

Apunte Fisicoquímica

con Problemas Resueltos

Gustavo González Castillo

Índice general

1. Cinética Química	3
1.1. Leyes Empíricas	3
1.1.1. Velocidad de Reacción	4
1.1.2. Leyes Fenomenológicas de Velocidades de Reacción	4
1.1.3. Reacciones complejas	5
1.1.4. Vida o Tiempo Medio de Reacción	8
1.1.5. Determinación experimental del orden de reacción	8
1.2. Mecanismos de Reacción	9
1.3. Velocidad y Temperatura	11
1.4. Aspectos Teóricos de Cinética Química	11
Problemas Resueltos	13
2. Gases	27
2.1. Gases Ideales	27
2.2. Gases Reales	27
2.2.1. Ecuación de Volmer	27
2.2.2. Ecuación de Van der Waals	27
2.2.3. Comprensibilidad (z)	27
Problemas Resueltos	28
3. Leyes de la Termodinámica	32
3.1. Fundamentos y Primera Ley	32
3.1.1. Propiedades termodinámicas	33
3.1.2. Primera Ley de la Termodinámica	35
3.2. Aplicaciones de la Primera Ley	35
3.2.1. Procesos a volumen y presión constantes	35
3.2.2. Relaciones entre Propiedades Termodinámicas	37
3.2.3. Termoquímica	37
3.3. La Segunda Ley de la Termodinámica	39
3.3.1. Ciclo de Carnot	39
3.3.2. Teorema de Clausius	40
3.3.3. Entropía	40
3.3.4. Funciones de Gibbs y de Helmholtz	41
3.3.5. Criterio de Espontaneidad. Equilibrio Termodinámico	41
3.3.6. Potenciales termodinámicos	41
3.3.7. Ecuaciones de Maxwell y Gibbs-Helmholtz	42
3.3.8. La Tercera Ley de la Termodinámica. Valores absolutos de la Entropía	43
Problemas Resueltos	44
4. Equilibrio Químico	63
4.1. Propiedades Molares Parciales	63
4.1.1. Sistemas abiertos o con reacción química	63
4.1.2. Teoremas Fundamentales	64
4.1.3. Propiedades Molares Parciales	64

4.1.4.	Potencial Químico (μ_i)	64
4.1.5.	Fugacidad	65
4.2.	Equilibrio Material	66
4.2.1.	Equilibrio Químico	66
4.2.2.	Ecuación de Van't Hoff	66
4.2.3.	Ecuación de Clapeyron	67
4.2.4.	Ecuación de Clausius-Clapeyron	67
4.2.5.	Regla de las fases de Gibbs	67
4.3.	Termodinámica de Soluciones	67
4.3.1.	Ley de Raoult	67
4.3.2.	Propiedades Coligativas	67
	Problemas Resueltos	68
5.	Elementos de Termodinámica Estadística	85
5.1.	Distribución de Maxwell-Boltzman	85
5.2.	Propiedades Termodinámicas	86
5.3.	Propiedades Termodinámicas: Gas Ideal Monoatómico	87
5.3.1.	Ecuación de Estado	88
5.3.2.	Energía	88
5.3.3.	Entropía	88
	Bibliografía	89

Capítulo 1

Cinética Química

1.1. Leyes Empíricas

Conceptos Preliminares

Molaridad (M)

Es una medida de la concentración de moles de soluto (componente minoritario de la solución) en volumen de solución.

$$M_A = [A] = \frac{n_A}{V} \left[\frac{\text{mol}}{\text{litro}} \right]$$

Fracción Molar (x)

Se define como los moles de componente en relación a los moles totales (N):

$$x_i = \frac{n_i}{N}, \text{ donde } \sum_{i=1}^l x_i = 1$$

Gases Ideales (G.I.)

Se fórmula la Ecuación de Estado, como

$$PV = nRT$$

Donde R es la *constante universal de los gases ideales*, cuyo valor es $0,082 \text{ [atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$.

Ley de Dalton de Presiones Parciales

“ Es la presión que ocuparía un gas i en el volumen V y temperatura T si estuviera solo ”.

$$P_t = \sum_{i=1}^l P_i = P_1 + P_2 + \dots + P_l$$

Mezclas de Gases Ideales

Para mezclas de gases, se tiene

$$P_t V = NRT$$

Se puede obtener

$$\frac{P_i}{P_t} = \frac{n_i}{N} \implies P_i = x_i P_t$$

1.1.1. Velocidad de Reacción

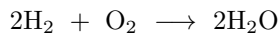


Se define *velocidad de reacción* (r) como:

$$r = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

Se utiliza $(-)$ para reactantes y $(+)$ para productos.

Ejemplo 1.1.1.1. Formación de Agua



Para este caso:

$$r = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

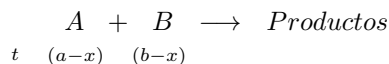
1.1.2. Leyes Fenomenológicas de Velocidades de Reacción

Para reacciones como (1.1.1), la velocidad de reacción es del tipo $r = f([A], [B], \dots)$, como por ejemplo

$$r = k[A]^m[B]^n$$

Donde m es el orden de reacción con respecto a A, n es el orden de reacción con respecto a B, $(m + n)$ es el orden total de reacción y k es la cte. de velocidad de reacción.

Ejercicio 1.1.2.1. Ley de 2^{do} orden



Igualando las Leyes de Velocidad, con $m = n = 1$

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

Se considera $[A] = a - x$ y $[B] = b - x$ como concentración de A y B, por lo que se obtiene $-d[A] = -d[B] = dx$. Entonces

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \iff \int_0^t k = \int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)}$$

La Ley de Velocidad Integrada es

$$kt = \frac{1}{(b-a)} \ln \left[\frac{a(b-x)}{b(a-x)} \right], \text{ con } a \neq b$$

$A \longrightarrow \text{Productos}$

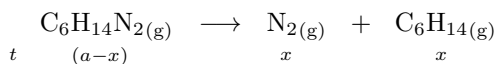
a) Primer Orden

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \Rightarrow kt = \ln \left[\frac{a}{a-x} \right] \quad (1.1.2)$$

b) Orden $n \geq 2$

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \Rightarrow kt = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] \quad (1.1.3)$$

Ejemplo 1.1.2.1. Descomposición del Azoisopropano (Az)



Inicialmente se tiene

$$P_0 = aRT \quad (\text{a})$$

Al ser el volumen constante las concentraciones son aditivas

$$M_t = M_{\text{Az}} + M_{\text{N}_2} + M_{\text{C}_6\text{H}_{14}} = a + x$$

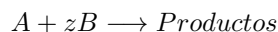
Como la mezcla se comporta como Gas Ideal

$$P_t = (a + x)RT \quad (\text{b})$$

Suponemos una ley de primer orden, por lo que usando (1.1.2), (a) y (b) se obtiene

$$kt = \ln \left[\frac{P_0}{2P_0 - P_t} \right]$$

*En este ejemplo los gases reaccionan entre sí (cinética química), además constituyen una mezcla de gases ideales.



$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-zx) \Rightarrow kt = \frac{1}{(b-za)} \left\{ \ln \left[\frac{a}{a-x} \right] - \ln \left[\frac{b/z}{b/z-x} \right] \right\} \quad (1.1.4)$$

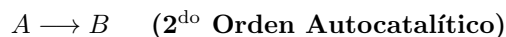


$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)(c-x)$$

Integrando la Ley de velocidad

$$kt = \frac{1}{(a-b)(a-c)} \ln \left[\frac{a}{a-x} \right] + \frac{1}{(b-a)(b-c)} \ln \left[\frac{b}{b-x} \right] + \frac{1}{(c-a)(c-b)} \ln \left[\frac{c}{c-x} \right] \quad (1.1.5)$$

con $a \neq b \neq c$.



Se da en este caso, a diferencia de los ejemplos anteriores, una ley que incluye los productos.

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k[A][B]$$

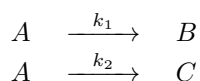
o bien

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x) \Rightarrow kt = \frac{1}{(a+b)} \ln \left[\frac{a(b+x)}{b(a-x)} \right] \quad (1.1.6)$$

*Si no hay B , no hay reacción, por esto se denomina *autocatalítico*.

1.1.3. Reacciones complejas

Reacciones paralelas y simultáneas



La velocidad de reacción sería

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] + k_2[A] \Rightarrow -\frac{d[A]}{[A]} = (k_1 + k_2)dt$$

Integrando, considerando que la concentración inicial es $[A_0]$

$$\int_{[A_0]}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\int_0^t (k_1 + k_2)dt \Rightarrow [A] = [A_0]e^{-(k_1+k_2)t}$$

Para el caso de B

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] = k_1[A_0]e^{-(k_1+k_2)t}$$

Integrando, considerando que inicialmente $[B] = 0$

$$[B] = \frac{k_1}{k_1 + k_2}[A_0](1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (1.1.7)$$

Notemos, que a volumen constante, se cumple la siguiente relación

$$[A_0] = \frac{[A]}{a} + \frac{[B]}{b} + \frac{[C]}{c} \quad (1.1.8)$$

Usando esto obtendremos C

$$[C] = [A_0] - \left\{ [A_0]e^{-(k_1+k_2)t} - \frac{k_1}{k_1 + k_2}[A_0](1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \right\}$$

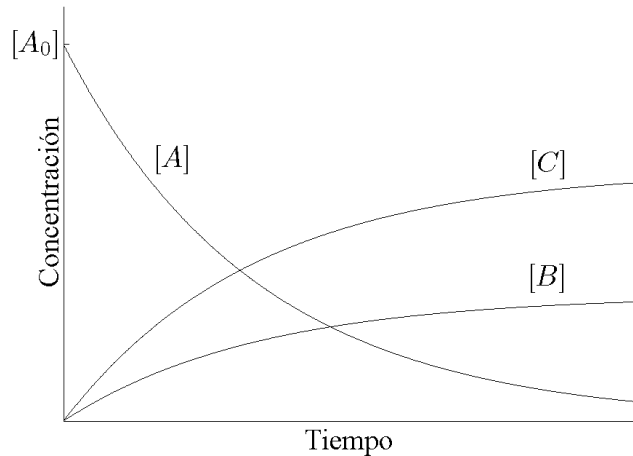
ordenando esta expresión

$$[C] = \frac{k_2}{k_1 + k_2}[A_0](1 - e^{-(k_1+k_2)t}) \quad (1.1.9)$$

dividiendo (1.1.7) por (1.1.9), se encuentra la siguiente relación

$$\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$$

A continuación se muestra la variación de las concentraciones en el tiempo



Reacciones sucesivas o consecutivas simultáneas



La velocidad de reacción sería

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A] \Rightarrow [A] = [A_0]e^{-k_1t}$$

Para el caso de B

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] = k_1[A_0]e^{-k_1t} - k_2[B]$$

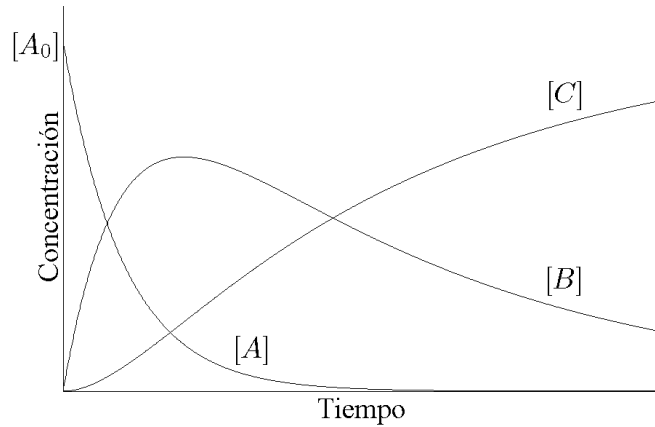
Integrando, considerando que inicialmente $[B] = 0$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1}[A_0](e^{-k_1t} - e^{-k_2t})$$

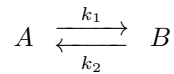
Usando (1.1.8), obtenemos $[C]$

$$[C] = [A_0] \left[1 - \frac{k_1}{k_2 - k_1}(e^{-k_1t} - e^{-k_2t}) - e^{-k_1t} \right]$$

A continuación se muestra la variación de las concentraciones en el tiempo



Reacciones de Equilibrio o Reversibles



la velocidad neta de reacción, de primer orden es

$$r_{neta} = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_2[B] \Leftrightarrow r_{neta} = k_1(a - x) - k_2x$$

Recordando la definición de constante de equilibrio

$$K_{eq} = \frac{[B]_{eq}}{[A]_{eq}} = \frac{x_{eq}}{a - x_{eq}}$$

En el equilibrio, $r_{neta} = 0$ y $x = x_{eq}$

$$\Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_{eq}}{a - x_{eq}}$$

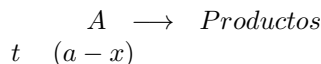
Luego,

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_2}$$

Hay una relación entre K_{eq} (Termodinámica) y constantes de velocidad (Cinética). Si se tiene información termodinámica (K_{eq}) se requiere menos información cinética (basta una constante).

1.1.4. Vida o Tiempo Medio de Reacción

“ Es el tiempo necesario para que reaccione la mitad de uno de los reactantes o para que aparezca la mitad de uno de los productos ”.



- Primer Orden

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0,693}{k} \quad (1.1.10)$$

- Orden $n \geq 2$

$$t_{1/2} = \frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)a^{n-1}} \quad (1.1.11)$$

Ejercicio 1.1.4.1. El I^{123} se usa para estudiar la función de la glándula tiroides. Este isótopo radiactivo decae en un proceso de primer orden con una vida media de 13,1 hr. ¿Cuál es la constante de velocidad para el proceso?

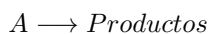
Como es de primer orden, se usa (1.1.10)

$$13,1 = \frac{0,693}{k} \Rightarrow k = 0,053 \text{ hr}^{-1}$$

*Notemos que el tiempo de vida media, para reacciones de primer orden, es independiente de la cantidad de reactante.

1.1.5. Determinación experimental del orden de reacción

Caso 1



Método de vida media de reacción

Suponemos que varía a (concentración inicial)

Para $n = 1$, la vida media es independiente de a. Reescribiendo la ecuación (1.1.11):

$$t_{1/2} = \tau = \frac{f_n}{a^{n-1}}$$

Por lo que es posible escribir: $\ln(\tau) = \ln(f_n) - (n-1)\ln(a)$

Considerando valores a_1 para τ_1 y a_2 para τ_2 .

$$n - 1 = \frac{\ln(\tau_1) - \ln(\tau_2)}{\ln(a_2) - \ln(a_1)}$$

Teniendo n determino k con su valor y ecuación correspondiente.

Caso 2



$$r = \frac{dx}{dt} = k[A]^m[B]^n[C]^p \quad (1.1.12)$$

El método consiste en determinar las velocidades para los casos en que 2 concentraciones se mantienen constantes. Luego usando (1.1.12) se obtiene el orden de la tercera sustancia.

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{[A_1]}{[A_2]} \right)^m$$

Donde $[B]$ y $[C]$ son iguales en las situaciones 1 y 2.

$$m = \frac{\ln(r_1) - \ln(r_2)}{\ln[A_1] - \ln[A_2]}$$

1.2. Mecanismos de Reacción

I) Ley de Acción de Masas

En cada etapa elemental (que es aquella que no puede desdoblarse más simplemente y además es la que ocurre en la realidad) la velocidad en cada instante es proporcional al producto de las concentraciones de los reactantes elevadas al número de moléculas que participan en el proceso (coeficientes estequiométricos). O sea, en las etapas elementales **el orden es igual a la molecularidad**.

II) Aproximación de estados estacionarios

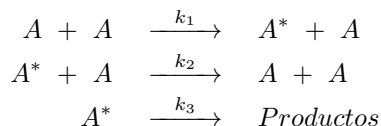
Cuando transcurre tiempo suficiente en la reacción la concentración de ciertas partículas activas e intermedias que son de baja concentración se mantienen aproximadamente constantes. Se dice que el sistema está en régimen de estado estacionario.

Mecanismo de Lindemann para las descomposiciones unimoleculares

Se tiene la Reacción global o de Laboratorio



La cual se puede escribir en las siguientes ecuaciones elementales



Donde A^* es una molécula activa, es decir, con más energía.

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[\text{Productos}]}{dt} = k_3[A^*] \quad (1.2.1)$$

Usando la condición del segundo ppio, $[A^*] = \text{cte}$.

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_1[A]^2 - k_2[A^*][A] - k_3[A^*] = 0 \quad (1.2.2)$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A]^2}{k_2[A] + k_3} \quad (1.2.3)$$

Luego

$$r = -\frac{d[A]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [A]^2}{k_2 [A] + k_3} \quad (1.2.4)$$

Casos Límites

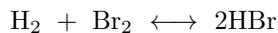
a) $k_2[A] \ll k_3$ (con $[A]$ baja, es probable que reaccione antes de desactivarse).

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]^2 \quad (2^{\text{do}} \text{ orden})$$

b) $k_2[A] \gg k_3$ (alta $[A]$, se desactiva más fácil).

$$-\frac{d[A]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3}{k_2} \right) [A] = k[A] \quad (1^{\text{er}} \text{ orden})$$

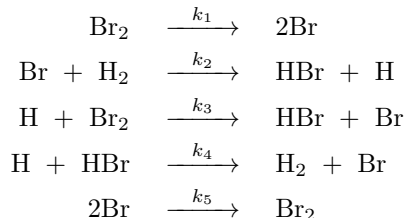
Ejemplo 1.2.0.1. Producción de ácido bromhídrico, cuya reacción global es



En 1906, se encontró empíricamente que

$$r = \frac{k[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + m[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

En 1919, se propuso el mecanismo de 5 etapas:



Considerando H y Br como partículas activas, las velocidades de reacción son

$$\frac{d[\text{Br}]}{dt} = 2k_1[\text{Br}_2] - k_2[\text{Br}][\text{H}_2] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] + k_4[\text{H}][\text{HBr}] - 2k_5[\text{Br}]^2 = 0 \quad (\text{a})$$

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_2[\text{Br}][\text{H}_2] - k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] = 0 \quad (\text{b})$$

$$\frac{d[\text{HBr}]}{dt} = k_2[\text{H}_2][\text{Br}] + k_3[\text{H}][\text{Br}_2] - k_4[\text{H}][\text{HBr}] \quad (\text{c})$$

Despejando [H] y [Br] de (a) y (b), y reemplazando en (c) se obtiene:

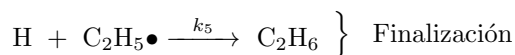
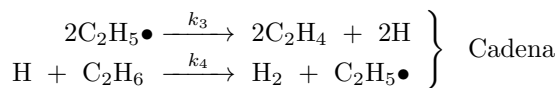
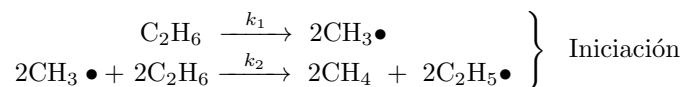
$$r = \frac{d[\text{HBr}]}{dt} = \frac{2k_2(k_1/k_5)^{1/2}[\text{H}_2][\text{Br}_2]^{1/2}}{1 + (k_4/k_3)[\text{HBr}]/[\text{Br}_2]}$$

Mecanismos de Radicales Libres

Descomposición del etano



El mecanismo de esta reacción es:



Se aplica la condición de los estados estacionarios a partículas activas, como el átomo H y radicales $\text{CH}_3\bullet$ y $\text{C}_2\text{H}_5\bullet$, con lo que se obtiene

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left[2k_1 + \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} \right] [\text{C}_2\text{H}_6]$$

k_1 es muy pequeña, por lo que se puede despreciar

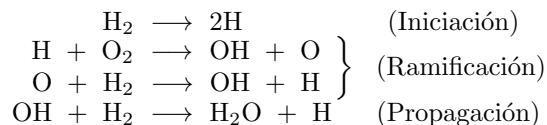
$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_6]}{dt} = \left(\frac{k_1 k_3 k_4}{k_5} \right)^{1/2} [\text{C}_2\text{H}_6] = k[\text{C}_2\text{H}_6] \quad (1^\text{er} \text{ orden})$$

Las explosiones

a) **Explosión térmica:** siendo $k = f(T)$, al no disiparse el calor se tiene que

$$\uparrow T \Rightarrow \uparrow k \Rightarrow \text{Explosión}$$

b) **Explosión por ramificación en cadena:** se debe al mecanismo de reacción. Por ejemplo, para ciertas condiciones de H_2 y O_2 , se tiene el siguiente mecanismo:



1.3. Velocidad y Temperatura

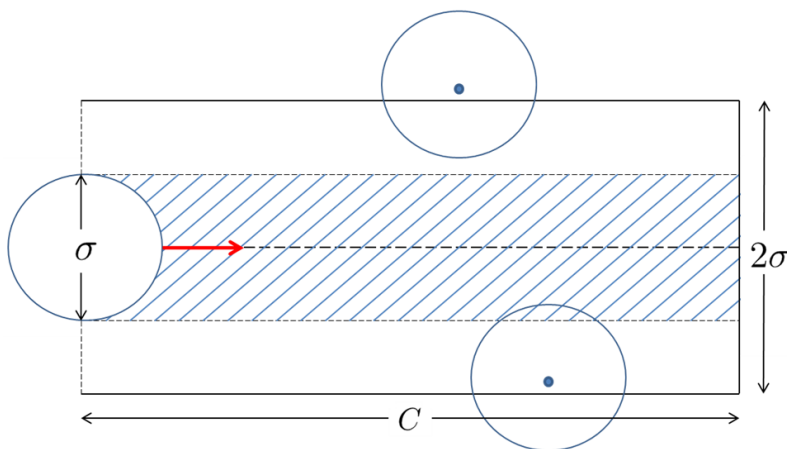
1.4. Aspectos Teóricos de Cinética Química

Teoría de Colisiones

Se basa en dos supuestos:

- Las moléculas deben chocar para reaccionar.
- Deben tener además una energía mínima (ΔE) para que lo hagan.

