza  
 electromotriz, 244  
 iónica, 232  
 Fugacidad, 160  
 Función(es)  
 de camino, 23  
 de distribución de probabilidad, 286  
 de distribución de velocidades, 388  
 de estado, 22  
 de partición, 307  
 de partición canónica, 322  
 de partición electrónica, 346  
 de partición molecular, 324  
 de partición rotacional, 330  
 de partición traslacional, 326  
 de partición vibracional, 338

**G**

Grados de libertad energéticos, 325  
 Gráfica(s)  
 de Lineweaver-Burk, 495  
 de Stern-Volmer, 514

**I**

Índice configuracional, 305  
 Inhibidores competitivos, 497  
 Interacción de Coulomb, 230  
 Intermedios, 457

- Isoterma  
de adsorción, 500  
de Langmuir, 501
- L**
- Ley(es)  
cero de la termodinámica, 4  
de Dulong y Petit, 366  
de Henry, 213  
de Hess, 68  
de Kohlrausch, 433  
de los estados correspondientes, 157  
de migración independiente de los iones, 434  
de Poiseuille, 423  
de Raoult, 194  
del gas ideal, 6, 388  
límite de Debye-Hückel, 232  
primera de Fick, 411  
segunda de Fick, 413
- Límite, 2  
a temperatura elevada o alta  $T$ , 336
- Línea de reparto, 199
- Longitud  
de apantallamiento de Debye-Hückel, 232  
de onda de Broglie, 327  
de onda térmica, 327
- M**
- Máquina de movimiento perpetuo de primera y segunda especie, 83
- Mecanismo de Lindemann, 489
- Medio ambiente, 2
- Método(s)  
aislado, 446  
de Euler, 456  
de las velocidades iniciales, 447  
de perturbación-relajación, 449  
físicos, 448  
químicos, 448
- Michaelis-Menten  
cinética enzimática de, 493  
constante de, 495  
ley de velocidad de, 495  
mecanismo de, 494
- Microestado, 301
- Modelo de Langmuir, 500
- Molecularidad, 450
- Momentos de la distribución, 292
- Motor(es)  
de Otto, 102  
diesel, 103
- Movimiento browniano, 425
- N**
- Neutros, 240
- Número(s)  
de ocupación, 303  
de ondas, 316  
de simetría, 331  
de vuelco, 495  
estequiométrico, 486
- O**
- orto* hidrógeno, 334
- Ósmosis, 207
- P**
- Pantalla LCD, 187  
*para* hidrógeno, 334
- Pared(es)  
adiabáticas, 3  
diatérmicas, 4  
impermeables, 3  
movibles, 3  
permeables, 3  
rígidas, 3
- Paseo al azar, 415
- Permutaciones, 279
- Peso, 303
- Plano interno y plano externo de Helmholtz, 259
- Poliatómicas, 336
- Polimerización radical, 506
- Potencial  
de unión, 252  
electroquímico, 240  
químico, 122
- Presión  
interna, 46  
de vapor, 152, 170  
osmótica, 207
- Principio enumerador fundamental, 279
- Probabilidad  
básica, 275  
del evento, 278  
modelo de, 277
- Proceso(s)  
cuasi-estático, 24  
de Haber-Bosch, 136  
fotofísico, 511
- isotérmico, 14, 25  
irreversible, 25  
reversible, 24
- Propiedades coligativas, 204
- Puente salino, 241
- Punto triple, 169
- Q**
- Quimisorción, 501
- R**
- Radicales, 503
- Rapidez  
de la partícula, 392  
más probable, 394  
media, 395  
raíz cuadrática media, 395
- Reacción(es)  
compleja, 485  
coordinada de, 466  
de primer orden, 452  
de segundo orden, tipo I y II, 454  
endotérmica, 64  
etapas elementales de, 450  
exotérmica, 64  
intermedios de, 486  
mecanismos de, 450, 485  
orden de, 444  
paralela, 462  
ramificada, 508  
reversible, 466  
secuencial, 457  
simple, 485  
unimolecular, 489
- Reactante activado, 489
- Recorrido libre medio, 402
- Regla(s)  
cíclica, 41  
de la palanca, 200  
de Trouton, 179
- Relaciones de Maxwell, 118
- Rendimiento, 463  
cuántico, 517
- Representación de contorno, 473
- Representación recíproca, 493
- Resistividad, 431
- Rotaciones, 358
- S**
- Salar, 235
- Secado por congelación, 176
- Sección eficaz de absorción, 510

- Sedimentación, 427  
 Serie electroquímica, 253  
 Sistema de dos niveles, 354  
 Sistemas termodinámicos, 2  
 Sólido de Einstein, 365  
 Superficie de energía potencial, 473
- T**
- Técnica(s)  
 de flujo detenido, 449  
 de fotólisis de flash, 449
- Temperatura  
 de Boyle, 156  
 de ebullición estándar, 170  
 de ebullición normal, 170  
 de sublimación, 169  
 rotacional, 335  
 salto de, 470  
 vibracional, 341
- Tensión  
 fuerza de, 185  
 superficial, 182
- Teorema de equipartición, 344-345
- Teoría  
 cinética de gases, 385  
 del complejo activado o del estado de transición, 475  
 de Debye-Hückel, 230
- Termodinámica, 1  
 estadística, 1  
 primera ley de la, 13  
 segunda ley de la, 83  
 tercera ley de la, 96
- Termómetro, 4  
 de gas, 5
- Termoquímica, 63
- Trabajo, 14  
 de no expansión máximo, 116  
 función de, 268  
 tipos de, 16
- Transiciones radiativas, 512
- Transformación(es)  
 naturales, 79  
 no naturales, 79
- Transporte de masa, 409
- Traslaciones, 357
- V**
- Valor(es)  
 de referencia, 396  
 esperado, 291  
 medio, 291
- Variable(s)  
 continuas, 276  
 del sistema, 3  
 discretas, 276  
 extensiva, 6  
 intensiva, 6  
 macroscópicas, 1  
 naturales, 118
- Varianza, 294
- Velocidad  
 constante de, 444  
 cuadrática media, 388  
 de conversión, 443  
 de reacción, 443  
 efectiva, 399  
 etapa determinante de la, 459  
 inicial, 446  
 leyes de, 444
- Vibraciones, 359
- Vida media, 452
- Vidrio, 186
- Viscosidad, 420
- Viscosímetro de Ostwald, 424
- Volumen específico, 427
- Volumen molar parcial, 210