Número de Colisiones (Z_{AA})



σ = diámetro molécula (cm)

C = velocidad de la molécula (cm/seg)

choques ded 1 molécula por seg y cm^3 , dentro del cilindro

$$\underbrace{N}_{\text{densidad de partículas}} \cdot \underbrace{(\pi\sigma^2)}_{\text{base}} \underbrace{C}_{\text{altura}}$$

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} \sqrt{2} \pi \sigma^2 N^2 C$$

De la teoría cinética de gases, $C = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$, por lo que

$$Z_{AA} = 2N^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi k_B T}{m}}$$

Se define Z_{AB} como las colisiones entre moléculas distintas

$$Z_{AB} = N_A N_B \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{8\pi k_B T \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)}$$

Distribución de Boltzman

Sea el sistema de moléculas con distintas energías, donde n_i tiene energía ε_i . Se asume el siguiente postulado válido para el equilibrio:

$$n_i \approx e^{-\varepsilon_i/k_B T} \Rightarrow n_i = k e^{-\varepsilon_i/k_B T}$$

Donde k_B ¹ es la constante de Boltzman y T es la temperatura. fracción de moléculas de reactante con energía de activación(E^*)

$$f = \frac{N^*}{n_r} = e^{-(E^* - \varepsilon_r)/k_B T} = e^{-\Delta E_a/k_B T}$$

n_r = Número de moléculas de reactante con energía ε_r

N^* = Número de moléculas activadas con energía E^*

$$r = f^{\frac{1}{N_0}} \frac{Z_{AB}}{(N_0 V)^2} = k[A][B]$$

considerando $[A] = N_A$ y $[B] = N_B$, se establece la Ecuación de Arrhenius

$$k = A e^{-\Delta E_a/RT}$$

Factor de frecuencia

$$A = \left(\frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \right)^2 \sqrt{8\pi k_B T \left(\frac{m_A + m_B}{m_A m_B} \right)}$$

Dentro de el razonamiento hay 2 aproximaciones:

- Se utilizan relaciones de la teoría cinético-molecular (Gases ideales), la cual supone que las partículas no se encuentran, pero en este caso si hay choques.
- El postulado de Boltzman es válido para sistemas en equilibrio, lejos de este es sólo una aproximación.

¹Se tiene que $k_B = \frac{R}{N_0}$, donde R es la constante de los gases y N_0 es el Número de Avogadro.

Problemas Resueltos

P.1 (a) Escriba la ecuación diferencial de las siguientes reacciones que ocurren en un solo paso:

- $2\text{NO}_{2(g)} \longrightarrow 2\text{NO}_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$
- $\text{A} + 2\text{B} + \text{C} \longrightarrow 3\text{D} + 2\text{E}$

(b) La reacción $\text{A} \longrightarrow \text{B}$ ha sido encontrada de segundo orden con respecto a A.

- Escriba la ecuación para esta reacción
- ¿Cuáles son las unidades de la constante si las concentraciones están expresadas en $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ y el tiempo en segundos?

Solución.

(a) Las ecuaciones diferenciales son:

i.

$$k[\text{NO}_2]^2 = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$$

ii.

$$k[\text{A}][\text{B}]^2[\text{C}] = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{B}]}{dt} = -\frac{d[\text{C}]}{dt} = \frac{1}{3} \cdot \frac{d[\text{D}]}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d[\text{E}]}{dt}$$

(b) Como es de orden 2,

i. la ley cinética sería

$$-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2$$

ii. Como la concentración de A está expresada en $[\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}]$ y el tiempo en [s], entonces:

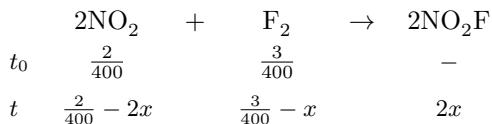
$$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = k \cdot (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \Rightarrow k = \text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

P.2 La constante de velocidad de la reacción en fase gaseosa $2\text{NO}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2\text{F}$ vale $38 [\text{lt mol}^{-1} \text{s}^{-1}]$, a 27°C . La reacción es de primer orden en NO_2 y F_2 .

- Calcula el número de moles de NO_2 , F_2 y NO_2F presentes después de 10 s, si se mezclan 2 moles de NO_2 con 3 moles de F_2 en un recipiente de 400 lt a 27°C .
- Para las condiciones anteriores, calcule la velocidad inicial y la velocidad al cabo de 10 segundos.

Solución.

(a) Para esta reacción tenemos



Ahora escribamos la ley cinética, recordando que es de primer orden para cada especie

$$r = k[\text{NO}_2][\text{F}_2] \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} = k \left(\frac{2}{400} - 2x \right) \left(\frac{3}{400} - x \right)$$

La forma integrada es

$$t = \frac{100}{k} \cdot \ln \left[\frac{3 - 400x}{3 \cdot (1 - 400x)} \right]$$

como $k = 38$ y nos piden los moles para $t = 10$, tenemos que

$$x \approx 0,00246$$

luego los moles serían

$$n_{\text{NO}_2} = 0,032 \text{ mol} \quad n_{\text{F}_2} = 2,016 \text{ mol} \quad n_{\text{NO}_2\text{F}} = 1,968 \text{ mol}$$

(b) Para la velocidad inicial se tiene

$$r_0 = k[\text{NO}_2]_0[\text{F}_2]_0 \Rightarrow r_0 = 38 \cdot \frac{2}{400} \cdot \frac{3}{400} = 1,43 \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{mol}}{\text{lt} \cdot \text{s}} \right]$$

y a los 10 segundos

$$r_{10} = k[\text{NO}_2]_{10}[\text{F}_2]_{10} \Rightarrow r_{10} = 38 \cdot \frac{0,032}{400} \cdot \frac{2,016}{400} = 1,53 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\text{mol}}{\text{lt} \cdot \text{s}} \right]$$

P.3 Un gas se descompone siguiendo una reacción de orden 3/2 y se parte de una concentración inicial de $5,2 \cdot 10^{-4} \text{ [mol lt}^{-1}\text{]}$. Si en 50 minutos se ha consumido el 45 %, ¿Cuál es la constante de velocidad?

Solución. Dada la reacción $A \rightarrow \text{Producto}$, su ley de velocidad es:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^{3/2}$$

Integrando la expresión anterior, con los límites conocidos

$$-\int_{5,2 \cdot 10^{-4}}^{0,55 \cdot 5,2 \cdot 10^{-4}} \frac{d[A]}{[A]^{3/2}} = k \int_0^{50} dt \Rightarrow k = 4,52 \cdot 10^{-2} \left[\frac{\text{lt}^{1/2}}{\text{min mol}^{1/2}} \right]$$

P.4 Deducir una expresión para el tiempo, de una ecuación de velocidad de tercer orden $v = k[A]^2[B]$ para una reacción de estequiometría $2A + B \rightarrow P$, si inicialmente los reactivos están presentes: (a) en sus proporciones estequiométricas, (b) con una cantidad doble de B.

Solución. Para el caso (a) supongamos que se tienen inicialmente $2n$ moles de A y n moles de B, en un volumen de 1 litro, luego podemos escribir

$$v = \frac{dx}{dt} = k(2n - 2x)^2(n - x) = 4k \cdot (n - x)^3$$

integrando la ley de velocidad

$$\int_0^t 4k dt = \int_0^x \frac{dx}{(n - x)^3} \Rightarrow t = \frac{1}{8k} \cdot \left[\frac{1}{(n - x)^2} - \frac{1}{n^2} \right]$$

Para el caso (b) supongamos que se tienen inicialmente $2n$ moles de A y $2n$ moles de B, en un volumen de 1 litro, luego podemos escribir

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot (2n - 2x)^2(2n - x) = 4k \cdot (n - x)^2(2n - x)$$

integrando la ley de velocidad

$$\int_0^t 4k dt = \int_0^x \frac{dx}{(n - x)^2(2n - x)} \Rightarrow t = \frac{1}{4k \cdot n^2} \cdot \left[\frac{x}{n - x} - \ln \left(\frac{2n}{x - 2n} + 2 \right) \right]$$

P.5 La especie B, sólo aparece en una reacción del tipo: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$. Si las concentraciones de A y C son:

$$[A] = [A_0]e^{-k_1 t} \text{ y } [C] = [A_0] \left\{ 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right\}$$

determine el tiempo t^* para el cual la concentración de B es máxima.

Solución. Considerando que $[A_0]$ es la concentración inicial, para todo t se tiene: $[A_0] = [A] + [B] + [C]$

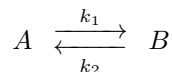
$$\frac{d[A_0]}{dt} = \frac{d[A]}{dt} + \frac{d[B]}{dt} + \frac{d[C]}{dt}$$

Como $[A_0]$ es constante, y en t^* se tiene $[B]_{max}$: $0 = \frac{d[A]}{dt} + 0 + \frac{d[C]}{dt}$

$$0 = -k_1[A_0]e^{-k_1t^*} + \frac{[A_0]}{k_2 - k_1}(k_1k_2e^{-k_1t^*} - k_1k_2e^{-k_2t^*})$$

$$k_1e^{-k_1t^*} = k_2e^{-k_2t^*} \Rightarrow \boxed{t^* = \frac{\ln(\frac{k_1}{k_2})}{k_1 - k_2}}$$

P.6 En un reactor discontinuo se lleva a cabo la siguiente reacción reversible de primer orden en fase líquida



En $t = 0$ se tiene $[A] = a$ y $[B] = 0$. Determine la expresión cinética de esta reacción y el valor de las constantes cinéticas, si se sabe que la conversión a los 8 minutos es de 33,3 % y la de equilibrio es 66,7 %.

Solución. La velocidad de reacción de A es la siguiente:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] + k_2[B] \iff -\frac{dx}{dt} = -k_1(a - x) + k_2x \quad (1)$$

En el equilibrio se tiene que $\frac{dx}{dt}(x_{eq}) = 0$, e imponiendo las condiciones del problema:

$$\frac{a - x_{eq}}{x_{eq}} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow \frac{a - \frac{2a}{3}}{\frac{2a}{3}} = \frac{k_2}{k_1} \Rightarrow k_1 = 2k_2$$

Integrando (1) se obtiene

$$x = \frac{ak_1}{k_1 + k_2}[1 - e^{-(k_1 + k_2)t}]$$

Usando el dato restante $x(t = 8\text{min}) = \frac{a}{3}$, y usando la relación entre las constantes

$$\frac{a}{3} = \frac{ak_1}{k_1 + k_2}[1 - e^{-(k_1 + k_2)8}] \Rightarrow \frac{1}{2} = e^{-(3k_2)8} \Rightarrow k_2 = \frac{\ln(2)}{24}$$

Luego las constantes son: $k_1 = 5,78 \cdot 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$ y $k_2 = 2,89 \cdot 10^{-2} [\text{min}^{-1}]$.

P.7 La vida media para la descomposición radiactiva de primer orden del ^{14}C es 5730 años. En una muestra arqueológica se encuentra madera que posee tan sólo el 72 % del ^{14}C que tienen los árboles vivos. ¿Cuál es la edad de la muestra?

Solución. Primero calculemos la constante cinética, al ser de primer orden tenemos

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \Rightarrow k = \frac{\ln 2}{5730} = 1,21 \cdot 10^{-4} [\text{año}^{-1}]$$

Para lo que sigue, denotemos $[^{14}\text{C}] = c$, y supongamos que inicialmente tenemos c_0

$$-\int_{c_0}^{0,72c_0} \frac{dc}{c} = 1,21 \cdot 10^{-4} \int_0^{t^*} dt \Rightarrow t^* = 2714,91 \text{ años}$$

P.8 ² Para la reacción $A + B \xrightarrow{k} \text{Productos}$, se obtuvieron los siguientes datos experimentales:

t (hr)	$[A]$	$[B]$
0	0,05	0,08
1	0,02	?

² Control 1. Primavera 2010. Fisicoquímica. Prof: Joaquín Cortés, Gerardo Díaz y Octavio Vásquez

Encuentre los tiempos de vida media para cada reactante.

Solución. Recordando la ley de velocidad para este tipo de reacciones

$$kt = \frac{1}{(b-a)} \ln \left[\frac{a(b-x)}{b(a-x)} \right]$$

Donde a y b son las concentraciones iniciales de A y B . Primero encontremos k , usando como dato que $x(t=1) = 0,03$

$$k = \frac{1}{(0,08 - 0,05)} \ln \left[\frac{0,05(0,08 - 0,03)}{0,08(0,05 - 0,03)} \right] = 14,876$$

Calculando la vida media de A cuando $x = 0,025$

$$t_{1/2}^A = 0,713 \text{ hr}$$

Calculando la vida media de B cuando $x = 0,04$

$$t_{1/2}^B = 2,053 \text{ hr}$$

P.9 El tiempo de semidesintegración del Po^{210} es de 140 días. Calcule

- (a) La constante de semidesintegración
- (b) El tiempo necesario para que se desintegre el 80 % de Po^{210} . La reacción es de primer orden.

Solución.

(a) Como es una reacción de primer orden:

$$k = \frac{\ln 2}{140} \Rightarrow k = 4,95 \cdot 10^{-3} \text{ días}^{-1}$$

(b) Como es de primer orden

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x) \Rightarrow kt = \ln \left[\frac{a}{a-x} \right]$$

luego se tiene

$$kt_{80\%} = \ln \left[\frac{a}{a - \frac{4}{5}a} \right] \Rightarrow t_{80\%} = 325 \text{ días}$$

P.10 A 100°C , la reacción gaseosa irreversible $A \longrightarrow B + 2C$, de primer orden, se efectúa en un depósito cerrado. Se parte con A puro, después de 10 minutos se observa que la presión total del sistema es 176 mmHg, y después de un largo tiempo es de 270 mmHg, Calcular:

- a) La presión inicial de A y la presión de A al final de los 10 minutos.
- b) La constante cinética de la reacción (k) y el período de vida media.

Solución.

- a) Hagamos una tabla en función de las presiones, recordando que esta forma es análoga a trabajar con concentraciones, ya que son proporcionales.

	A	$\rightarrow$	B	$+$	$2C$
$t = 0$	P_{A0}		—		—
$t = 10$	$P_{A0} - x$		x		$2x$
$t \rightarrow \infty$	—		P_{A0}		$2P_{A0}$

Primero calculemos la presión P_{A0} , para lo que consideramos que en un tiempo suficientemente largo, se produce una conversión total. Luego tenemos que la presión total es

$$P_T = P_{A0} + 2P_{A0} = 270 \text{ mmHg} \Rightarrow P_{A0} = 90 \text{ mmHg}$$

Además tenemos que para $t = 10$

$$P_T = P_{A0} - x + x + 2x = 176 \text{ mmHg} \Rightarrow x = 43 \text{ mmHg}$$

Luego, la presión de A sería

$$P_A(t = 10) = P_{A0} - x = 90 - 43 \text{ mmHg} \Rightarrow P_A(t = 10) = 47 \text{ mmHg}$$

b) Como la reacción es de primer orden tenemos que

$$-\frac{dP_A}{dt} = kP_A \Leftrightarrow \ln\left(\frac{P_{A0}}{P_A}\right) = k(t - t_0) \Rightarrow k = \frac{\ln\left(\frac{90}{47}\right)}{10} = 0,0697 \text{ min}^{-1}$$

para el tiempo de vida media tenemos

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{\ln(2)}{0,0697} \Rightarrow t_{1/2} = 10,669 \text{ min}$$

P.11 El tiempo de semirreacción de la reacción elemental $nA \rightarrow B$ a diferentes concentraciones iniciales de A, a temperatura constante, es:

$[A_0]$ [mol/l]	0,01	0,03	0,05
$t_{1/2}$ [s]	200	67	40

Determine el orden de reacción (n) y calcule la constante de velocidad.

Solución. Para lo que sigue usaremos la siguiente nomenclatura, $t_{1/2} = \tau$ y $[A_0] = a$. Además es fácil ver que la reacción no es de primer orden, por lo que

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^n \Leftrightarrow \frac{dx}{dt} = k(a - x)^n \Rightarrow kt = \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right]$$

como $x(\tau) = \frac{a}{2}$

$$\Rightarrow \tau = \underbrace{\frac{2^{n-1} - 1}{k(n-1)}}_{f_n} \cdot \frac{1}{a^{n-1}} \Leftrightarrow \ln(\tau) = \ln(f_n) - (n-1)\ln(a) \quad (1)$$

Luego, se puede escribir

$$n-1 = \frac{\ln(\tau_i) - \ln(\tau_j)}{\ln(a_j) - \ln(a_i)} \quad (2)$$

Usando los datos en (2)

$$n-1 = \frac{\ln(200) - \ln(67)}{\ln(0,03) - \ln(0,01)} \Rightarrow n = 1,9955$$

$$n-1 = \frac{\ln(67) - \ln(40)}{\ln(0,05) - \ln(0,03)} \Rightarrow n = 2,0098$$

$$n-1 = \frac{\ln(40) - \ln(200)}{\ln(0,01) - \ln(0,05)} \Rightarrow n = 2$$

Por lo que la reacción es de segundo orden, además como $f_n = \frac{1}{k}$, reemplazando los datos en (1)

$$\ln(200) = -\ln(k) - \ln(0,01) \Rightarrow k = 0,5$$

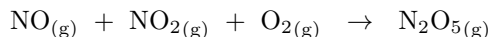
$$\ln(67) = -\ln(k) - \ln(0,03) \Rightarrow k = 0,4975$$

$$\ln(40) = -\ln(k) - \ln(0,05) \Rightarrow k = 0,5$$

Finalmente, la velocidad de reacción se expresa:

$$\frac{d[A]}{dt} = -0,5[A]^2$$

P.12 ³ Para la reacción



se tienen los siguientes datos experimentales:

	[NO] ₀ M	[NO ₂] ₀ M	[O ₂] ₀ M	Veloc. Inicial [M seg ⁻¹]
1	0,1	0,1	0,1	$2,1 \cdot 10^{-2}$
2	0,2	0,1	0,1	$4,2 \cdot 10^{-2}$
3	0,2	0,3	0,2	$1,26 \cdot 10^{-1}$
4	0,1	0,1	0,2	$2,1 \cdot 10^{-2}$

(a) Encuentre la ley de velocidad.

(b) Determine el valor de la constante de velocidad.

Solución. Suponemos $r = k[\text{NO}]^\alpha[\text{NO}_2]^\beta[\text{O}_2]^\gamma$

(a) Usemos (1) y (2)

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{k[\text{NO}]_2^\alpha[\text{NO}_2]_2^\beta[\text{O}_2]_2^\gamma}{k[\text{NO}]_1^\alpha[\text{NO}_2]_1^\beta[\text{O}_2]_1^\gamma} \Leftrightarrow \frac{4,2 \cdot 10^{-2}}{2,1 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{0,2}{0,1}\right)^\alpha \Rightarrow \alpha = 1$$

usemos (1) y (4)

$$\frac{r_4}{r_1} = \frac{k[\text{NO}]_4^\alpha[\text{NO}_2]_4^\beta[\text{O}_2]_4^\gamma}{k[\text{NO}]_1^\alpha[\text{NO}_2]_1^\beta[\text{O}_2]_1^\gamma} \Leftrightarrow \frac{2,1 \cdot 10^{-2}}{2,1 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{0,2}{0,1}\right)^\gamma \Rightarrow \gamma = 0$$

usemos (2) y (3)

$$\frac{r_3}{r_2} = \frac{k[\text{NO}]_3^\alpha[\text{NO}_2]_3^\beta[\text{O}_2]_3^\gamma}{k[\text{NO}]_2^\alpha[\text{NO}_2]_2^\beta[\text{O}_2]_2^\gamma} \Leftrightarrow \frac{1,26 \cdot 10^{-1}}{4,2 \cdot 10^{-2}} = \left(\frac{0,3}{0,1}\right)^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

Por lo tanto la ley de velocidad es $r = k[\text{NO}][\text{NO}_2]$.

(b) Calculemos la constante k para todos los casos

$$k_1 = \frac{2,1 \cdot 10^{-2}}{0,1 \cdot 0,1} = 2,1$$

$$k_2 = \frac{4,2 \cdot 10^{-2}}{0,2 \cdot 0,1} = 2,1$$

$$k_3 = \frac{1,26 \cdot 10^{-1}}{0,2 \cdot 0,3} = 2,1$$

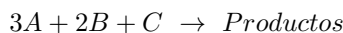
$$k_4 = \frac{2,1 \cdot 10^{-2}}{0,1 \cdot 0,1} = 2,1$$

En general la constante cinética es el promedio de las constantes de cada caso, en este caso en particular resultaron todas iguales, luego

$$k = 2,1 [\text{M}^{-1}\text{seg}^{-1}]$$

³ Control 3. Primavera 2009. Físicoquímica. Prof: Ricardo Letelier

P.13 Para la reacción



se tienen los siguientes datos experimentales:

	[A]	[B]	[C]	$r \left[\frac{\text{mol}}{\text{lt} \cdot \text{min}} \right]$
I	0,4	0,1	0,2	$4,6 \cdot 10^{-4}$
II	0,4	0,2	0,4	$3,68 \cdot 10^{-3}$
III	0,4	0,1	0,4	$1,84 \cdot 10^{-3}$
IV	0,2	0,2	0,2	$4,6 \cdot 10^{-4}$

(a) Determine los órdenes parciales y el orden global de reacción.

(b) Determine el valor de la constante de velocidad.

Solución. Suponemos $r = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$

(a) Usemos (II) y (III)

$$\frac{r_{\text{III}}}{r_{\text{II}}} = \frac{k[A_{\text{III}}]^\alpha[B_{\text{III}}]^\beta[C_{\text{III}}]^\gamma}{k[A_{\text{II}}]^\alpha[B_{\text{II}}]^\beta[C_{\text{II}}]^\gamma} \Leftrightarrow \frac{1,84 \cdot 10^{-3}}{3,68 \cdot 10^{-3}} = \left(\frac{0,1}{0,2} \right)^\beta \Rightarrow \beta = 1$$

usemos (I) y (III)

$$\frac{r_{\text{III}}}{r_{\text{I}}} = \frac{k[A_{\text{III}}]^\alpha[B_{\text{III}}]^\beta[C_{\text{III}}]^\gamma}{k[A_{\text{I}}]^\alpha[B_{\text{I}}]^\beta[C_{\text{I}}]^\gamma} \Leftrightarrow \frac{1,84 \cdot 10^{-3}}{4,6 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0,4}{0,2} \right)^\gamma \Rightarrow \gamma = 2$$

semos (I) y (IV)

$$\frac{r_{\text{IV}}}{r_{\text{I}}} = \frac{k[A_{\text{IV}}]^\alpha[B_{\text{IV}}]^\beta[C_{\text{IV}}]^\gamma}{k[A_{\text{I}}]^\alpha[B_{\text{I}}]^\beta[C_{\text{I}}]^\gamma} \Leftrightarrow \frac{4,6 \cdot 10^{-4}}{4,6 \cdot 10^{-4}} = \left(\frac{0,2}{0,4} \right)^\alpha \cdot \left(\frac{0,2}{0,1} \right)^\beta \Rightarrow \alpha = 1$$

Por lo tanto $r = k[A][B][C]^2$, donde el orden global de la reacción es 4.

(b) Calculemos la constante k para todos los casos

$$k_{\text{I}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-4}}{0,4 \cdot 0,1 \cdot (0,2)^2} = 0,2875$$

$$k_{\text{II}} = \frac{3,68 \cdot 10^{-3}}{0,4 \cdot 0,2 \cdot (0,4)^2} = 0,2875$$

$$k_{\text{III}} = \frac{1,84 \cdot 10^{-3}}{0,4 \cdot 0,1 \cdot (0,4)^2} = 0,2875$$

$$k_{\text{IV}} = \frac{4,6 \cdot 10^{-4}}{0,2 \cdot 0,2 \cdot (0,2)^2} = 0,2875$$

En general la constante cinética es el promedio de las constantes de cada caso, en este caso en particular resultaron todas iguales, luego

$$k = 0,2875$$

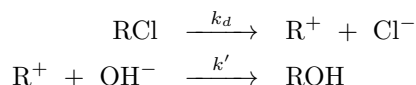
P.14 ⁴ La reacción $\text{RCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH} + \text{Cl}^-$ muestra la siguiente ley cinética:

$$-\frac{d[\text{RCl}]}{dt} = \frac{k_1[\text{RCl}][\text{OH}^-]}{[\text{Cl}^-] + k_2[\text{OH}^-]}$$

Escriba un mecanismo compatible con esta ley.

⁴ Control 3. Primavera 2009. Fisicoquímica. Prof: Ricardo Letelier

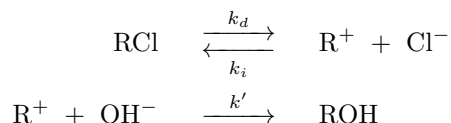
Solución. Supongamos que existe una especie intermedia, R^+ , pero teniendo claro que esta no debe formar parte de la ley de velocidad, por lo que se propone en siguiente mecanismo:



donde la ley de velocidad sería

$$-\frac{d[RCl]}{dt} = k_d[RCl]$$

la cual NO SIRVE, pero la base si, por lo que se propone un mecanismo similar



Para la desaparición de RCl , tenemos

$$-\frac{d[RCl]}{dt} = k_d[RCl] - k_i[R^+][Cl^-] \quad (a)$$

Para eliminar la dependencia de R^+ , recurrimos a la condición de estado estacionario

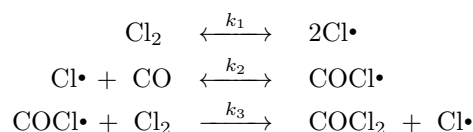
$$\frac{d[R^+]}{dt} = k_d[RCl] - k_i[R^+][Cl^-] - k'[R^+][OH^-] = 0 \Rightarrow [R^+] = \frac{k_d[RCl]}{k_i[Cl^-] + k'[OH^-]} \quad (b)$$

Reemplazando (b) en (a), se concluye que

$$-\frac{d[RCl]}{dt} = \frac{k_1[RCl][OH^-]}{[Cl^-] + k_2[OH^-]}$$

donde $k_1 = \frac{k_d k'}{k_i}$ y $k_2 = \frac{k'}{k_i}$. Por lo que el segundo mecanismo planteado es compatible.

P.15 La reacción de equilibrio $CO + Cl_2 \rightleftharpoons COCl_2$ no es elemental. Se sugiere el siguiente mecanismo:



Calcule la velocidad de formación de $COCl_2$.

Solución. De la tercera reacción se tiene que:

$$r_{COCl_2} = \frac{d[COCl_2]}{dt} = k_3[COCl\bullet][Cl_2] \quad (a)$$

En el equilibrio se tiene que

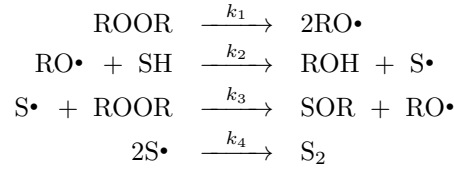
$$k_1 = \frac{[Cl\bullet]^2}{[Cl_2]} \Rightarrow [Cl\bullet] = k_1^{1/2}[Cl_2]^{1/2} \quad (b)$$

$$k_2 = \frac{[COCl\bullet]}{[Cl\bullet][CO]} \Rightarrow [COCl\bullet] = k_2[Cl\bullet][CO] \quad (c)$$

Luego, usando (a), (b) y (c), la velocidad de formación se expresa:

$$r_{COCl_2} = k_1^{1/2} k_2 k_3 [CO][Cl_2]^{3/2}$$

P.16 Considere la siguiente secuencia de reacciones para la descomposición de un peróxido orgánico ROOR en un disolvente SH:



Demostrar que la velocidad de desaparición del peróxido es $r_{\text{ROOR}} = a[\text{ROOR}] + b[\text{ROOR}]^{3/2}$.

Solución. Primero encontremos la expresión de velocidad para el peróxido

$$r_{\text{ROOR}} = \frac{d[\text{ROOR}]}{dt} = -k_1[\text{ROOR}] - k_3[\text{S}\bullet][\text{ROOR}] \quad (\text{a})$$

Usando la condición del estado estacionario para los radicales $\text{S}\bullet$ y $\text{RO}\bullet$, se tiene

$$\frac{d[\text{S}\bullet]}{dt} = k_2[\text{RO}\bullet][\text{SH}] - k_3[\text{S}\bullet][\text{ROOR}] - 2k_4[\text{S}\bullet]^2 = 0 \quad (\text{b})$$

$$\frac{d[\text{RO}\bullet]}{dt} = 2k_1[\text{ROOR}] - k_2[\text{RO}\bullet][\text{SH}] + k_3[\text{S}\bullet][\text{ROOR}] = 0 \quad (\text{c})$$

Sumando (b) y (c), se tiene que

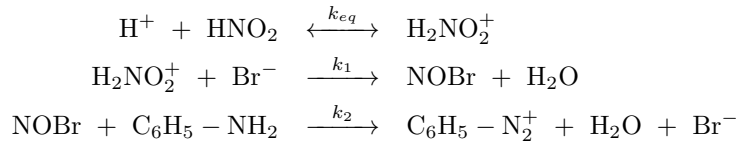
$$[\text{S}\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{ROOR}]^{1/2}$$

Reemplazando en (a), se concluye que

$$r_{\text{ROOR}} = -k_1[\text{ROOR}] - k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}[\text{ROOR}]^{3/2}$$

Donde $a = -k_1$ y $b = -k_3\sqrt{\frac{k_1}{k_4}}$.

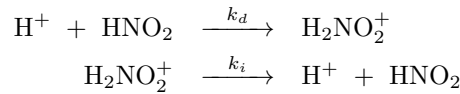
P.17 La reacción, catalizada por el ión bromuro, entre el ácido nitroso y la anilina, se lleva a cabo según el mecanismo:



La velocidad de formación de $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2^+$ es de primer orden respecto a la concentración de ácido nitroso, protones y ión bromuro. Demuéstrelo y explique porque no influye la concentración de anilina.

Solución. Resolveremos este problema de dos formas:

a) Primero reescribamos la primera reacción



donde $k_{eq} = \frac{k_d}{k_i}$.

$$r_{\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2^+} = \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N}_2^+]}{dt} = k_2[\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2][\text{NOBr}] \quad (\text{a})$$

Usando la condición del estado estacionario para los compuestos intermedios NOBr y H_2NO_2^+ , se tiene

$$\frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = k_1[\text{Br}^-][\text{H}_2\text{NO}_2^+] - k_2[\text{NOBr}][\text{C}_6\text{H}_5 - \text{NH}_2] = 0 \quad (\text{b})$$

$$\frac{d[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{dt} = -k_1[\text{H}_2\text{NO}_2^+][\text{Br}^-] + k_d[\text{HNO}_2][\text{H}^+] - k_i[\text{H}_2\text{NO}_2^+] = 0 \quad (\text{c})$$

Reemplazando (b) en (a),

$$r_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^+} = k_1[\text{Br}^-][\text{H}_2\text{NO}_2^+] \quad (\text{d})$$

Notemos que $[\text{H}_2\text{NO}_2^+]$ se puede despejar de (c), luego

$$r_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^+} = \frac{k_d k_1 [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]}{k_i + k_1[\text{Br}^-]}$$

Para obtener lo pedido, suponemos $k_i \gg k_1[\text{Br}^-]^5$, se tiene

$$r_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^+} = k_{eq} k_1 [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$$

b) Notemos que las ecuaciones (a) y (b), siguen siendo válidas. Además del equilibrio de la primera reacción se tiene

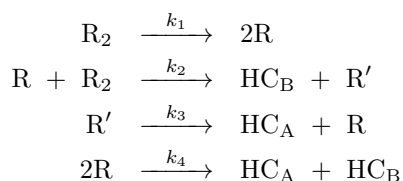
$$k_{eq} = \frac{[\text{H}_2\text{NO}_2^+]}{[\text{H}^+][\text{HNO}_2]} \Rightarrow [\text{H}_2\text{NO}_2^+] = k_{eq}[\text{H}^+][\text{HNO}_2] \quad (\text{e})$$

Reemplazando (e) en (d), se concluye

$$r_{\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^+} = k_{eq} k_1 [\text{HNO}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$$

Notemos que la expresión de la velocidad encontrada cumple con las condiciones del enunciado. Además como la primera reacción es la más lenta del mecanismo, en particular la reacción que relaciona a la anilina es más rápida, por lo que la concentración de esta no afecta a la velocidad de formación de $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2^+$.

P.18 ⁶ Dado el mecanismo



- (a) Encontrar la velocidad de la desaparición de R_2 .
 (b) Considerando que k_1 , k_2 y k_3 son del mismo orden de magnitud, mientras que k_4 es 4 órdenes de magnitud más grande. Además que inicialmente $[\text{R}_2] = 0,1$. Concluya que la velocidad de la desaparición de R_2 es de primer orden.
 (c) Demuestre que la velocidad de producción de $[\text{HC}_\text{A}]$ de la cuarta reacción (r_4) es 300 veces mayor que la de la tercera reacción (r_3).

Solución.

(a) Primero encontremos la expresión de velocidad para el R_2

$$r_{\text{R}_2} = -\frac{d[\text{R}_2]}{dt} = k_1[\text{R}_2] + k_2[\text{R}_2][\text{R}] \quad (1)$$

Usando la condición del estado estacionario para los compuestos intermedios R y R' , se tiene

$$\frac{d[\text{R}]}{dt} = 2k_1[\text{R}_2] - k_2[\text{R}][\text{R}_2] + k_3[\text{R}'] - 2k_4[\text{R}]^2 = 0 \quad (2)$$

$$\frac{d[\text{R}']}{dt} = k_2[\text{R}][\text{R}_2] - k_3[\text{R}'] = 0 \quad (3)$$

⁵Esta condición se cumple cuando la segunda reacción es muy lenta con respecto a la primera, es decir, es la etapa controlante.

⁶ Control 1. Primavera 2010. Fisicoquímica. Prof: Joaquín Cortés, Gerardo Díaz y Octavio Vásquez

sumando (2) y (3), se tiene

$$[R] = \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [R_2]^{1/2} \quad (4)$$

Luego la velocidad de la desaparición de R_2

$$r_{R_2} = k_1 [R_2] + k_2 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}} [R_2]^{3/2}$$

(b) Notemos que $k_1 \approx k_2$ y $k_4 \approx 10^4 k_1$

$$r_{R_2} = k_1 [R_2] + k_1 \sqrt{\frac{k_1}{10^4 k_1}} [R_2]^{3/2} = k_1 [R_2] \left(1 + \frac{[R_2]^{1/2}}{100} \right)$$

como $[R_2] \leq 0,1$ $t > 0$

$$1 + \frac{[R_2]^{1/2}}{100} \leq 1 + \frac{\sqrt{0,1}}{100} \approx 1 \Rightarrow r_{R_2} = k_1 [R_2]$$

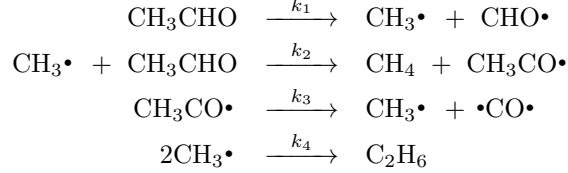
(c) Veamos que

$$\frac{r_4}{r_3} = \frac{k_4 [R]^2}{k_3 [R']} \stackrel{(3)}{=} \frac{k_4 [R]^2}{k_2 [R] [R_2]} = \frac{k_4 [R]}{k_2 [R_2]} \stackrel{(4)}{=} \frac{k_4 \sqrt{\frac{k_1}{k_4}}}{k_2 [R_2]^{1/2}}$$

Haciendo las mismas consideraciones de la parte b), se concluye que

$$\frac{r_4}{r_3} \approx 316$$

P.19 Para el siguiente mecanismo



Determine la energía de activación global de la reacción, en función de E_1 , E_2 , E_3 y E_4 . Asumiendo k_1 pequeño y que la reacción de descomposición de acetaldehído (CH_3CHO) es de orden $3/2$.

Solución. Primero encontremos la expresión de velocidad para el acetaldehído

$$r_{\text{CH}_3\text{CHO}} = -\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 [\text{CH}_3\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] \quad (a)$$

Usando la condición del estado estacionario para los radicales $\text{CH}_3\bullet$ y $\text{CH}_3\text{CO}\bullet$, se tiene

$$\frac{d[\text{CH}_3\bullet]}{dt} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_2 [\text{CH}_3\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\bullet] - 2k_4 [\text{CH}_3\bullet]^2 = 0 \quad (b)$$

$$\frac{d[\text{CH}_3\text{CO}\bullet]}{dt} = k_2 [\text{CH}_3\bullet] [\text{CH}_3\text{CHO}] - k_3 [\text{CH}_3\text{CO}\bullet] = 0 \quad (c)$$

Reemplazando (c) en (b),

$$[\text{CH}_3\bullet] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{1/2} \quad (d)$$

Reemplazando (d) en (a)

$$r_{\text{CH}_3\text{CHO}} = k_1 [\text{CH}_3\text{CHO}] + k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Como se considera $k_1 \ll 1$, se tiene

$$r_{\text{CH}_3\text{CHO}} = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

Para determinar el valor de la energía de activación del sistema, será necesario indicar que cada una de las constantes de velocidad que figura en la constante de velocidad global se puede describir mediante la expresión de Arrhenius:

$$k_i = A_i e^{-E_i/RT_i}$$

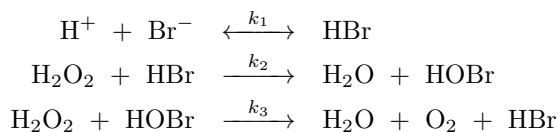
Eso significa que la constante de velocidad global en función de las constantes de las diferentes etapas en las que aparecen las respectivas energías de activación será:

$$k = k_2 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} \Rightarrow A e^{-E/RT} = A_2 e^{-E_2/RT} \sqrt{\frac{A_1 e^{-E_1/RT}}{2A_4 e^{-E_4/RT}}}$$

Agrupando términos, se concluye que

$$\Delta E_a = E_2 + \frac{1}{2}(E_1 - E_4)$$

P.20 Las disoluciones ácidas de peróxido de hidrógeno se descomponen catalíticamente al añadir pequeñas cantidades de ión bromuro, se sugiere el siguiente mecanismo:



Demostrar que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la cantidad de bromuro añadido, y deducir el orden global de la reacción.

Solución. Primero encontremos la expresión de velocidad para el peróxido

$$r_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HBr}] - k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HOBr}] \quad (\text{a})$$

Usando la condición del estado estacionario para el compuesto intermedio HOBr, se tiene

$$\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HBr}] - k_3[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HOBr}] = 0 \quad (\text{b})$$

En el equilibrio se tiene que

$$k_1 = \frac{[\text{HBr}]}{[\text{H}^+][\text{Br}^-]} \Rightarrow [\text{HBr}] = k_1[\text{H}^+][\text{Br}^-] \quad (\text{c})$$

Reemplazando (b) en (a),

$$r_{\text{H}_2\text{O}_2} = -2k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HBr}]$$

Usando (c)

$$r_{\text{H}_2\text{O}_2} = -2k_1k_2[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+][\text{Br}^-]$$

P.21 (a) La energía de activación para una determinada reacción es $9,32 \cdot 10^4 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$. Si a 27°C la constante de velocidad es $1,25 \cdot 10^{-2} \text{ [L s}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$, determine la k a 127°C .

(b) Para la reacción anterior, ¿a qué temperatura se tendrá una $k = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ [L s}^{-1} \text{ mol}^{-1}\text{]}$?

Solución.

(a) Por la Ley de Arrhenius,

$$k_{27^\circ\text{C}} = Ae^{-\frac{9,32 \cdot 10^4}{(27+273)R}} \quad \text{y} \quad k_{127^\circ\text{C}} = Ae^{-\frac{9,32 \cdot 10^4}{(127+273)R}}$$

dividiendo ambas expresiones

$$\frac{k_{127^\circ\text{C}}}{k_{27^\circ\text{C}}} = e^{-\frac{9,32 \cdot 10^4}{8,314} \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{300} \right)} \Rightarrow k_{127^\circ\text{C}} = 142,54 \text{ [Ls}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{]}$$

(b) Tenemos que $k_T = 2k_{27^\circ\text{C}}$, luego

$$\frac{k_T}{k_{27^\circ\text{C}}} = 2 = e^{-\frac{9,32 \cdot 10^4}{8,314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{300} \right)} \Rightarrow T = 305,67 \text{ K}$$

P.22 El corazón de la pulga de agua *Daphnia longispina* realiza un número fijo de latidos antes de que la pulga fallezca de muerte natural. La vida de la pulga es el doble a 15°C que a 25°C . Determina la energía de activación de la reacción que controla el ritmo de latido cardíaco de la pulga.

Solución. Al igual que en la parte (b), tenemos

$$2 = e^{\frac{\Delta E_a}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f} \right)} = e^{\frac{\Delta E_a}{8,314} \left(\frac{1}{15+273} - \frac{1}{25+273} \right)}$$

Aplicando $\ln(\cdot)$

$$\Delta E_a = \frac{288 \cdot 298 \cdot 8,314}{298 - 288} \ln(2) \Rightarrow \Delta E_a = 49458,9 \text{ [J mol}^{-1}\text{]}$$

P.23 La descomposición de un compuesto A en disolución es de primer orden, con una energía de activación de $52,3 \text{ kJ/mol}$. Una disolución con un 10 % de A se descompone un 10 % en 10 min a 10°C . ¿Qué porcentaje de descomposición se alcanzará con una disolución al 20 % después de 20 min a 20°C ?

Solución. como es de primer orden, para a moles de A

$$kt = \ln \left[\frac{a}{a-x} \right]$$

veamos que $x(t=10) = \frac{a}{10}$

$$10 \cdot k_{10^\circ\text{C}} = \ln \left[\frac{a}{a - \frac{a}{10}} \right] \Rightarrow k_{10^\circ\text{C}} = 0,01054 \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

usando la ecuación de Arrhenius, para $k_{10^\circ\text{C}}$ y $k_{20^\circ\text{C}}$

$$\frac{k_{20^\circ\text{C}}}{k_{10^\circ\text{C}}} = e^{\frac{52,3}{0,00831} \left(\frac{1}{283,15} - \frac{1}{293,15} \right)} \Rightarrow k_{20^\circ\text{C}} = 0,0225 \text{ [min}^{-1}\text{]}$$

veamos ahora

$$t \cdot k_{20^\circ\text{C}} = \ln \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{a} - y} \right]$$

si definimos δ como la descomposición, luego $y(t=20) = \delta \tilde{a}$

$$20 \cdot k_{20^\circ\text{C}} = \ln \left[\frac{\tilde{a}}{\tilde{a} - \delta \tilde{a}} \right] \Rightarrow \delta = 0,3624$$

Finalmente el porcentaje de descomposición es 36,24 %.

P.24 El valor de la constante cinética para la reacción en fase gaseosa $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ se ha medido a varias temperaturas obteniéndose los valores de la tabla siguiente. Determina A y E_a .

$k \cdot 10^{-3} \left[\frac{\text{lt}}{\text{mol} \cdot \text{seg}} \right]$	0,54	2,5	14	25	64
$T \text{ [K]}$	599	629	666	683	700

P.25 Una reacción química compleja, descrita por un determinado mecanismo, obedece a la siguiente ley de velocidad:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_1 k_3^2 \sqrt{\frac{2k_4}{k_5}} [B]$$

Los respectivos k_i están asociados a las etapas del mecanismo de reacción. Determinar la energía de activación E_a , si las energías de las etapas 1, 3, 4 y 5 son, respectivamente: 30 kJ/mol, 170 kJ/mol, 0 kJ/mol y 350 kJ/mol.

Solución. Notemos que cada constante de velocidad se puede describir mediante la Ley de Arrhenius:

$$k_i = A_i e^{-E_i/RT}$$

Eso significa que la constante de velocidad global en función de las constantes de las diferentes etapas en las que aparecen las respectivas energías de activación será:

$$\begin{aligned} k = k_1 k_3^2 \sqrt{\frac{2k_4}{k_5}} &\Leftrightarrow k = \left[\frac{2A_1^2 e^{-2E_1/RT} A_3^4 e^{-4E_3/RT} A_4 e^{-E_4/RT}}{A_5 e^{-E_5/RT}} \right]^{1/2} \\ &\Leftrightarrow k = \left(\frac{2A_1^2 A_3^4 A_4}{A_5} \right)^{1/2} e^{-\frac{1}{2RT} (2E_1 + 4E_3 + E_4 - E_5)} \end{aligned}$$

Luego

$$E_a = E_1 + 2E_3 + \frac{E_4}{2} - \frac{E_5}{2} \Rightarrow E_a = 195 \text{ kJ/mol}$$

Capítulo 2

Gases

2.1. Gases Ideales

2.2. Gases Reales

2.2.1. Ecuación de Volmer

$$P(V - nb) = nRT \quad (2.2.1)$$

2.2.2. Ecuación de Van der Waals

$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT \quad (2.2.2)$$

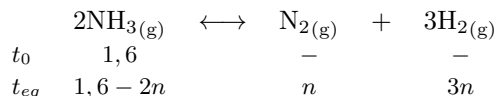
2.2.3. Comprensibilidad (z)

$$PV = znRT \quad (2.2.3)$$

Problemas Resueltos

P.1 Después de colocar 1,6 moles de gas amoníaco en un recipiente de 1600 cm³ a 25°C, éste se calienta hasta 500 K. A esta temperatura el amoníaco se descompone parcialmente en N₂ y H₂, y se mide una presión de 4,85 MPa. Calcule el número de moles de cada componente a 500 K.

Solución. Para la descomposición tenemos



calculemos los moles totales de gas

$$n_t = 1,6 - 2n + n + 3n = 1,6 + 2n$$

usando la Ley de los Gases Ideales se obtiene

$$P_t V = n_t R T \Leftrightarrow 1,6 + 2n = \frac{4,85 \text{ [MPa]} \cdot 1,6}{0,082 \cdot 500} \cdot \frac{9,87 \text{ [atm]}}{1 \text{ [MPa]}} \Rightarrow n = 0,134 \text{ mol}$$

es decir, en el equilibrio se tiene

$$n_{\text{NH}_3} = 1,332 \text{ moles} \quad n_{\text{N}_2} = 0,134 \text{ moles} \quad n_{\text{H}_2} = 0,402 \text{ moles}$$

P.2 La composición aproximada de la atmósfera es de 80 % en masa de nitrógeno y 20 % de oxígeno. ¿A qué altura respecto a la superficie de la Tierra la composición de la atmósfera será de un 90 % en masa de nitrógeno y un 10 % de oxígeno? Considere que la temperatura de la atmósfera es constante e igual a 25°C. ¿Cuál es la presión atmosférica a esa altura?

Solución. Primero notemos que la composición del aire varía con la altura, es decir, el peso molecular del aire no es constante, por lo que no podemos usar la Ley de Distribución Barométrica (para el aire), pero si es posible usarla para el nitrógeno y oxígeno:

$$P_{\text{O}_2} = P_{\text{O}_2}^\circ \exp\left(-\frac{M_{\text{O}_2} g z}{RT}\right) \quad (1)$$

$$P_{\text{N}_2} = P_{\text{N}_2}^\circ \exp\left(-\frac{M_{\text{N}_2} g z}{RT}\right) \quad (2)$$

recordemos que $P = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{MV}$, luego dividiendo (1) y (2) se tiene

$$\frac{m_{\text{O}_2}}{m_{\text{N}_2}} = \frac{m_{\text{O}_2}^\circ}{m_{\text{N}_2}^\circ} \exp\left(-\frac{[M_{\text{O}_2} - M_{\text{N}_2}] g z}{RT}\right) \quad (3)$$

reemplazando los valores conocidos en (3), obtenemos la altura

$$\frac{0,1}{0,9} = \frac{0,2}{0,8} \exp\left(-\frac{[32 - 28] \cdot 9,8 \cdot z}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 298}\right) \Rightarrow \boxed{z = 51253 \text{ m}}$$

Por otro lado, tenemos que la presión total es la suma de las presiones parciales

$$P_f = P_{\text{O}_2}^\circ \exp\left(-\frac{M_{\text{O}_2} g z}{RT}\right) + P_{\text{N}_2}^\circ \exp\left(-\frac{M_{\text{N}_2} g z}{RT}\right) \quad (4)$$

por lo que nos faltan $P_{\text{O}_2}^\circ$ y $P_{\text{N}_2}^\circ$. Como a nivel del mar la presión es de 1 atm,

$$1 = P_{\text{O}_2}^\circ + P_{\text{N}_2}^\circ \quad (5)$$

usando la Ley de los Gases Ideales se obtiene

$$\frac{P_{O_2}^\circ}{P_{N_2}^\circ} = \frac{m_{O_2}^\circ M_{N_2}}{m_{N_2}^\circ M_{O_2}} \Rightarrow \frac{P_{O_2}^\circ}{P_{N_2}^\circ} = 0,22 \quad (6)$$

Usando (5) y (6) se obtienen las presiones, reemplazando en (4)

$$P_f = 0,18 \exp\left(-\frac{32 \cdot 9,8 \cdot 51253}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 298}\right) + 0,82 \exp\left(-\frac{28 \cdot 9,8 \cdot 51253}{8,314 \cdot 10^3 \cdot 298}\right) \Rightarrow \boxed{P_f = 3 \cdot 10^{-3} \text{ atm}}$$

P.3 La Ecuación de estado de Berthelot para gases es

$$\left[P + \frac{a}{Tv^2}\right](v-b) = RT$$

(a) Demuestre que los parámetros son $a = 27R^2T_c^3/64P_c$ y $b = RT_c/8P_c$

(b) ¿Qué valor se predice para Z_c ?

Solución.

(a) Reescribiendo la ecuación

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{Tv^2} \quad (1)$$

Considerando que en el punto crítico (pc) se cumple $\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_{pc} = \left.\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right|_{pc} = 0$, tenemos

$$\left.\frac{\partial P}{\partial v}\right|_{pc} = -\frac{RT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{T_c v_c^3} = 0 \Rightarrow a = \frac{RT_c^2 v_c^3}{2(v_c-b)^2} \quad (2)$$

$$\left.\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right|_{pc} = \frac{2RT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{T_c v_c^4} = 0 \Rightarrow a = \frac{RT_c^2 v_c^4}{3(v_c-b)^3} \quad (3)$$

Igualando (2) y (3)

$$\frac{RT_c^2 v_c^3}{2(v_c-b)^2} = \frac{RT_c^2 v_c^4}{3(v_c-b)^3} \Rightarrow b = \frac{v_c}{3} \quad (4)$$

reemplazando (4) en (2)

$$\Rightarrow a = \frac{9}{8} R v_c T_c^2 \quad (5)$$

reemplazando (4) y (5) en (1)

$$P_c = \frac{RT_c}{\frac{2}{3}v_c} - \frac{\frac{9}{8} R v_c T_c^2}{T_c v_c^2} \Rightarrow v_c = \frac{3RT_c}{8P_c} \quad (6)$$

Finalmente, reemplazando (6) en (4) y (5)

$$a = \frac{27R^2T_c^3}{64P_c} \quad \text{y} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

(b) Como el coeficiente de compresibilidad es $Z = \frac{Pv}{RT}$, usando (6) se tiene

$$Z_c = \frac{P_c v_c}{RT_c} = \frac{3}{8}$$

P.4 Demostrar que las constantes a y b de la ecuación de estado de Van der Waals, en función de las coordenadas críticas, P_c y T_c son

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad \text{y} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

Solución. Dada la ecuación de Van der Waals

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1)$$

Considerando que en el punto crítico (pc) se cumple $\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_{pc} = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_{pc} = 0$, tenemos

$$\left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_{pc} = -\frac{RT_c}{(v_c-b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \Rightarrow a = \frac{RT_c v_c^3}{2(v_c-b)^2} \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial v^2} \right|_{pc} = \frac{2RT_c}{(v_c-b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \Rightarrow a = \frac{RT_c v_c^4}{3(v_c-b)^3} \quad (3)$$

Igualando (2) y (3)

$$\frac{RT_c v_c^3}{2(v_c-b)^2} = \frac{RT_c v_c^4}{3(v_c-b)^3} \Rightarrow b = \frac{v_c}{3} \quad (4)$$

reemplazando (4) en (2)

$$\Rightarrow a = \frac{9}{8} R v_c T_c \quad (5)$$

reemplazando (4) y (5) en (1)

$$P_c = \frac{RT_c}{\frac{2}{3}v_c} - \frac{\frac{9}{8}Rv_cT_c}{v_c^2} \Rightarrow v_c = \frac{3RT_c}{8P_c} \quad (6)$$

Finalmente, reemplazando (6) en (4) y (5)

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad \text{y} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

P.5 La temperatura crítica del etano es 32,3°C, la presión crítica es de 48,2 atm. Calcular el volumen crítico empleando:

(a) La ley del gas ideal.

(b) La ecuación de Van der Waals.

(c) Comparar los resultados con el valor experimental 0,139 [lt mol⁻¹].

Solución.

(a) Para un gas ideal tenemos

$$P_c v_c = RT_c \Rightarrow v_c = 0,519 \text{ [lt mol}^{-1}\text{]}$$

(b) Para usar la ecuación de Van der Waals, primero debemos calcular las constantes

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} = 5,486 \quad \text{y} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} = 0,065$$

Reemplazando los valores

$$P_c = \frac{RT_c}{v_c - 0,065} - \frac{5,486}{v_c^2} \Rightarrow v_c = 0,217 \text{ [lt mol}^{-1}\text{]}$$

(c) Los errores ($\epsilon\%$) son

$$\epsilon\% = \frac{|0,519 - 0,139|}{0,139} \cdot 100 \Rightarrow \epsilon\% = 273,4\%$$

$$\epsilon\% = \frac{|0,217 - 0,139|}{0,217} \cdot 100 \Rightarrow \epsilon\% = 35,9\%$$

P.6 Un científico propuso la siguiente ecuación de estado:

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} - \frac{B}{\bar{V}^2} + \frac{C}{\bar{V}^3}$$

muestre que la ecuación permite un comportamiento crítico. Encuentre las constantes críticas del gas en términos de B y C y una expresión para el factor de compresión crítico.

Solución. Considerando que en el punto crítico (pc) se cumple $\left. \frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right|_{pc} = \left. \frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2} \right|_{pc} = 0$, tenemos

$$\left. \frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right|_{pc} = -\frac{RT_c}{\bar{V}_c^2} + \frac{2B}{\bar{V}_c^3} - \frac{3C}{\bar{V}_c^4} = 0 \Rightarrow RT_c - \frac{2B}{\bar{V}_c} + \frac{3C}{\bar{V}_c^2} = 0 \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2} \right|_{pc} = \frac{2RT_c}{\bar{V}_c^3} - \frac{6B}{\bar{V}_c^4} + \frac{12C}{\bar{V}_c^5} = 0 \Rightarrow RT_c - \frac{3B}{\bar{V}_c} + \frac{6C}{\bar{V}_c^2} = 0 \quad (2)$$

usando (1) y (2) se obtiene que

$$B = RT_c \bar{V}_c \quad (3)$$

reemplazando esto en (1) o (2) se tiene que

$$C = \frac{RT_c \bar{V}_c^2}{3} \quad (4)$$

dividiendo (4) en (3) se tiene

$$\boxed{\bar{V}_c = \frac{3C}{B}}$$

reemplazando esta expresión en (3)

$$\boxed{T_c = \frac{B^2}{3CR}}$$

usando la ecuación de estado

$$P_c = \frac{R \cdot \frac{B^2}{3CR}}{\frac{3C}{B}} - \frac{R \cdot \frac{B^2}{3CR} \left(\frac{3C}{B} \right)}{\left(\frac{3C}{B} \right)^2} + \frac{R \cdot \frac{B^2}{3CR} \left(\frac{3C}{B} \right)^2}{\left(\frac{3C}{B} \right)^3} \Rightarrow \boxed{P_c = \frac{B^3}{27C^2}}$$

Finalmente como $Z_c = \frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c}$, se concluye que

$$Z_c = \frac{\frac{B^3}{27C^2} \cdot \frac{3C}{B}}{R \cdot \frac{B^2}{3CR}} \Rightarrow \boxed{Z_c = \frac{1}{3}}$$

Capítulo 3

Leyes de la Termodinámica

3.1. Fundamentos y Primera Ley

Definiciones

Sistema y Alrededores

El sistema¹ es la parte del universo que se desea estudiar, y los alrededores es todo el resto.

Existen 3 tipos de sistemas:

- Sistema Abierto: donde se intercambia masa, trabajo y calor con los alrededores.
- Sistema Cerrado: donde se intercambia trabajo y calor con los alrededores.
- Sistema Aislado: donde no hay intercambio con los alrededores.

Estado

“Es una situación de un sistema, definida por los valores de sus variables termodinámicas”. En los diagramas termodinámicos se representa mediante un punto.

Proceso

“Es el camino por el cual un sistema cambia de estado”. En los diagramas termodinámicos se representa mediante una línea.

Los procesos pueden ser clasificados, de acuerdo a la variable que permanece constante:

- Isotérmico, para temperatura (T).
- Isobárico, para presión (P).
- Isocórico o isostérico, para volumen (V).
- Adiabático, para calor (Q).
- Isoentálpico, para entalpía (H).
- Isoentrópico, para entropía (S).

Procesos Reversibles: *“Son aquellos en que las variables están bien definidas, durante el transcurso del proceso, por lo que pueden ser representadas en un diagrama termodinámico por una línea continua”*.

Si el proceso se ejerce rápido (ej: expansión de un gas) los volúmenes intermedios van a estar bien definidos, pero no así las presiones. Por lo que el proceso es irreversible.

¹En este capítulo se considerarán sistemas macroscópicos.

Para que sea reversible, el proceso debe ser infinitamente lento, en cuyo caso, la variable presión puede definirse en cada punto, ya que el sistema alcanza a reacomodarse. Lo que ha sucedido es que el sistema ha pasado por puntos de equilibrio representables por una línea continua. En la naturaleza no existen estos procesos, son una idealización.

Diferencial Exacta

Una diferencial dz , se dice exacta ssi

$$\int_{z_1}^{z_2} dz = z_2 - z_1 = \Delta z$$

Las variables cuyas diferenciales son exactas se llaman **Variables de Estado**, ya que sólo dependen de los valores en el estado inicial y final.

Cuando las variables dependen del proceso o camino recorrido, y no sólo del estado inicial y final, la diferencial se dice inexacta, y se representa por δz . En Termodinámica lo son δW y δQ .

3.1.1. Propiedades termodinámicas

Trabajo

El trabajo es un tipo de energía, por lo que es aditivo, es decir,

$$W = W_{mecánico} + W_{eléctrico} + W_{magnético} + W_{químico} + \dots$$

Para nuestro estudio, sólo consideraremos que $W = W_{mecánico}$, donde no hay intercambio de otros tipos de trabajo.

Expresión General del Trabajo

En mecánica clásica, el trabajo se expresa mediante

$$\delta W = \vec{F} \cdot d\vec{r}$$

Pero, por ahora, sólo nos interesarán sistemas sumergidos en un medio hidrostático, donde $\vec{F} \parallel d\vec{r}$. Luego se tiene

$$\delta W = |\vec{F}| dr$$

Por otra parte, usando la presión², se tiene que

$$\delta W = PdV \tag{3.1.1}$$

Trabajo a Presión Constante

En general para determinar el trabajo se debe conocer el proceso, como lo muestra la forma integral de (3.1.1)

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P(V) dV$$

Un caso particular es el de los procesos isobáricos, donde $P(V) = P_1 = P_2 = P_{ext}$ ³

$$W = P_{ext}(V_2 - V_1) = P_{ext}\Delta V$$

²Expresada mediante $P = \frac{|\vec{F}|}{A}$

³Dado que la presión es ejercida por los alrededores, es decir exterior, se denota por P_{ext} .

Trabajo de Proceso Reversible

Dado que en estos procesos se alcanzan equilibrios, se establece que $P_{ext} = P_{int}$ para cada punto, luego

$$\delta W = P_{int} dV$$

y la P_{int} responde a la **ecuación de estado** del sistema.

Ejemplo 3.1.1.1. El trabajo, en un proceso reversible, producido por un gas ideal:

$$\delta W = \frac{nRT}{V} dV \iff W = \int_1^2 \frac{nRT}{V} dV \quad (3.1.2)$$

donde n y T son constantes

$$W = nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (3.1.3)$$

Convención de Signos

Usemos como nemotecnía la expresión $W = P(V_2 - V_1)$

- $W > 0$, se produce cuando se expande el sistema, es decir, el sistema realiza trabajo sobre los alrededores.
- $W < 0$, se produce cuando se contrae el sistema, es decir, los alrededores realizan trabajo sobre el sistema.

Calor

- $Q < 0$, el sistema libera calor hacia los alrededores.
- $Q > 0$, el sistema capta calor desde los alrededores.

Entalpía

$$H = E + PV \quad (3.1.4)$$

Propiedades de las variables termodinámicas

- Extensivas M , son aditivas

$$M = \sum M_{partes}$$

Por ejemplo: E , H , S , V .

- Intensivas I , no son aditivas Por ejemplo: ρ , P , T .

Principio Fundamental

Sistema homogéneo de r componentes.

$$M = M(r + 2 \text{ variables})$$

$$I = I(r + 1 \text{ variable})$$

3.1.2. Primera Ley de la Termodinámica

$$Q - W = E \quad (3.1.5)$$

Para procesos reversibles e irreversibles se tiene

$$\delta Q = dE + PdV \quad (3.1.6)$$

3.2. Aplicaciones de la Primera Ley

3.2.1. Procesos a volumen y presión constantes

1) Energía del Gas Ideal

Donde $r = 1$, por lo que la energía se puede escribir⁴ $E = E(T, V, n)$, luego

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,n} dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{T,n} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial n} \right)_{T,V} dn$$

Como el sistema es un gas ideal⁵ y es cerrado ($dn = 0$), se tiene

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V,n} dT = C_V dT = n\bar{C}_V dT^6 \quad (3.2.1)$$

si n y $\bar{C}_V$ son constantes

$$\int_{E_1}^{E_2} dE = n\bar{C}_V \int_{T_1}^{T_2} dT \Rightarrow \Delta E = n\bar{C}_V \Delta T \quad (3.2.2)$$

Ejercicio 3.2.1.1. Entalpía del Gas Ideal

$$H = E(T) + PV = E(T) + nRT = H(T)$$

como $\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = 0$, se deriva respecto a T , a P constante

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT = C_P dT = n\bar{C}_P dT$$

si n y $\bar{C}_P$ son constantes

$$\Delta H = n\bar{C}_P \Delta T$$

⁴E(3 variables), donde las variables son arbitrarias, se escogen las más convenientes.

⁵El modelo de gas ideal establece $E = E(T)$, lo que implica que $\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_T = 0$

⁶Es general para G.I, no sólo para volumen constante.

2) $C_P - C_V$

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

Usando la ec. (3.1.4)⁷

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

Si se considera $E = E(V, T, n)$, además si el sistema es cerrado ($n = \text{cte}$)

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.2.3)$$

derivando (3.2.3) con respecto a T , a P cte.

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial^2 T} \right) dT + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \left(\frac{dT}{dT} \right) + \left(\frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \right) dV + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{dV}{dT} \right)_P$$

Dado que el orden de magnitud de una diferencial es despreciable con respecto al orden de una derivada.

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

Luego

$$C_P - C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Ejemplo 3.2.1.1. Relación para G.I, para este caso:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P}$$

Por lo que se obtiene

$$C_P - C_V = nR$$

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$$

3) Relaciones procesos adiabáticos, reversibles, cerrados para gases ideales

Por ser adiabático $\delta Q = 0$, se obtiene $dE = -\delta W$, y usando (3.1.2) y (3.2.1)

$$n\bar{C}_V dT = -nRT \frac{dV}{V}$$

como $C_P - C_V = nR$ y tomando $\gamma \equiv \frac{C_P}{C_V} = \frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V}$

$$\frac{dT}{T} = (1 - \gamma) \frac{dV}{V}$$

Dado que γ es constante, integrando

$$TV^{\gamma-1} = k_1$$

o bien, entre estados (1) y (2) en la misma adiabática

$$\left(\frac{T_1}{T_2} \right) = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad (3.2.4)$$

⁷ C y $\bar{C} = \frac{C}{M} \quad \forall C$

Una aplicación de esto es el **Mecanismo de Linden**

$$\bar{C}_P - \bar{C}_V = R > 0 \Rightarrow \bar{C}_P > \bar{C}_V \Rightarrow \gamma = \frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V} > 1$$

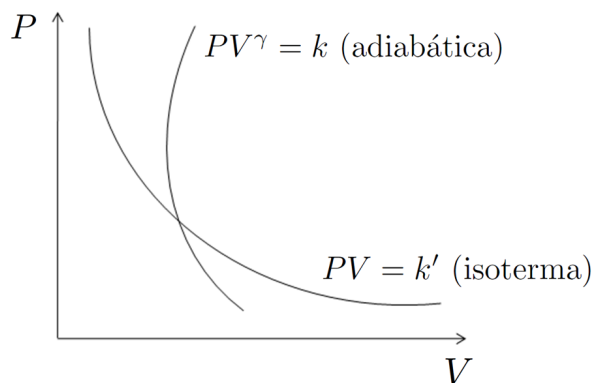
Considerando (3.2.4) y que $\gamma > 1$, se obtiene que $V_2 > V_1 \Rightarrow T_1 > T_2$. Lo que significa que al producirse una expansión adiabática, baja la temperatura del sistema. Lo cual es útil para producción de $N_{2(l)}$ y $aire_{(l)}$.

Usando $PV = nRT$ se desprenden 2 relaciones más:

$$PV^\gamma = k_2$$

$$T^\gamma P^{1-\gamma} = k_3$$

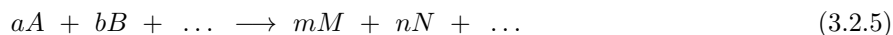
Gráficamente se tiene que:



3.2.2. Relaciones entre Propiedades Termodinámicas

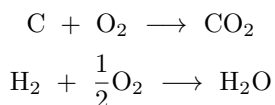
3.2.3. Termoquímica

Consiste en la aplicación del primer principio en reacciones químicas, como:



Reacción de Formación

“Es aquella en que se forma una sustancia a partir de sus **elementos**, los cuales son sustancias estables de un sólo tipo de átomos”. Por ejemplo:



Entalpía de Reacción

Abarca todas las entalpías como por ejemplo: de combustión, formación, disolución, etc. Esta se mide en condiciones estándar como son 25°C y 1 atm.

$$\Delta H_r = \sum_i x \bar{H}_i^\circ(\text{productos}) - \sum_i y \bar{H}_i^\circ(\text{reactantes})$$

Ley de Lavoisier-Laplace

Para la reacción



Donde las entalpías de reacción

$$\Delta \vec{H}_r = H_C - H_A - H_B$$

$$\Delta \overleftarrow{H}_r = H_A + H_B - H_C$$

Luego, la ley establece

$$\boxed{\Delta \vec{H}_r = -\Delta \overleftarrow{H}_r}$$

Ley de Hess

Cuando los reactivos se transforman en productos, el cambio de entalpía es independiente si se efectúa en un paso o en una serie de estos.

$$\Delta H_{neta} = \sum \Delta H_r$$

Leyes de Kirchhoff

Para reacciones como (5.2.5) es posible extender el cálculo de entalpías de reacción para temperaturas distintas de 25°C.

$$\Delta H_r(T_2) = \Delta H_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_P^s dT$$

y usando $\Delta H_r = \Delta E_r + RT\Delta n$, se obtiene:

$$\Delta E_r(T_2) = \Delta E_r(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_V dT$$

$\overline{C}_P$ y $\overline{C}_V$ en función de la temperatura

No existe expresión teórica, sino que se deben determinar experimentalmente y se expresan como polinomios:

$$\overline{C}_P(T) = a + bT + cT^2 + \dots$$

$$\overline{C}_V(T) = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \dots$$

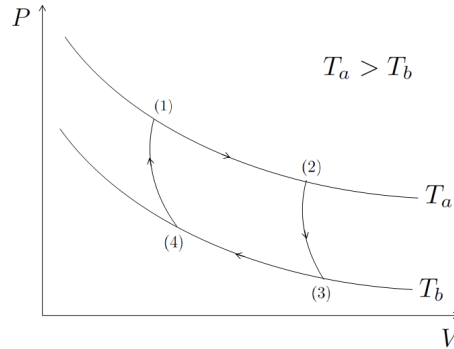
Donde $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ son constantes experimentales.

⁸Donde $\Delta C_P = (m\overline{C}_P(m) + n\overline{C}_P(n) + \dots) - (a\overline{C}_P(a) + b\overline{C}_P(b) + \dots)$

3.3. La Segunda Ley de la Termodinámica

3.3.1. Ciclo de Carnot

Es probable que el ciclo reversible más conocido sea el **ciclo de Carnot**, el cual se compone de cuatro procesos reversibles, dos isotérmicos y dos adiabáticos, como muestra la figura



Otra forma de ver el ciclo es la siguiente:

$$(1) \xrightarrow{\text{isoterma}} (2) \xrightarrow{\text{adiabática}} (3) \xrightarrow{\text{isoterma}} (4) \xrightarrow{\text{adiabática}} (1)$$

Podemos calcular el trabajo neto del ciclo, de la siguiente manera

$$\begin{aligned} W_{neto} &= W_{12} + W_{23} + W_{34} + W_{41} \\ &= nRT_a \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - n\bar{C}_V(T_a - T_b) + nRT_b \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) - n\bar{C}_V(T_b - T_a) \\ &= nRT_a \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + nRT_b \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) \end{aligned}$$

La *eficiencia o rendimiento* se define como la fracción de calor absorbido que se convierte en trabajo, es decir,

$$\eta = \frac{W_{neto}}{Q_{abs}}$$

Luego, para este caso $Q_{abs} = Q_{12}$ ⁹, por lo que se tiene

$$\eta = \frac{T_a \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) + T_b \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)}{T_a \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}$$

Además para los procesos adiabáticos, donde $TV^{\gamma-1} = k$, se tiene

$$\frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \text{y} \quad \frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{\gamma-1}$$

por lo que se puede establecer que $\ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = -\ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right)$, obteniéndose

$$\eta = \frac{T_a - T_b}{T_a} = 1 - \frac{T_b}{T_a} \quad (3.3.1)$$

Además para un ciclo se tiene que $\Delta E_{ciclo} = 0 \Rightarrow W_{neto} = Q_{abs} - |Q_{ced}|$, por lo tanto

$$\eta = \frac{Q_{abs} - |Q_{ced}|}{Q_{abs}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{abs}} \quad (3.3.2)$$

Igualando (3.3.1) y (3.3.2), se concluye que

$$\frac{Q_{abs}}{T_a} = \frac{|Q_{ced}|}{T_b}$$

⁹ Como $V_2 > V_1 \Rightarrow W_{12} > 0$, y dado que para G.I. $E = f(T) \Rightarrow \Delta E_{12} = 0 \Rightarrow W_{12} = Q_{12} > 0$.

3.3.2. Teorema de Clausius

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

3.3.3. Entropía

La *entropía* se define como:

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \quad [\text{ue}]^{10} \quad (3.3.3)$$

A continuación se presentan expresiones de la entropía para casos particulares:

I) Procesos Isobáricos

Si se considera $\delta Q_P = n\bar{C}_P dT$, se tiene

$$dS = n\bar{C}_P \frac{dT}{T} \iff \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{n\bar{C}_P}{T}$$

Integrando, con $\bar{C}_P$ constante

$$\Delta S = n\bar{C}_P \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

II) Procesos Isocóricos

Si se considera $\delta Q_V = n\bar{C}_V dT$, se tiene

$$dS = n\bar{C}_V \frac{dT}{T} \iff \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{n\bar{C}_V}{T}$$

Integrando, con $\bar{C}_V$ constante

$$\Delta S = n\bar{C}_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

III) Procesos para G.I.

Usando (3.1.6) para procesos reversibles se tiene

$$TdS = dE + PdV \iff dS = \frac{dE + PdV}{T}$$

Como es G.I. se puede usar la ecuación de estado y (3.2.1), queda

$$dS = \frac{n\bar{C}_V dT}{T} + \frac{nRdV}{V} \quad (3.3.4)$$

Integrando, con $\bar{C}_V$ constante

$$\Delta S = n\bar{C}_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) + nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

Si V es constante, es decir $V_1 = V_2$, se reduce al caso **II**).

¹⁰Se define la unidad entrópica (ue), $1 [\text{ue}] = 1 [\text{cal K}^{-1}]$

Ejercicio 3.3.3.2. Expresar la ecuación (3.3.4) en función de n , R , T , P y $\bar{C}_P$

$$PV = nRT \Rightarrow PdV + VdP = nRdT \Leftrightarrow \frac{nRdV}{V} = \frac{nRdT}{T} - \frac{nRdP}{P}$$

Usando $\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$, se obtiene

$$dS = \frac{n\bar{C}_P dT}{T} - \frac{nRdP}{P}$$

Integrando, con $\bar{C}_P$ constante

$$\Delta S = n\bar{C}_P \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) - nR \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$$

Si P es constante, es decir $P_1 = P_2$, se reduce al caso **I**).

NOTA Integrando en forma indefinida (3.3.4), se tiene:

$$S = n\bar{C}_V \ln T + nR \ln V + nS'_0$$

donde nS'_0 es la constante de integración

IV) Procesos a P y T constantes

Usando (3.1.6) se tiene

$$TdS = dE + PdV \Leftrightarrow T\Delta S = \Delta E + P\Delta V$$

Como P es constante es válido que $P = P_1 = P_2$

$$\begin{aligned} T\Delta S &= (E_2 - E_1) + (P_2V_2 - P_1V_1) \\ &= \underbrace{(E_2 + P_2V_2)}_{H_2} - \underbrace{(E_1 + P_1V_1)}_{H_1} \\ &\Rightarrow \boxed{\Delta S = \frac{\Delta H}{T}} \end{aligned}$$

Ej) Cambios de Fase

$$\begin{array}{lll} (L) \xrightarrow{\text{vaporización}} (G) & \Delta H > 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \\ (G) \xrightarrow{\text{condensación}} (L) & \Delta H < 0 \Rightarrow \Delta S < 0 \\ (S) \xrightarrow{\text{fusión}} (L) & \Delta H > 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \\ (L) \xrightarrow{\text{solidificación}} (S) & \Delta H < 0 \Rightarrow \Delta S < 0 \\ (S) \xrightarrow{\text{sublimación}} (G) & \Delta H > 0 \Rightarrow \Delta S > 0 \end{array}$$

3.3.4. Funciones de Gibbs y de Helmholtz

3.3.5. Criterio de Espontaneidad. Equilibrio Termodinámico

3.3.6. Potenciales termodinámicos

1) Energía Interna (E)

$$E = W - Q$$

2) Entalpía (H)

$$H = E + PV$$

3) Energía Libre de Helmholtz (A)

$$A = E - TS$$

4) Energía Libre de Gibbs (G)

$$G = A + PV = E + PV - TS = H - TS$$

Es posible expresar los potenciales en forma diferencial:

- $dE = TdS - PdV$
- $dH = TdS + VdP$
- $dA = -PdV - SdT$
- $dG = VdP - SdT$

3.3.7. Ecuaciones de Maxwell y Gibbs-Helmholtz

Para lo que sigue usaremos una identidad entre derivadas parciales. Si $z = f(x, y)$, entonces

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

Es decir, $dz = Mdx + Ndy$, por lo tanto se tiene

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right) \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)$$

considerando el **Teorema de Schwartz**, se concluye que

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y \quad (3.3.5)$$

Usando (3.3.5) y los potenciales termodinámicos, se encuentran las siguientes expresiones

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T & \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \end{aligned}$$

las cuales se denominan **ecuaciones de Maxwell**.

Ahora nos interesa estudiar la variación de la energía libre de Gibbs con respecto a la temperatura, para lo que procedemos de la siguiente forma

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T}\right)\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{G}{T^2} \quad (3.3.6)$$

Si consideramos que $dG = VdP - SdT$, que a presión constante se reduce a

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

lo que sumado a que $G = H - TS$, permite reescribir (3.3.6) como

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

expresión denominada **ecuación de Gibbs-Helmholtz**.

3.3.8. La Tercera Ley de la Termodinámica. Valores absolutos de la Entropía

A partir de la mecánica estadística, se establece que la entropía de un sistema se relaciona con el número total de estados posible del sistema (Ω), que se expresa mediante la **relación de Boltzmann** como

$$S = k_B \ln \Omega$$

La **tercera ley de la termodinámica** establece que la entropía de una sustancia pura cristalina a la temperatura de cero absoluto es cero, por lo tanto

$$\Delta S = \bar{S}(T, P) - \bar{S}(0, P) = \bar{S}(T, P)$$

Además la entropía absoluta standard ($P = 1 \text{ atm}$) que aparece en tablas y es determinada experimentalmente midiendo $\bar{C}_P(T)$, se calcula mediante

$$\bar{S}^\circ(T) = \int_0^T \bar{C}_P d \ln T + \underbrace{\sum_i \frac{\Delta \bar{H}_i}{T_i}}_{\text{cambios de estado}}$$

Ahora, supongamos que no se conoce $\bar{C}_P$ a $T < T_1$, para lo cual se utiliza la **extrapolación de Debye** para un sólido cristalino, la que establece que

$$\bar{C}_P(T) = BT^3, \quad T < 10 \text{ K}$$

donde B es una constante. Por lo que finalmente, la entropía absoluta standard es

$$\bar{S}^\circ(T) = \frac{BT_1^3}{3} + \int_{T_1}^{T_2} \bar{C}_P d \ln T + \sum_i \frac{\Delta \bar{H}_i}{T_i}$$

Problemas Resueltos

P.1 ¹¹ La ecuación de estado de un gas esta dada por:

$$v \left(P + \frac{k}{v^2} \right) = RT$$

donde las unidades de v y P son m^3/kmol y kPa , respectivamente. $0,5 \text{ kmol}$ de este gas se expanden de 2 a 4 m^3 a una temperatura constante de 300 K . Determine el trabajo (en kJ) efectuado durante este proceso, para $k = 10 \frac{[\text{m}^3]^2 \cdot [\text{kPa}]}{[\text{kmol}]^2}$.

Solución. Primero notemos que $V = n \cdot v$, además usando la definición de trabajo

$$W = \int_2^4 P dV = \int_2^4 \left(\frac{nRT}{V} - \frac{kn^2}{V^2} \right) dV = nRT \int_2^4 \frac{dV}{V} - kn^2 \int_2^4 \frac{dV}{V^2}$$
$$W = nRT \ln \left(\frac{4}{2} \right) + kn^2 \left[\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \right]$$

como $n = 0,5 \text{ [kmol]}$, $T = 300 \text{ [K]}$ y $R = 8,314 \cdot 10^3 \frac{[\text{N m}]}{[\text{kmol K}]}$

$$W = 0,5 \text{ [kmol]} \cdot 8,314 \cdot 10^3 \frac{[\text{N}] \cdot [\text{m}]}{[\text{kmol}] \cdot [\text{K}]} \cdot 300 \text{ [K]} \cdot \ln(2) + 10 \frac{[\text{m}^3]^2 \cdot [\text{kPa}]}{[\text{kmol}]^2} \cdot (0,5)^2 \text{ [kmol]}^2 \cdot -\frac{1}{4} [\text{m}^3]^{-1}$$
$$W = 864424 \text{ [N]} \cdot [\text{m}] - 0,625 \text{ [m}^3] \cdot [\text{kPa}]$$

Finalmente se tiene

$$W = 863,8 \text{ [kJ]}$$

P.2 Diez moles de etileno se comprimen isotérmicamente desde un estado inicial ($P = 21,7 \text{ bar}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $v = 1000 \text{ [cm}^3\text{mol}^{-1}]$) a $100 \text{ [cm}^3\text{mol}^{-1}]$. Bajo esas condiciones, el gas se comporta según la ecuación de Van der Waals.

(a) Encuentre la presión final.

(b) Determine el trabajo requerido para comprimir el gas.

Considere que $P_c = 50,4 \text{ bar}$, $T_c = 282,3 \text{ K}$.

Solución.

(a) Para usar la ecuación de Van der Waals, primero debemos calcular las constantes

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} = 4,545 \quad \text{y} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} = 0,058$$

dado que en el estado final $v_f = 0,1 \text{ [lt mol}^{-1}]$, luego

$$P_f = \frac{RT}{v_f - b} - \frac{a}{v_f^2} = \frac{0,082 \cdot 298}{0,1 - 0,058} - \frac{4,545}{0,1^2} \Rightarrow P_f = 127,3 \text{ atm}$$

(b) Para el trabajo, $\delta W = nPdv$, tenemos

$$W = n \int_{v_i}^{v_f} P dv = 10 \int_1^{0,1} \left(\frac{0,082 \cdot 298}{v - 0,058} - \frac{4,545}{v^2} \right) dv \Rightarrow W = -8,5 \text{ [kcal]}$$

¹¹ Ejercicio 1. Otoño 2011. Termodinámica Aplicada. Prof: Francisco Gracia

P.3¹² A partir de la definición de la entalpía ($H = E + PV$) y la 1ª ley de la termodinámica, derive una expresión para el cambio de entalpía (ΔH) desde la temperatura T_1 a la temperatura T_2 , para n moles de un gas ideal, en un proceso adiabático.

Solución.

■ **Opción 1 (Diferenciales):** dado que se trata de un gas ideal, podemos reescribir la entalpía como:

$$H = E + nRT$$

escribiendo de forma diferencial esta ecuación tenemos

$$dH = dE + nRdT$$

y dado que $dE = n\bar{C}_V dT$,

$$dH = n\bar{C}_V dT + nRdT = n(\bar{C}_V + R)dT$$

como $\bar{C}_P - \bar{C}_V = R$, si integramos podemos concluir

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{T_1}^{T_2} n\bar{C}_P dT \Rightarrow \Delta H = n\bar{C}_P(T_2 - T_1)$$

esto es válido sólo si n y $\bar{C}_P$ son constantes.

■ **Opción 2 (Derivadas Parciales):** Primero suponemos que $H = H(T, P)$, luego

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

Por otro lado, usando gases ideales podemos escribir la entalpía como:

$$H = E(T)^{13} + PV = E(T) + nRT = H(T)$$

lo que implica que $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = 0$, es decir,

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT = C_P dT = n\bar{C}_P dT$$

si n y $\bar{C}_P$ son constantes, concluimos que

$$\Delta H = n\bar{C}_P \Delta T$$

P.4 Un mol de un gas de Clausius, $P(v - b) = RT$ con $b = 0,415$ [lt mol⁻¹], donde $\bar{C}_v = 2,5R$, experimenta un proceso reversible e isocórico desde $P_1 = 10$ atm y $V_1 = 10$ lt hasta que alcanza la presión final de equilibrio, $P_2 = 1$ atm. Determinar el calor y el trabajo intercambiados por el gas, así como los incrementos que sufren su energía interna y su entalpía.

Solución. Al ser un proceso isocórico, $\delta W = PdV = 0 \Rightarrow W = 0$; para la energía interna tenemos

$$\Delta E = n\bar{C}_v \Delta T = \bar{C}_v \left(\frac{P_2}{R} - \frac{P_1}{R}\right)(v - b) = \frac{\bar{C}_v}{R}(P_2 - P_1)(v - b) = -21,9 \text{ kJ}$$

De acuerdo con la primera ley

$$Q = \Delta E + W = -21,9 \text{ kJ}$$

Finalmente, el incremento de entalpía vale

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta E + (P_2 - P_1)V_1 = -31 \text{ kJ}$$

¹² Control 1. Otoño 2012. Fisicoquímica. Prof: Ricardo Letelier y Edgar Mosquera

¹³ El modelo de gas ideal establece $E = E(T)$.

P.5 Si un gas ideal se somete a una expansión poliprótica reversible, donde se cumple que $PV^n = k$, donde k y n son constantes, con $n \geq 1$. Considerando que $R = 1,987$ [cal/mol K]

(a) Calcular el trabajo para esta expansión, si un mol de gas se expande desde V_1 a V_2 y si $T_1 = 300^\circ\text{C}$, $T_2 = 200^\circ\text{C}$ y $n = 2$.

(b) Si $\bar{C}_V = 5$ [cal/mol K], calcular ΔE y Q .

Solución.

(a) Para el trabajo tenemos que

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} \frac{k}{V^2} dV = \frac{k}{V_1} - \frac{k}{V_2} = R(T_1 - T_2) = 198,7 \text{ [cal]}$$

(b) Como se trata de un gas ideal

$$\Delta E = \bar{C}_V(T_2 - T_1) = -500 \text{ [cal]}$$

Usando la primera ley, tenemos

$$Q = W + \Delta E = 198,7 - 500 = -301,3 \text{ [cal]}$$

P.6 A temperatura constante, el efecto de la presión en el volumen de un líquido se describe por la ecuación:

$$V = V_0[1 - \beta(P - P_0)]$$

Para este sistema $\beta = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$. Determinar el cambio de volumen y el trabajo que se realiza cuando el sistema de $0,28 \text{ m}^3$ se somete a un cambio de presión desde 1 a 50 bar de manera reversible. Exprese el trabajo en kJ.

Solución. Notemos que la variación de volumen es

$$\Delta V = -V_0 \cdot \beta(P - P_0) = -280 \cdot \frac{6,9}{10^5} \cdot (50 - 1) \Rightarrow \Delta V = -0,95 \text{ lt}$$

Para el caso del trabajo tenemos que

$$W = \int_{280}^{279,05} \left(\frac{1}{\beta} - \frac{V}{\beta V_0} + P_0 \right) dV = \int_{280}^{279,05} \left(\frac{1}{6,9 \cdot 10^{-5}} - \frac{V}{6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 280} + 1 \right) dV$$

Finalmente, el trabajo en kJ es

$$W = -2,43 \text{ [kJ]}$$

P.7 Se somete un mol de gas ideal a un proceso de expansión entre un estado inicial (P_1, V_1) y uno final (P_2, V_2) , ambos a la misma temperatura T_a . El proceso consiste en dos isócoras a volúmenes V_1 y uno intermedio entre los estados V' y dos isóbaras a las presiones de oposición exteriores al sistema P' y P_2 . Si el estado (P', V') está en la misma isoterma que los estados inicial y final T_a , calcule:

(a) Valor de P' en función de P_1 y P_2 para el cual el trabajo del proceso total es máximo.

(b) Valor del trabajo de la parte anterior en función de T_a , P_1 y P_2 .

Solución.

(a) Para el trabajo, $\delta W = PdV$, por lo que para procesos isocóricos no hay trabajo,

$$W = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V'} P' dV + \int_{V'}^{V_2} P_2 dV = P'(V' - V_1) + P_2(V_2 - V')$$

como es un gas ideal

$$W = 2RT_a - \frac{P'RT_a}{P_1} - \frac{P_2RT_a}{P'}$$

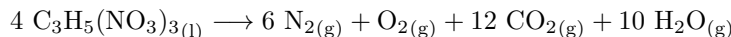
Para maximizar el trabajo, debemos calcular $\frac{dW}{dP'} = 0$

$$\frac{dW}{dP'} = -\frac{RT_a}{P_1} + \frac{P_2RT_a}{P'^2} = 0 \Rightarrow P'_{\text{máx}} = \sqrt{P_1 P_2}$$

(b) De la parte anterior tenemos

$$W_{total} = RT_a \left[2 - \frac{\sqrt{P_1 P_2}}{P_1} - \frac{P_2}{\sqrt{P_1 P_2}} \right] \Leftrightarrow W_{total} = 2RT_a \left[1 - \sqrt{\frac{P_2}{P_1}} \right]$$

P.8 La Nitroglicerina se descompone (explosa) vía el siguiente proceso:



Dadas las entalpías de formación siguientes:

$$\overline{H}^\circ(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_{3(l)}) = -364 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\overline{H}^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ mol}^{-1}$$

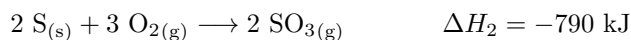
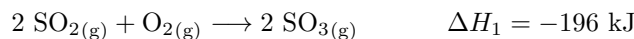
$$\overline{H}^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = -241,8 \text{ kJ mol}^{-1}$$

La entalpía de reacción (en kJ) es:

Solución.

$$\begin{aligned} \Delta H_r &= 10 \cdot \overline{H}^\circ_{(\text{H}_2\text{O})} + 12 \cdot \overline{H}^\circ_{(\text{CO}_2)} + 6 \cdot \overline{H}^\circ_{(\text{N}_2)} + \overline{H}^\circ_{(\text{O}_2)} - 4 \cdot \overline{H}^\circ_{(\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3)} \\ &\Rightarrow \Delta H_r = 10 \cdot (-241,8) + 12 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (0) - 4 \cdot (-364) = -5684 \text{ kJ} \\ &\Rightarrow \boxed{\Delta H_r = -5684 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

P.9 Usando las entalpías de reacción que se listan a continuación, entonces ΔH_r a 298 K de la siguiente reacción, $\text{S}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \longrightarrow \text{SO}_{2(g)}$, es:



Solución. Usando las ecuaciones mencionadas:

$$\begin{aligned} 2 \text{ SO}_{2(g)} + \text{O}_{2(g)} &\longrightarrow 2 \text{ SO}_{3(g)} & \Delta H_1 = -196 \text{ kJ} & / \cdot -\frac{1}{2} \\ 2 \text{ S}_{(s)} + 3 \text{ O}_{2(g)} &\longrightarrow 2 \text{ SO}_{3(g)} & \Delta H_2 = -790 \text{ kJ} & / \cdot \frac{1}{2} \\ \Rightarrow \Delta H_r &= -196 \cdot -\frac{1}{2} + -790 \cdot \frac{1}{2} \text{ kJ} \\ &\Rightarrow \boxed{\Delta H_r = -297 \text{ kJ}} \end{aligned}$$

P.10 Considere la reacción: $\text{N}_{2(g)} + 3\text{H}_{2(g)} \rightarrow 2\text{NH}_{3(g)}$ ($\Delta H_r = -92,6 \text{ kJ}$)

Si 2 moles de N_2 reaccionan con 6 moles de H_2 para formar NH_3 , calcule el ΔE para esta reacción si ocurre a 1 atm y 25°C . Suponga que la reacción es completa.

Solución. Según los datos del enunciado tenemos que:



Usando la ecuación: $\Delta H_r = \Delta E_r + P\Delta V$

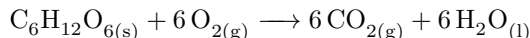
$$\Delta H_r = \Delta E_r + \Delta(nRT) = \Delta E_r + RT\Delta n^{14}$$

$$\Delta E_r = -184 - 0,0083 \cdot 298 \cdot (4 - 8)$$

$$\boxed{\Delta E_r = -174 \text{ kJ}}$$

¹⁴Sólo se consideran los gases.

P.11 ¹⁵ Considere la siguiente reacción de combustión de glucosa:



- (i) Calcule el cambio de energía libre estándar para la reacción descrita.
- (ii) Calcule la temperatura de llama de la reacción.

Datos:

$$\begin{array}{lll} \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = -1274,5 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] & \Delta S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 212,1 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] & C_P(\text{CO}_2) = 839 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg K}} \right] \\ \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) = -393,5 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] & \Delta S^\circ(\text{CO}_2) = 213,6 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] & C_P(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) = 1 \left[\frac{\text{cal}}{\text{g K}} \right] \\ \Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] & \Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 69,9 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] & C_P(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) = 37,47 \left[\frac{\text{J}}{\text{mol K}} \right] \\ \Delta H_{vap}(\text{H}_2\text{O}) = 40,65 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] & PM(\text{CO}_2) = 44 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] & PM(\text{H}_2\text{O}) = 18 \left[\frac{\text{g}}{\text{mol}} \right] \end{array}$$

Solución. Como se sabe las condiciones estándar son 25°C y 1 atm

- (i) Primero calculemos la entalpía estándar de reacción:

$$\begin{aligned} \Delta H_{rxn}^\circ &= 6 \cdot \Delta H^\circ(\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta H^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 6 \cdot \Delta H^\circ(\text{O}_2) - \Delta H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \\ &= 6 \cdot (-393,5) + 6 \cdot (-285,8) - 6 \cdot (0) - (-1274,5) \\ &= -2801,3 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \end{aligned}$$

Ahora calculemos la entropía estándar de reacción:

$$\begin{aligned} \Delta S_{rxn}^\circ &= 6 \cdot \Delta S^\circ(\text{CO}_2) + 6 \cdot \Delta S^\circ(\text{H}_2\text{O}) - 6 \cdot \Delta S^\circ(\text{O}_2) - \Delta S^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) \\ &= 6 \cdot (213,6) + 6 \cdot (69,9) - 6 \cdot (0) - (212,1) \\ &= 1,49 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol K}} \right] \end{aligned}$$

Finalmente el cambio de energía libre estándar para la reacción:

$$\begin{aligned} \Delta G_{rxn}^\circ &= \Delta H_{rxn}^\circ - T \cdot \Delta S_{rxn}^\circ \\ &= -2801,3 - 298 \cdot 1,49 \\ &= -3245,32 \left[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \right] \end{aligned}$$

- (ii) Para calcular la temperatura de llama, debemos considerar que todo el calor producido por la reacción, se utiliza en calentar los productos hasta la temperatura de llama (T_f). Es decir,

$$\Delta H_{calentamiento} = -\Delta H_{rxn}^\circ$$

Notemos que si la temperatura de llama es mayor o igual a la temperatura de ebullición del agua, tendremos un cambio de fase, lo cuál sucede en este caso. Luego tenemos,

$$\Delta H_{calentamiento} = \int_{298}^{T_f} 6 \cdot C_P(\text{CO}_2) dT + \int_{298}^{373} 6 \cdot C_P(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) dT + 6 \cdot \Delta H_{vap}(\text{H}_2\text{O}) + \int_{373}^{T_f} 6 \cdot C_P(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) dT$$

Calentamiento del CO_2 hasta la temperatura de llama:

$$\int_{298}^{T_f} 6 \cdot C_P(\text{CO}_2) dT = 6 \cdot 839 \frac{\text{J}}{\text{kg K}} \cdot 44 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \cdot (T_f - 298 \text{ K}) = 0,221 \cdot (T_f - 298) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Calentamiento del agua líquida hasta la temperatura de ebullición, 373 K:

¹⁵ Control 1. Otoño 2012. Fisicoquímica. Prof: Ricardo Letelier y Edgar Mosquera

$$\int_{298}^{373} 6 \cdot C_P(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) dT = 6 \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} \cdot 18 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}}{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}} \cdot (373 \text{ K} - 298 \text{ K}) = 33,89 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Calentamiento del vapor de agua hasta la temperatura de llama:

$$\int_{373}^{T_f} 6 \cdot C_P(\text{H}_2\text{O}_{(g)}) dT = 6 \cdot 37,47 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \cdot \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} \cdot (T_f - 373 \text{ K}) = 0,225 \cdot (T_f - 373) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Reemplazando los valores en la ecuación principal

$$2801,3 = 0,221 \cdot (T_f - 298) + 33,89 + 6 \cdot 40,65 + 0,225 \cdot (T_f - 373)$$

$$\Rightarrow T_f \approx 6000 \text{ K}$$

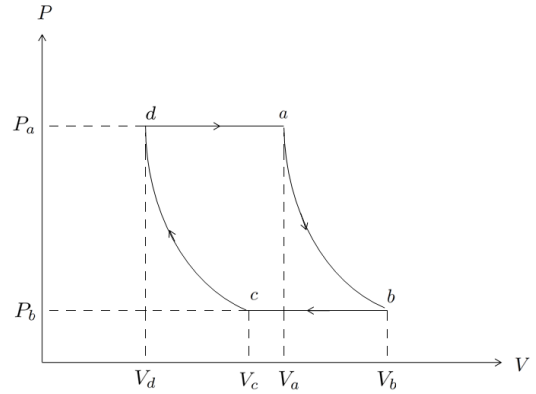
P.12 ¹⁶ El **Ciclo de Brayton** (en el que se basan las turbinas de gas) tiene el diagrama P versus V indicado en la figura: consiste de 2 isóbaras y 2 adiabáticas.

Para n moles de un gas ideal.

- Calcule ΔE , Q , W de cada etapa, en función de las temperaturas, R y $\bar{C}_P$.
- Demuestre que la eficiencia de este ciclo es:

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_b}{P_a} \right)^{R/\bar{C}_P}$$

Hint: En un proceso adiabático, $T^\gamma P^{1-\gamma} = k$.



Solución.

- $a \rightarrow b$ (adiabático)

$$Q_{ab} = 0 \Rightarrow \Delta E = -W$$

$$\Delta E_{ab} = n(\bar{C}_P - R)(T_b - T_a)$$

$$W_{ab} = n(\bar{C}_P - R)(T_a - T_b)$$

- $b \rightarrow c$ (isobárico)

$$Q_{bc} = n\bar{C}_P(T_c - T_b)$$

$$\Delta E_{bc} = n(\bar{C}_P - R)(T_c - T_b)$$

$$W_{bc} = nR(T_c - T_b)$$

- $c \rightarrow d$ (adiabático)

$$Q_{cd} = 0 \Rightarrow \Delta E = -W$$

$$\Delta E_{cd} = n(\bar{C}_P - R)(T_d - T_c)$$

$$W_{cd} = n(\bar{C}_P - R)(T_c - T_d)$$

- $d \rightarrow a$ (isobárico)

$$Q_{da} = n\bar{C}_P(T_a - T_d)$$

$$\Delta E_{da} = n(\bar{C}_P - R)(T_a - T_d)$$

$$W_{da} = nR(T_a - T_d)$$

¹⁶ Control 2. Primavera 2010. Fisicoquímica. Prof: Joaquín Cortés, Gerardo Díaz y Octavio Vásquez

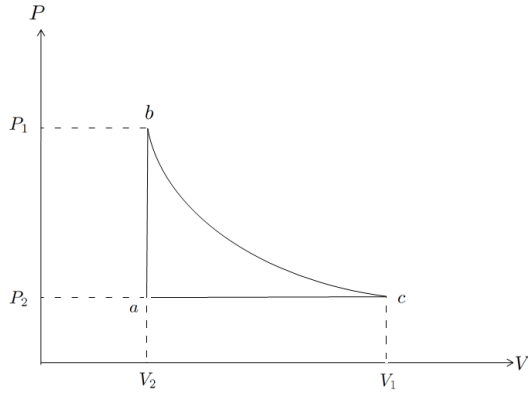
(b) La eficiencia se calcula como, $\eta = \frac{W_{neto}}{Q_{abs}}$, en este caso $Q_{abs} = Q_{da}$:

$$\begin{aligned} W_{neto} &= n(\overline{C}_P - R)(T_a - T_b) + nR(T_c - T_b) + n(\overline{C}_P - R)(T_c - T_d) + nR(T_a - T_d) \\ &= n\overline{C}_P(T_a - T_d - T_b + T_c) \end{aligned}$$

$$\eta = \frac{T_a - T_d - T_b + T_c}{T_a - T_d} = 1 - \frac{T_b - T_c}{T_a - T_d} = 1 - \frac{\left(\frac{k_1}{P_b^{1-\gamma}}\right)^{1/\gamma} - \left(\frac{k_2}{P_b^{1-\gamma}}\right)^{1/\gamma}}{\left(\frac{k_1}{P_a^{1-\gamma}}\right)^{1/\gamma} - \left(\frac{k_2}{P_a^{1-\gamma}}\right)^{1/\gamma}}$$

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_a}{P_b}\right)^{-R/\overline{C}_P} = 1 - \left(\frac{P_b}{P_a}\right)^{R/\overline{C}_P}$$

P.13¹⁷



Para 1 mol de gas ideal que cumple el ciclo abc entre la isócara ab , la adiabática bc y la isóbara ca :

(a) Demuestre que $\Delta E = 0$.

(b) Demuestre que $\Delta H = 0$.

(c) Calcule el rendimiento.

En función de las presiones P_1 y P_2 , los volúmenes V_1 y V_2 , y el calor específico $\bar{C}_V$.

Solución.

$a \rightarrow b$ (isocórico)

$$W_{ab} = 0 \Rightarrow \Delta E = Q$$

$$\Delta E_{ab} = Q_{ab} = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_1V_2 - P_2V_2)$$

$$\Delta H_{ab} = \Delta E + \Delta(PV) = (P_1V_2 - P_2V_2) \left[\frac{\bar{C}_V}{R} + 1 \right]$$

$b \rightarrow c$ (adiabático)

$$Q_{bc} = 0 \Rightarrow \Delta E = -W$$

$$\Delta E_{bc} = -W_{bc} = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_2V_1 - P_1V_2)$$

$$\Delta H_{bc} = \Delta E + \Delta(PV) = (P_2V_1 - P_1V_2) \left[\frac{\bar{C}_V}{R} + 1 \right]$$

$c \rightarrow a$ (isobárico)

$$W_{ca} = P_2(V_2 - V_1)$$

$$\Delta E_{ca} = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_2V_2 - P_2V_1)$$

$$\Delta H_{ca} = Q_{ca} = \Delta E + \Delta(PV) = (P_2V_2 - P_2V_1) \left[\frac{\bar{C}_V}{R} + 1 \right]$$

(a)

$$\Delta E = \Delta E_{ab} + \Delta E_{bc} + \Delta E_{ca} = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_1V_2 - P_2V_2) + \frac{\bar{C}_V}{R}(P_2V_1 - P_1V_2) + \frac{\bar{C}_V}{R}(P_2V_2 - P_2V_1) = 0$$

(b)

$$\Delta H = \Delta H_{ab} + \Delta H_{bc} + \Delta H_{ca} = \left[\frac{\bar{C}_V}{R} + 1 \right] (P_1V_2 - P_2V_2 + P_2V_1 - P_1V_2 + P_2V_2 - P_2V_1) = 0$$

(c)

$$W_{neto} = W_{ab} + W_{bc} + W_{ca} = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_1V_2 - P_2V_1) + P_2(V_2 - V_1)$$

y dado que el $Q_{abs} = Q_{ab}$

$$\eta = \frac{\frac{\bar{C}_V}{R}(P_1V_2 - P_2V_1) + P_2(V_2 - V_1)}{\frac{\bar{C}_V}{R}(P_1V_2 - P_2V_2)}$$

¹⁷ Examen. Otoño 2006. Fisicoquímica. Prof: Joaquín Córtes

P.14 ¹⁸ El **Ciclo de Diesel**, una idealización del motor Diesel, consta de las siguientes fases:

- **Compresión**, proceso adiabático de $a \rightarrow b$.
- **Combustión**, proceso isobárico de $b \rightarrow c$, se aporta calor Q_P .
- **Expansión**, proceso adiabático de $c \rightarrow d$, hasta el volumen inicial.
- **Última etapa**, proceso isocórico de $d \rightarrow a$, se genera calor Q_V .

- (i) Grafique el ciclo descrito.
(ii) Calcule W , Q y ΔE para cada etapa.
(iii) Determine W , Q y ΔE para el ciclo completo.
(iv) Demuestre que la eficiencia de este ciclo es:

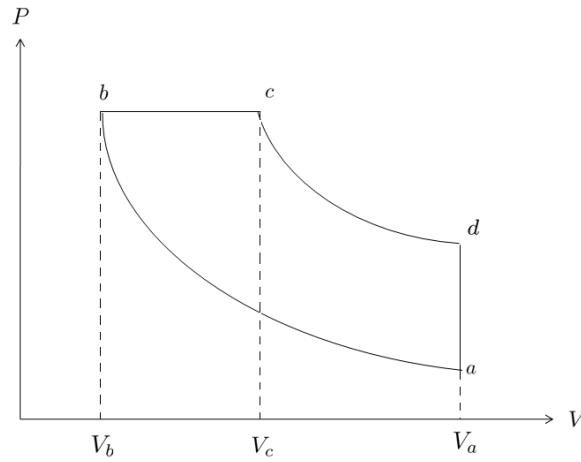
$$\eta = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left[\frac{r_v^\gamma - 1}{\gamma(r_v - 1)} \right]$$

donde

$$r = \frac{V_a}{V_b} \quad \text{y} \quad r_v = \frac{V_c}{V_b}$$

Solución.

- (i) Si $P_d > P_a$, el gráfico del ciclo sería



- (ii) Haciendo el cálculo para cada etapa, tenemos:

$a \rightarrow b$ (adiabático)

$$Q_{ab} = 0 \Rightarrow \Delta E_{ab} = -W_{ab}$$

$$\Delta E_{ab} = -W_{ab} = n\bar{C}_V(T_b - T_a) = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_b V_b - P_a V_a)$$

$b \rightarrow c$ (isobárico)

$$W_{bc} = P_b(V_c - V_b) = P_c(V_c - V_b)$$

$$\Delta E_{bc} = n\bar{C}_V(T_c - T_b) = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_c V_c - P_b V_b) = \frac{P_b \bar{C}_V}{R}(V_c - V_b)$$

$$Q_{bc} = \Delta H_{bc} = n\bar{C}_P(T_c - T_b) = \frac{\bar{C}_P}{R}(P_c V_c - P_b V_b) = \frac{P_b \bar{C}_P}{R}(V_c - V_b)$$

$c \rightarrow d$ (adiabático)

$$Q_{cd} = 0 \Rightarrow \Delta E_{cd} = -W_{cd}$$

¹⁸ Control 1. Otoño 2012. Fisicoquímica. Prof: Ricardo Letelier y Edgar Mosquera

$$\Delta E_{cd} = -W_{cd} = n\bar{C}_V(T_d - T_c) = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_d V_d - P_c V_c)$$

$d \rightarrow a$ (isocórico)

$$W_{da} = 0 \Rightarrow \Delta E_{da} = Q_{da}$$

$$\Delta E_{da} = Q_{da} = n\bar{C}_V(T_a - T_d) = \frac{\bar{C}_V}{R}(P_a V_a - P_d V_d) = \frac{V_a \bar{C}_V}{R}(P_a - P_d)$$

(iii) Calculamos el trabajo del ciclo de la siguiente forma: $W_{ciclo} = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da}$, luego

$$W_{ciclo} = n\bar{C}_V(T_a - T_b) + (P_c V_c - P_b V_b) + n\bar{C}_V(T_c - T_d)$$

de la misma manera calculamos el calor del ciclo,

$$Q_{ciclo} = n\bar{C}_P(T_c - T_b) + n\bar{C}_V(T_a - T_d)$$

finalmente calculamos el cambio de energía interna del ciclo,

$$\Delta E_{ciclo} = n\bar{C}_V(T_b - T_a) + n\bar{C}_V(T_c - T_b) + n\bar{C}_V(T_d - T_c) + n\bar{C}_V(T_a - T_d) = 0$$

(iv) Dado que la eficiencia se define como

$$\eta = \frac{W_{ciclo}}{Q_{abs}} = \frac{Q_{abs} - |Q_{ced}|}{Q_{abs}} = 1 - \frac{|Q_{ced}|}{Q_{abs}}$$

Como se absorbe calor en la combustión, $Q_{abs} = Q_P$

$$Q_{abs} = n\bar{C}_P(T_c - T_b) = \frac{P_b \bar{C}_P}{R}(V_c - V_b)$$

Dado que se cede calor en la última etapa, $Q_{ced} = Q_V$

$$Q_{ced} = n\bar{C}_V(T_a - T_d) = \frac{V_a \bar{C}_V}{R}(P_a - P_d)$$

Reemplazando en (1), y dado que $\gamma = \frac{\bar{C}_P}{\bar{C}_V}$

$$\eta = 1 - \frac{\frac{V_a \bar{C}_V}{R}(P_d - P_a)}{\frac{P_b \bar{C}_P}{R}(V_c - V_b)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V_a}{V_c - V_b} \left[\frac{P_d}{P_c} - \frac{P_a}{P_b} \right]$$

Ahora usemos la condición de adiabaticidad, $PV^\gamma = k$

$$P_a V_a^\gamma = P_b V_b^\gamma \Rightarrow \frac{P_a}{P_b} = \left(\frac{V_b}{V_a} \right)^\gamma$$

$$P_c V_c^\gamma = P_d V_d^\gamma \Rightarrow \frac{P_d}{P_c} = \left(\frac{V_c}{V_a} \right)^\gamma$$

Reemplazando en (2)

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V_a}{V_c - V_b} \left[\left(\frac{V_c}{V_a} \right)^\gamma - \left(\frac{V_b}{V_a} \right)^\gamma \right] \\ &= 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{1}{V_a^{\gamma-1}} \left[\frac{V_c^\gamma - V_b^\gamma}{V_c - V_b} \right] \cdot \frac{V_b^{\gamma-1}}{V_b^{\gamma-1}} \\ &= 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left[\frac{V_c^\gamma - V_b^\gamma}{\gamma V_b^\gamma \left(\frac{V_c}{V_b} - 1 \right)} \right] \\ &= 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}} \left[\frac{r_v^\gamma - 1}{\gamma(r_v - 1)} \right] \end{aligned}$$

- P.15** ¹⁹ Demuestre, mediante un cálculo basado en principios termodinámicos, que un vaso de agua inicialmente a 20°C, con una capacidad calórica de 1200 (J/°K) en una pieza a 20°C no puede espontáneamente extraer calor de la pieza y elevar su temperatura a 50°C.

Solución. Sabemos que la entropía cumple 2 condiciones:

- $\Delta S_{universo} = \Delta S_{entorno} + \Delta S_{sistema}$
- $\Delta S_{universo} \geq 0$

Analicemos primero, el comportamiento del entorno. Dado que no hay variaciones de volumen en la pieza, tenemos que

$$W_{entorno} = 0 \Rightarrow \Delta E_{entorno} = Q_{entorno}$$

si bien no sabemos si el proceso es reversible o irreversible, al ser la energía interna una función de estado, podemos considerar que es un proceso reversible. Luego usando la definición de entropía,

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow \Delta S_{entorno} = \frac{Q_{entorno}}{T_{entorno}}$$

si suponemos que la pieza es muy grande en comparación al vaso con agua, su temperatura permanece constante, es decir, $T_{entorno} = 20^\circ\text{C}$. Otra consideración que se debe hacer, es que todo el calor que “entrega” la pieza ($Q_{entorno}$) lo absorbe el agua, por lo que

$$Q_{entorno} = -Q_{absorbido} = -C_P(T_{final} - T_{inicial})$$

donde $T_{inicial} = 20^\circ\text{C}$ y $T_{final} = 50^\circ\text{C}$. Ahora calculemos la entropía del sistema, que al ser incompresible sería

$$\Delta S_{sistema} = C_P \ln \left(\frac{T_{final}}{T_{inicial}} \right)$$

Por lo que podemos, calcular la variación de entropía del universo

$$\Delta S_{universo} = \frac{C_P(T_{inicial} - T_{final})}{T_{entorno}} + C_P \ln \left(\frac{T_{final}}{T_{inicial}} \right)$$

como conocemos todos los datos, basta reemplazar

$$\begin{aligned} \Delta S_{universo} &= 1200 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \left[\frac{(293 \text{ K} - 323 \text{ K})}{293 \text{ K}} + \ln \left(\frac{323 \text{ K}}{293 \text{ K}} \right) \right] \\ &\Rightarrow \Delta S_{universo} = -5,89 \frac{\text{J}}{\text{K}} \end{aligned}$$

Por lo tanto este proceso no puede ocurrir espontáneamente.

- P.16** ²⁰ Un bloque de cobre (Cu) de 2 Kg a 0°C, es introducido en un recipiente aislado en el cual hay 1 mol agua gaseosa, a 100°C y 1 atm. Suponiendo que todo el vapor de agua es condensado a agua líquida. Calcule la variación total de entropía del sistema.

Datos:

- $C_P(\text{Cu}) = 0,092 \frac{\text{cal}}{\text{g K}}$
- $C_P(\text{H}_2\text{O}) = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}}$
- $\Delta H_{cond} = -9726 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$

Solución. Como el sistema es aislado, el calor se transfiere entre el cobre y el agua.

$$Q_{abs} = 2000 \cdot C_P(\text{Cu}) \cdot (T_f - 273)$$

¹⁹ Control 1. Otoño 2012. Fisicoquímica. Prof: Ricardo Letelier y Edgar Mosquera

²⁰ Control 2. Primavera 2010. Fisicoquímica. Prof: Joaquín Cortés, Gerardo Díaz y Octavio Vásquez

$$Q_{ced} = 18 \cdot C_P(\text{H}_2\text{O}) \cdot (T_f - 373) - 9726$$

Como $Q_{abs} = -Q_{ced}$

$$184(T_f - 273) = -18(T_f - 373) + 9726 \Rightarrow T_f = 330 \text{ K}$$

Notemos que la variación de la entropía está determinada tanto por la variación en la temperatura del cobre y el agua, como por el cambio de fase de esta. Como la entropía es aditiva y la presión permanece constante, se tiene:

$$\Delta S = 2000 \cdot 0,092 \cdot \ln\left(\frac{T_f}{273}\right) + 18 \cdot 1 \cdot \ln\left(\frac{T_f}{373}\right) - \frac{9726}{373}$$

Luego la entropía total es

$$\boxed{\Delta S = 6,61 \frac{\text{cal}}{\text{K}}}$$

P.17 Una máquina reversible recibe la misma cantidad de calor de dos fuentes cuyas temperaturas son $T_1=500$ K y $T_2=400$ K, produciendo trabajo y cediendo calor a un sumidero a $T_3=300$ K. Determine su rendimiento.

Hint: Suponga que $\Delta S_{máquina} = 0$

Solución. Como es un ciclo $\Delta E = 0$

$$W_{neto} = Q_{abs} - |Q_{ced}| \Rightarrow W = Q_1 + Q_2 - |Q_3|$$

Usando el Hint, se tiene

$$\Delta S_{máquina} = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} - \frac{|Q_3|}{T_3} = 0 \Rightarrow |Q_3| = T_3 \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)$$

Como la eficiencia se define $\eta = \frac{W}{Q_{abs}}$, se tiene

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2 - |Q_3|}{Q_1 + Q_2} = \frac{Q_1 + Q_2 - T_3 \left(\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \right)}{Q_1 + Q_2} = \frac{Q_1}{2Q_1} \left(2 - \frac{T_3}{T_1} - \frac{T_3}{T_2} \right) = \frac{1}{2} \left(2 - \frac{300}{500} - \frac{300}{400} \right)$$

$$\boxed{\eta = 0,325}$$

P.18 Un mol de gas ideal que se encuentra inicialmente a 25°C se expande:

(a) isotérmicamente y reversiblemente desde 20 hasta 40 [lt].

(b) isotérmicamente contra una presión de oposición nula (expansión de Joule) desde 20 hasta 40 [lt].

Calcular ΔS , Q y W para ambos procesos.

Solución.

(a) Como es isotérmico $\Delta E = 0 \Rightarrow Q = W$

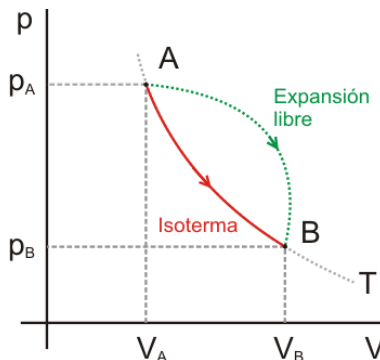
$$W = \int_{20}^{40} P dV = nRT \int_{20}^{40} \frac{dV}{V} = nRT \ln(2) = 1,716 \text{ [kJ]}$$

$$\Delta S = n\bar{C}_V \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{40}{20}\right) = nR \ln(2) = 5,76 \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

(b) Como es isotérmico $\Delta E = 0 \Rightarrow Q = W$, además

$$W = Q = \int \underbrace{P_{ext}}_{=0} dV = 0$$

La variación de entropía ΔS del gas que ha sufrido una expansión isoterma *irreversible* es la misma que la que experimenta en una expansión isoterma reversible que tenga los mismos estados inicial y final, como muestra la figura



y para la cual

$$\Delta S = \int_{20}^{40} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \int_{20}^{40} \frac{dE + \delta W}{T} = \int_{20}^{40} \frac{n\bar{C}_V dT + PdV}{T}$$

como es isoterma $dT = 0$, luego

$$\Delta S = nR \ln \left(\frac{40}{20} \right) = nR \ln(2) = 5,76 \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

Como se observa, ΔE y ΔS en ambos procesos (uno reversible y otro irreversible) son los mismos porque los estados inicial y final en ambos casos son los mismos, y E y S son funciones de estado. Sin embargo los Q y W implicados son diferentes porque las trayectorias son diferentes.

- P.19 (a)** Un mol de gas ideal ($\bar{C}_v = \frac{3}{2}R$) se expande adiabática y reversiblemente, desde 300 K y 1 atm, hasta 0,5 atm. Calcular Q , W , ΔE y ΔS .
- (b)** El mismo gas de la parte (a), inicialmente a 300 K y 1 atm, se expande adiabática e irreversiblemente contra una presión de oposición constante e igual a la presión final 0,5 atm. Calcular Q , W , ΔE y ΔS .

Solución.

(a) Como el proceso es adiabático ($Q = 0$) y reversible, $\Delta S = 0$, además para la entropía se tiene

$$\Delta S = n\bar{C}_P \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) = n(\bar{C}_v + R) \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) - nR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right)$$

reemplazando con los datos del enunciado

$$0 = \frac{5}{2}R \ln \left(\frac{T_f}{300} \right) - R \ln \left(\frac{0,5}{1} \right) \Rightarrow T_f = 227,36 \text{ K}$$

al ser $Q = 0 \Rightarrow \Delta E = -W$, luego

$$\Delta E = \bar{C}_v(T_f - T_i) = \frac{3}{2}R \cdot (227,36 - 300) \Rightarrow \Delta E = -W = -216,5 \text{ [cal]}$$

(b) Inicialmente tenemos $V_i = \frac{RT_i}{P_i} = 24,6 \text{ [lt]}$, y en el estado final

$$P_f V_f = RT_f \Rightarrow V_f = 0,164 \cdot T_f \quad (1)$$

para el trabajo tenemos

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P_{oposición} dV \Rightarrow W = 0,5 \cdot (V_f - 24,6) [\text{lt} \cdot \text{atm}] \cdot 24,2 \frac{[\text{cal}]}{[\text{lt} \cdot \text{atm}]}$$

para la energía se tiene

$$\Delta E = \bar{C}_v(T_f - T_i) \Rightarrow \Delta E = 2,98 \cdot (T_f - 300) [\text{cal}]$$

además como $Q = 0 \Rightarrow \Delta E = -W$, es decir

$$2,98 \cdot (T_f - 300) = 12,1 \cdot (24,6 - V_f) \quad (2)$$

Usando (1) y (2), se tiene que $T_f = 240 \text{ K}$ y $V_f = 39,37 \text{ lt}$, por lo tanto

$$\Delta E = \bar{C}_v(T_f - T_i) = 2,98 \cdot (240 - 300) \Rightarrow \Delta E = -W = -178,8 [\text{cal}]$$

Si bien para un proceso irreversible, no se conoce el camino recorrido, si se conocen los estados inicial y final. Por lo que la entropía, al ser una función de estado, se calcula de manera análoga al caso de un proceso reversible.

$$\Delta S = n\bar{C}_v \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

reemplazando los datos, se tiene

$$\Delta S = 2,98 \ln\left(\frac{240}{300}\right) + 1,987 \ln\left(\frac{39,37}{24,6}\right) \Rightarrow \Delta S = 0,269 [\text{cal K}^{-1}]$$

P.20 Una masa m de líquido a temperatura T_1 se mezcla con αm del mismo líquido a temperatura T_2 en un recipiente aislado térmicamente. Calcule el cambio de entropía, y pruebe que es necesariamente positivo, para $\alpha = 1$. Suponga C_P conocido.

Solución. Dado que se trata de líquidos incompresibles, se tiene que

$$\Delta S_i = m_i \cdot C_P \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$$

Para la mezcla se tiene

$$\Delta S = m \cdot C_P \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + \alpha m \cdot C_P \ln\left(\frac{T_f}{T_2}\right) = m \cdot C_P \ln\left(\frac{T_f^{1+\alpha}}{T_1 T_2^\alpha}\right)$$

Por lo que resta encontrar T_f , donde usamos que $Q_{abs} = -Q_{ced}$

$$m \cdot C_P(T_f - T_1) = -\alpha m \cdot C_P(T_f - T_2) \Rightarrow T_f = \frac{T_1 + \alpha T_2}{1 + \alpha}$$

Por lo tanto el cambio de entropía es

$$\Delta S = (1 + \alpha)m \cdot C_P \ln\left(\frac{T_1 + \alpha T_2}{(1 + \alpha)^{1+\alpha} \sqrt[1+\alpha]{T_1 T_2^\alpha}}\right)$$

Para $\alpha = 1$, el cambio de entropía es

$$\Delta S = 2m \cdot C_P \ln\left(\frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}}\right)$$

Vemos que

$$\begin{aligned} (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2 &\geq 0 \\ T_1 + T_2 &\geq 2\sqrt{T_1 T_2} \\ \frac{T_1 + T_2}{2\sqrt{T_1 T_2}} &\geq 1 \end{aligned}$$

Por lo tanto la entropía de la mezcla aumenta.

P.21 ²¹ Considere un sistema consistente de 2 moles de $\text{CO}_{2(g)}$, inicialmente a 25°C y 10 atm, y confinado en

²¹ Ejercicio 6. Otoño 2011. Físicoquímica. Prof: Rodrigo Espinoza

cilindro de sección transversal de 10 cm^2 . Se permite al sistema expandir adiabáticamente contra una presión externa de 1 atm hasta que el pistón se ha movido 20 cm . Asuma que el dióxido de carbono se comporta como un gas ideal con $\bar{C}_V = 28,8 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$ y calcule Q , W , ΔE , T_f y ΔS .

Solución. El trabajo por definición es

$$W = \int P_{ext} dV = P_{ext} \underbrace{\Delta V}_{10\text{cm}^2 \cdot 20\text{cm}} = 0,2 [\text{atm} \cdot \text{lt}] \cdot \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ lt}} \cdot \frac{1 \text{ Pa}}{9,87 \cdot 10^{-6} \text{ atm}} = 20,26 [\text{J}]$$

Como es adiabático, $Q = 0 \Rightarrow \Delta E = -W$, luego

$$\Delta E = n\bar{C}_V \Delta T = 2 \cdot 28,8 \cdot \Delta T = -20,26$$

Por lo que

$$\Delta T = -0,35 \Rightarrow T_f = 297,8 \text{ K}$$

Para la entropía tenemos que

$$\Delta S = n\bar{C}_V \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_f}{V_1}\right) = n\bar{C}_V \ln\left(\frac{T_f}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_1 + \Delta V}{V_1}\right)$$

Y dado que $V_1 = 4,89 \text{ lt}$

$$\Rightarrow \Delta S = 0,599 \left[\frac{\text{J}}{\text{K}} \right]$$

P.22 Un recipiente adiabático y de paredes rígidas ($W = 0$) está dividido en 2 partes de $7,50$ litros cada una, mediante un tabique delgado no conductor. Uno de los recintos contiene $0,5$ moles de He a 100°C , y el otro 1 mol de H_2 a 0°C . Ambos son gases ideales donde $\bar{C}_V(\text{He}) = \frac{3}{2}R$ y $\bar{C}_V(\text{H}_2) = \frac{5}{2}R$. Si se rompe el tabique:

(a) ¿Cuáles serán la temperatura y presión finales?

(b) Calcule el cambio entrópico en el proceso.

Solución.

(a) Como $Q = W = 0 \Rightarrow \Delta E = 0$

$$\begin{aligned} \Delta E = \Delta E_{\text{H}_2} + \Delta E_{\text{He}} &= 1 \cdot \frac{5}{2}R \cdot (T_f - 273) + 0,5 \cdot \frac{3}{2}R \cdot (T_f - 373) = 0 \\ \Rightarrow T_f &= 296,1 [\text{K}] \end{aligned}$$

Como ambos son gases ideales, y dado que $n_t = 1,5 [\text{mol}]$ y $V_{total} = 15 [\text{lt}]$

$$P_f = \frac{n_t R T_f}{V_{total}} = \frac{1,5 \cdot 0,08205 \cdot 296,1}{15} = 2,43 [\text{atm}]$$

(b) Notemos que $\Delta S = \Delta S_{\text{H}_2} + \Delta S_{\text{He}}$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{H}_2} &= 1 \cdot \frac{5}{2}R \cdot \ln\left(\frac{296,1}{273}\right) + 1 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{15}{7,5}\right) = 1,78 \left[\frac{\text{cal}}{\text{K}} \right] \\ \Delta S_{\text{He}} &= 0,5 \cdot \frac{3}{2}R \cdot \ln\left(\frac{296,1}{373}\right) + 0,5 \cdot R \cdot \ln\left(\frac{15}{7,5}\right) = 0,34 \left[\frac{\text{cal}}{\text{K}} \right] \\ \Rightarrow \Delta S &= 2,12 \left[\frac{\text{cal}}{\text{K}} \right] \end{aligned}$$

P.23 Para el siguiente proceso, consistente en llevar 1 mol de agua líquida, a 20°C y 1 atm, a agua gaseosa a 250°C y 1 atm, determinar la variación de entropía y entalpía.

Datos: $C_P(\text{liq}) = 18 \text{ [cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$, $C_P(\text{gas}) = 8,6 \text{ [cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ y $\Delta H_{vap} = 9720 \text{ [cal mol}^{-1}]$.

Solución. Dividamos el proceso en tres etapas:

1) Calentamiento isobárico del agua líquida, desde 20°C a 100°C:

$$\Delta H_1 = C_P(\text{liq}) \cdot (100 - 20) \Rightarrow \Delta H_1 = 1440 \text{ [cal]}$$

$$\Delta S_1 = C_P(\text{liq}) \cdot \ln\left(\frac{373}{293}\right) \Rightarrow \Delta S_1 = 4,35 \text{ [cal K}^{-1}]$$

2) Cambio de fase, proceso isobárico e isotérmico:

$$\Delta H_2 = \Delta H_{vap} \Rightarrow \Delta H_2 = 9720 \text{ [cal]}$$

$$\Delta S_2 = \frac{\Delta H_2}{373} \Rightarrow \Delta S_2 = 26,06 \text{ [cal K}^{-1}]$$

3) Calentamiento isobárico del agua gaseosa, desde 100°C a 250°C:

$$\Delta H_3 = C_P(\text{gas}) \cdot (250 - 100) \Rightarrow \Delta H_3 = 1290 \text{ [cal]}$$

$$\Delta S_3 = C_P(\text{gas}) \cdot \ln\left(\frac{523}{373}\right) \Rightarrow \Delta S_3 = 2,91 \text{ [cal K}^{-1}]$$

Finalmente, las variaciones de entalpía y entropía son

$$\Delta H = 12,45 \text{ [kcal]} \text{ y } \Delta S = 33,32 \text{ [cal K}^{-1}]$$

P.24 Comparar el incremento de energía libre de Helmholtz y el trabajo perdido cuando $n = 50 \text{ [mol]}$ de aire se dejan expandir en contacto térmico con el medio ambiente desde $P_1 = 10 \text{ [atm]}$ hasta la presión ambiental $P_0 = 1 \text{ [atm]}$. El aire puede considerarse como un gas ideal y la temperatura ambiente vale $T_0 = 27^\circ\text{C}$.

Solución. Como se trata de un proceso isoterma de un gas ideal, la variación de energía libre,

$$dA = -SdT - PdV = -PdV = VdP = nRT_0 \frac{dP}{P}$$

Integrando esta ecuación, se tiene

$$\Delta A = \int_{P_1}^{P_0} nRT_0 \frac{dP}{P} = nRT_0 \ln\left(\frac{P_0}{P_1}\right) \Rightarrow \Delta A = -287,3 \text{ kJ}$$

Por otro lado, el trabajo asociado al proceso de expansión isoterma, es

$$\delta W = PdV = -nRT_0 \frac{dP}{P}$$

Integrando

$$W = - \int_{P_1}^{P_0} nRT_0 \frac{dP}{P} = nRT_0 \ln\left(\frac{P_1}{P_0}\right) \Rightarrow W = 287,3 \text{ kJ}$$

Como se puede notar, el incremento de energía libre de Helmholtz y el trabajo isoterma son iguales y opuestos.

P.25 Cierta gas cumple la ecuación de estado

$$PV = n(RT - aP)$$

con $a = 0,523 \left[\frac{\text{lt}}{\text{mol}}\right]$. Inicialmente, el gas se encuentra en equilibrio a $P_1 = 1 \text{ [atm]}$ ocupando un volumen $v_1 = 22,11 \left[\frac{\text{lt}}{\text{mol}}\right]$ y se lleva a la presión $P_2 = 3 \text{ [atm]}$ donde el volumen de equilibrio vale $v_2 = 7,02 \left[\frac{\text{lt}}{\text{mol}}\right]$.

Determinar el incremento específico de energía libre de Helmholtz que acompaña a ese proceso.

Solución. Calculemos los valores de la temperatura en los estados de equilibrio. Para ello aplicamos la ecuación de estado:

$$T_1 = \frac{P_1(v_1 + a)}{R} = 275,84 \text{ K} \quad \text{y} \quad T_2 = \frac{P_2(v_2 + a)}{R} = 275,8 \text{ K}$$

es decir, el proceso puede considerarse isoterma, con $T = 275,8 \text{ K}$. Luego la energía libre vale:

$$dA = -SdT - Pdv = -Pdv = -\frac{RT}{v+a}dv$$

Integrando entre el volumen inicial y final, se tiene

$$\Delta A = -\int_{v_1}^{v_2} \frac{RT}{v+a} dv = -RT \ln \left(\frac{v_2+a}{v_1+a} \right) \Rightarrow \Delta A = 2,52 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

P.26 Cierta gas cumple la ecuación de estado:

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) V = RT$$

Expresé el cambio de entropía que acompaña la expansión isoterma del gas hasta duplicar su volumen inicial.

Hint: Utilice que $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$

Solución. Reordenando la ecuación de estado

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2} \tag{a}$$

Derivando (a) y usando el Hint, dado que es proceso isotérmico

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{R}{V} \Rightarrow dS = R \frac{dV}{V}$$

Suponiendo que el volumen inicial es V_0 , e integrando

$$\Delta S = R \ln \left(\frac{2V_0}{V_0} \right) \Rightarrow \boxed{\Delta S = R \ln 2}$$

P.27 Demuestre que para un gas de Van der Waals, se cumple:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{v^2}$$

Solución. Por el primer principio tenemos

$$dE = \delta Q - \delta W = \delta Q - PdV$$

Usando el segundo principio, suponiendo que se trata de un proceso reversible:

$$dE = TdS - PdV$$

derivando con respecto al volumen, a T constante

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P$$

Usando una de las relaciones de Maxwell

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

Derivando la ecuación de Van der Waals

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{v-b}$$

Reemplazando en (1)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \cdot \frac{R}{v-b} - \left[\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}\right] = \frac{a}{v^2}$$

P.28 Para un mol de cierto gas se ha determinado que satisface la ecuación: $P = e^{T-v}$. Se ha podido determinar además que para elevar la temperatura de un mol de este gas en 1 K, con su volumen constante igual a 1 m^3 , se requiere una cantidad de calor igual a $Te^T \text{ J}$.

- (a) Demostrar que su capacidad calórica molar es $C_v = (A - e^{-v})Te^T$, con $A = 1 + 1/e$
- (b) Encontrar su entropía molar $S(v, T)$
- (c) Si inicialmente un mol de este gas se encuentra a temperatura T_0 ocupando un volumen v_0 y luego se le comprime en forma adiabática y reversible hasta v_f . Calcule la temperatura final T_f
- (d) Si 5 moles de este gas, inicialmente a 100 K, se comprimen en las condiciones indicadas anteriormente desde 2 m^3 hasta 1 m^3 , calcular su temperatura final.

Solución.

(a) Usemos una de las ecuaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} \Rightarrow C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v$$

derivando con respecto a v , a T constante

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v\right)_T = T \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T\right)_v = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = Te^{T-v}$$

Integrando, con la condición inicial $C_v(v=1) = Te^T$, se tiene

$$\Rightarrow \int_{Te^T}^{C_v} dC_v = \int_1^v Te^{T-v} dv \Leftrightarrow C_v = (-e^{-v} + \underbrace{e^{-1} + 1}_A)Te^T \Leftrightarrow \boxed{C_v = (A - e^{-v})Te^T}$$

(b) Usando las ecuaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} = (A - e^{-v})e^T \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = e^{T-v}$$

Integrando la primera expresión de forma indefinida, se tiene

$$\int dS = \int (A - e^{-v})e^T dT \Rightarrow S = (A - e^{-v})e^T + f(v) \quad (1)$$

derivando (1) con respecto a v , e igualando

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = e^{T-v} + \underbrace{f'(v)}_0 = e^{T-v} \Rightarrow f(v) = k \Rightarrow \boxed{S(v, T) = (A - e^{-v})e^T + k}$$

(c) Al ser adiabática y reversible, es isoentrópico ($\Delta S = 0 \Rightarrow S_0 = S_f$), luego

$$(A - e^{-v_0})e^{T_0} + k = (A - e^{-v_f})e^{T_f} + k \Rightarrow T_f = T_0 + \ln\left(\frac{A - e^{-v_0}}{A - e^{-v_f}}\right)$$

(d) Reemplazando los datos en la expresión obtenida en c), donde $v_0 = \frac{2}{5}$, $v_f = \frac{1}{5}$ y $A = 1,368$, se tiene

$$T_f = 100 + \ln\left(\frac{1,368 - e^{-2/5}}{1,368 - e^{-1/5}}\right) \Rightarrow \boxed{T_f = 100,24 \text{ K}}$$

P.29 Un sólido posee una ecuación de estado dada por:

$$v = v_0(1 + \beta T + kP)$$

con v_0 , β y k constantes. Expresar el incremento de entropía que acompaña a una compresión brusca de $P_1 \rightarrow P_2$ de ese sólido a la temperatura constante de T_0 .

Solución. Reescribiendo la ecuación de estado:

$$P = \frac{\frac{v}{v_0} - 1 - \beta T}{k}$$

Usando una de las ecuaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = -\frac{\beta}{k} \Rightarrow dS = -\frac{\beta}{k} dv$$

como $dv = v_0\beta dT + v_0kdP$, pero al ser isotérmica, $dv = v_0kdP$

$$dS = -\frac{\beta}{k}v_0kdP = -v_0\beta dP \Rightarrow \Delta S = v_0\beta(P_1 - P_2)$$

P.30 El calor específico del diamante es $C_p = BT^3$ [J Kg⁻¹] (entre 0 y 150 K). Una masa de 100 g de diamante a 77 K y 1 atm se sumerge en un baño térmicamente aislado de helio líquido a 4,2 K y 1 atm. Como resultado una cierta cantidad de helio se evapora, la cual ocuparía un volumen de $2,48 \cdot 10^{-5}$ m³ a 0°C y 1 atm. Sabiendo que el calor latente de evaporación del helio a 4,2 K es 21 [J gr⁻¹]. ¿Cuál es el valor de la constante B ?. (Considerar el He como gas ideal) PM(He)= 4 [g mol⁻¹].

Solución. Veamos el calor que cede el diamante, hasta alcanzar la temperatura de equilibrio,

$$Q_{ced} = m \int_{77}^{4,2} C_p dT = 0,1 \cdot B \int_{77}^{4,2} T^3 dT \Rightarrow Q_{ced} = -878818 \cdot B \text{ [J]}$$

Calculemos la masa del helio que se evaporó

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \cdot 2,48 \cdot 10^{-2}}{0,082 \cdot 273} = 0,0011 \text{ mol} \Rightarrow m = 0,0044 \text{ gr}$$

Ahora, veamos el calor absorbido por el helio

$$Q_{abs} = m \cdot \lambda = 0,0044 \cdot 21 \Rightarrow Q_{abs} = 0,0924 \text{ [J]}$$

como $Q_{abs} = -Q_{ced}$, se concluye que

$$B = 1,05 \cdot 10^{-7}$$

Capítulo 4

Equilibrio Químico

4.1. Propiedades Molares Parciales

4.1.1. Sistemas abiertos o con reacción química

Dada una variable extensiva cualquiera, de r componentes

$$M = M(P, T, n_1, n_2, \dots, n_r)$$

Además supongamos que entran y salen partículas ($dn \neq 0$), se tiene

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \sum_i^r \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}} dn_i$$

Se define *propiedad molar parcial* de M , de la siguiente manera

$$\overline{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Veamos el caso de la energía libre de Gibbs

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_j} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_j} dT + \sum_i^r \overline{G}_i dn_i$$

Se define *potencial químico* como

$$\mu_i = \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Por lo tanto, podemos escribir

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

Además como $G = E + PV - TS$, y derivando esta expresión se obtiene

$$dE = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

que se denomina *Primer Principio de sistemas de n variables*, para sistemas abiertos y con reacción.

Es posible demostrar que

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{i \neq j}} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V, T, n_{i \neq j}}$$

4.1.2. Teoremas Fundamentales

Definición. El cambio homogéneo de un sistema, es un cambio en la masa total del sistema manteniendo constantes sus variables intensivas, densidad (ρ) o fracción molar (x_i).

$$n \rightarrow \lambda n \quad n_i \rightarrow \lambda n_i, \quad \lambda \geq 1$$

Notemos que

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{\lambda n_i}{\lambda n} = \text{constante}$$

Definición. Una propiedad extensiva (M), es una función homogénea de orden o grado 1 en n_1 , para un cambio homogéneo en el sistema.

$$M(P, T, \lambda n_i) = \lambda M(P, T, n_i)$$

Definición. Una propiedad intensiva (I), es una función homogénea de orden 0 en n_1 , para un cambio homogéneo en el sistema.

$$I(P, T, \lambda n_i) = I(P, T, n_i)$$

Teorema. El cociente entre 2 propiedades extensivas es intensiva, por ejemplo, densidad, fracción molar o propiedades molares parciales.

Demostración. Sean M_1 y M_2 propiedades extensivas, y definamos $\psi := \frac{M_1}{M_2}$

$$\psi(P, T, \lambda n_i) = \frac{M_1(P, T, \lambda n_i)}{M_2(P, T, \lambda n_i)} = \frac{\lambda M_1(P, T, n_i)}{\lambda M_2(P, T, n_i)}$$

$\therefore \psi(P, T, \lambda n_i) = \psi(P, T, n_i)$, es intensiva.

Teorema. (Euler) Si M es una función homogénea de grado k en n_i , entonces se cumple que

$$kM = \sum_i n_i \overline{M}_i$$

Para el caso de una propiedad extensiva ($k = 1$),

$$M = \sum_i n_i \overline{M}_i$$

Teorema. Si una función es homogénea de grado k con respecto a las variables n_i , sus derivadas parciales respecto a cada una de esas variables, son funciones de grado $k - 1$ en esas mismas variables.

Corolario. Las propiedades molares parciales son intensivas.

Demostración. Sea M una propiedad extensiva ($k = 1$), luego la fracción molar parcial es

$$\overline{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)$$

y dado que esta es de orden 0, es intensiva.

4.1.3. Propiedades Molares Parciales

4.1.4. Potencial Químico (μ_i)

Los sistemas se pueden dividir en:

- **Sistema Homogéneo:** es aquel en el que cada punto tiene las mismas propiedades intensivas, también se denomina *fase*.
- **Sistema Heterogéneo:** es aquel formado por varias fases.

Consideremos un sistema heterogéneo, de r componentes y q fases, donde la energía libre de Gibbs es

$$G = \sum_{\alpha}^q G^{\alpha} \Leftrightarrow dG = \sum_{\alpha}^q dG^{\alpha}$$

Para cada fase se tiene

$$dG^{\alpha} = V^{\alpha} dP - S^{\alpha} dT + \sum_i^r \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

por lo tanto, para el sistema

$$dG = \sum_{\alpha}^q V^{\alpha} dP - \sum_{\alpha}^q S^{\alpha} dT + \sum_{\alpha}^q \sum_i^r \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

Para un sistema en equilibrio, donde presión y temperatura son iguales entre las distintas fases, $dT = dP = 0$ y $dG_{P,T} = 0$, se tiene

$$\sum_{\alpha}^q \sum_i^r \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$$

Por ejemplo, para un sistema de r componentes y 2 fases, considerando el componente j -ésimo

$$\mu_j^I dn_j^I + \mu_j^{II} dn_j^{II} = 0$$

Y dado, que la variación virtual de j entre las fases es la misma, es decir, $dn_j^I = -dn_j^{II} \neq 0$, se establece que

$$\mu_j^I = \mu_j^{II}$$

En forma análoga al caso de un equilibrio térmico, donde las temperaturas de las partes son iguales, en el caso de un equilibrio material, se alcanza cuando el flujo de materia permita que los potenciales químicos de cada uno de los componentes sean iguales entre las diferentes fases.

4.1.5. Fugacidad

La dependencia del potencial químico con la presión de un gas real, la cual es una presión efectiva o *fugacidad* (f), esta dada por

$$\mu = \mu' + RT \ln \left(\frac{f}{P'} \right) \quad (4.1.1)$$

Se suele escribir la fugacidad como

$$f = \gamma P \quad (4.1.2)$$

donde γ es el **coeficiente de fugacidad** adimensional. En general, γ depende de la naturaleza del gas, de la presión y de la temperatura.

La Ec. 14 es válida para todos los gases, tanto reales como ideales. Expresándola en función de magnitudes molares y utilizando (4.1.1) se tiene

$$\ln \left(\frac{f}{f'} \right) = \frac{1}{RT} \int_{P'}^P v_{real} dP \quad (4.1.3)$$

En esta expresión, f es la fugacidad cuando la presión es P y f' es la fugacidad cuando la presión es P' . Si el gas fuera ideal podríamos escribir

$$\ln \left(\frac{P}{P'} \right) = \frac{1}{RT} \int_{P'}^P v_{ideal} dP \quad (4.1.4)$$

La diferencia entre (4.1.3) y (4.1.4)

$$\ln \left(\frac{f}{f'} \cdot \frac{P'}{P} \right) = \frac{1}{RT} \int_{P'}^P (v_{real} - v_{ideal}) dP$$

Cuando $P' \rightarrow 0$, el gas se comporta idealmente y f' resulta igual a la presión P' . Y usando (4.1.2), se concluye que

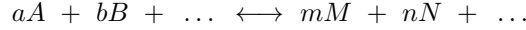
$$\ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_0^P (v_{real} - v_{ideal}) dP \quad (4.1.5)$$

Se suele denotar $\alpha = v_{ideal} - v_{real}$.

4.2. Equilibrio Material

4.2.1. Equilibrio Químico

Para un sistema homogéneo de gases (ideales)



la variación de energía libre, esta dada por

$$\begin{aligned} \Delta G &= (m\bar{G}_M + n\bar{G}_N) - (a\bar{G}_A + b\bar{G}_B) \\ &= [(m\bar{G}_M^\circ + n\bar{G}_N^\circ) - (a\bar{G}_A^\circ + b\bar{G}_B^\circ)] \\ &+ RT[(m \ln P_M + n \ln P_N) - (a \ln P_A + b \ln P_B)] \end{aligned}$$

Reordenando esta expresión

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{P_M^m \cdot P_N^n}{P_A^a \cdot P_B^b} \right) \quad (4.2.1)$$

En el equilibrio, donde P_i y T son constantes, se tiene que $\Delta G = 0$. Es decir, (4.2.1) se reduce

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_P \quad (4.2.2)$$

con K_P la *constante de equilibrio en función de las presiones*.

4.2.2. Ecuación de Van't Hoff

Notemos que para cambios entre dos estados, la **ecuación de Gibbs-Helmholtz**, se escribe

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) \right)_P = -\frac{\Delta H^\circ}{T^2} \quad (4.2.3)$$

Por otro lado, derivando (4.2.2)

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right) \right)_P = -R \frac{d \ln K_P}{dT} \quad (4.2.4)$$

Combinando (4.2.3) y (4.2.4), se obtiene la **ecuación de Van't Hoff**

$$\frac{d \ln K_P}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}$$

Si se considera ΔH° constante, lo que es una buena aproximación, se tiene

$$\ln \left[\frac{K_P(T_2)}{K_P(T_1)} \right] = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Recordemos que esta expresión, es usada para reacciones de gases ideales.

4.2.3. Ecuación de Clapeyron

Para el equilibrio entre las fases (1) y (2) a P y T constantes.

$$(1) \rightleftharpoons (2)$$

Por lo tanto

$$\Delta G_{P,T} = 0 \quad \Leftrightarrow \quad G_1 = G_2$$

Para que el sistema cambie de estado en un diferencial de presión y temperatura, debe mantener la condición $\Delta G = 0$, lo que se logra si

$$dG_1 = dG_2$$

Pero sabemos que $dG = VdP - SdT$, luego

$$V_1 dP - S_1 dT = V_2 dP - S_2 dT$$

Luego, se obtiene la **ecuación de Clapeyron**

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (4.2.5)$$

4.2.4. Ecuación de Clausius-Clapeyron

Utilicemos en un equilibrio líquido-gas, donde $V_g \gg V_l$, la expresión (4.2.5)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_g - V_l)} \approx \frac{\Delta H_v}{TV_g} = \frac{\Delta H_v}{n} \cdot \frac{P}{RT^2}$$

con lo que se obtiene la **ecuación de Clausius-Clapeyron**

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \quad (4.2.6)$$

Si se considera $\Delta \bar{H}_v$ constante, lo que es una buena aproximación, se tiene

$$\ln \left[\frac{P_2}{P_1} \right] = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Notemos que para el equilibrio sólido-gas, donde $V_g \gg V_s$, la ecuación (4.2.6) sigue siendo válida, pero en este caso se debe usar $\Delta \bar{H}_s$. Además las entalpías están relacionadas de la siguiente manera

$$\Delta \bar{H}_{\text{sublimación}} = \Delta \bar{H}_{\text{fusión}} + \Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}$$

4.2.5. Regla de las fases de Gibbs

4.3. Termodinámica de Soluciones

4.3.1. Ley de Raoult

4.3.2. Propiedades Coligativas

Problemas Resueltos

P.1 En un matraz aforado de 100 ml, se mezclan 50 [cm³] de etanol (*e*) y 50 [cm³] de glicerina (*g*), obteniéndose 98 [cm³] de solución. Posteriormente de la mezcla anterior se evaporan 0,31 g de etanol, y la mezcla que permanece tiene una densidad de 0,94 [g cm⁻³]. Si por efecto de la evaporación el volumen molar parcial de etanol disminuye 2 % y el de la glicerina aumenta 1,2 %. Determine los volúmenes molares parciales de la mezcla, considerando

$$\begin{aligned}\rho_e &= 0,88 \text{ [g cm}^{-3}\text{]} & M_e &= 46 \text{ [g mol}^{-1}\text{]} \\ \rho_g &= 0,95 \text{ [g cm}^{-3}\text{]} & M_g &= 115 \text{ [g mol}^{-1}\text{]}\end{aligned}$$

Solución. Inicialmente, se tiene

$$\begin{aligned}V_i &= n_{e,i} \cdot \bar{V}_{e,i} + n_{g,i} \cdot \bar{V}_{g,i} = \frac{\rho_e \bar{V}_{e,i}}{M_e} \cdot \bar{V}_{e,i} + \frac{\rho_g \bar{V}_{g,i}}{M_g} \cdot \bar{V}_{g,i} \\ \Rightarrow 98 &= 0,9565 \cdot \bar{V}_{e,i} + 0,413 \cdot \bar{V}_{g,i}\end{aligned}\quad (1)$$

Calculemos la masa y los moles finales

$$m_{e,f} = \rho_e V_{e,i} - 0,31 = 43,69 \text{ [g]} \quad \text{y} \quad n_{e,f} = \frac{m_{e,f}}{M_e} = 0,9498 \text{ [mol]}$$

El volumen final, sería

$$V_f = \frac{m_{e,f} + \rho_g V_{g,i}}{0,94} = 97,01 \text{ [cm}^3\text{]}$$

Luego,

$$\begin{aligned}V_f &= n_{e,f} \cdot \bar{V}_{e,f} + n_{g,f} \cdot \bar{V}_{g,f} = 0,9498 \cdot 0,98 \cdot \bar{V}_{e,i} + 0,413 \cdot 1,012 \cdot \bar{V}_{g,i} \\ \Rightarrow 97,01 &= 0,9308 \cdot \bar{V}_{e,i} + 0,418 \cdot \bar{V}_{g,i}\end{aligned}\quad (2)$$

Usando (1) y (2), se concluye

$$\bar{V}_{e,i} = 58,35 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right] \quad \text{y} \quad \bar{V}_{g,i} = 102,08 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$$

P.2 Demuestre que, el caso del volumen de una mezcla de dos especies *A* y *B*, el volumen molar parcial de *B*, $\bar{V}_B$, puede relacionarse con el de *A*, $\bar{V}_A$, según:

$$\bar{V}_B = \bar{V}_B^* - \int_{\bar{V}_A^*}^{\bar{V}_A} \frac{x_A}{1 - x_A} d\bar{V}_A$$

Considere que a *P* y *T* constantes, $V_{total} = \sum_i n_i \bar{V}_i$.

Solución. Notemos que en forma diferencial

$$dV_{total} = \sum_i \bar{V}_i dn_i + \sum_i n_i d\bar{V}_i$$

Pero usando la definición de propiedades molares parciales

$$\Rightarrow \sum_i n_i d\bar{V}_i = 0$$

por lo que es posible, expresar

$$n_A d\bar{V}_A + n_B d\bar{V}_B = 0 \quad \Rightarrow \quad d\bar{V}_B = -\frac{n_A}{n_B} d\bar{V}_A = -\frac{\frac{n_A}{n_A+n_B}}{\frac{n_B}{n_A+n_B}} d\bar{V}_A = -\frac{x_A}{x_B} d\bar{V}_A$$

considerando $x_A + x_B = 1$ e integrando dados los volúmenes parciales iniciales $\bar{V}_A^*$ y $\bar{V}_B^*$, se concluye

$$\bar{V}_B = \bar{V}_B^* - \int_{\bar{V}_A^*}^{\bar{V}_A} \frac{x_A}{1 - x_A} d\bar{V}_A$$

- P.3** Se sabe que el volumen de una solución de NaCl en agua a 25°C y 1 atm varía con el número de moles n_2 de NaCl en 1000 g de agua que se mantienen constantes, de acuerdo a la expresión:

$$V = 1001,38 + 16,62n_2 + 1,77n_2^{3/2} + 0,1194n_2^2 \quad [\text{cm}^3]$$

Calcule el volumen molar parcial del agua en una solución que contiene 20 g de NaCl en 1000 g de agua. Pesos atómicos: Na(23), Cl(35,5), O(16), H(1).

Solución. Primero calculemos los moles de cada especie

$$n_1 = \frac{1000}{18} = 55,56 \quad \text{y} \quad n_2 = \frac{20}{58,5} = 0,34$$

calculemos el volumen total, evaluando $n_2 = 0,34$

$$V = 1001,38 + 16,62 \cdot 0,34 + 1,77 \cdot 0,34^{3/2} + 0,1194 \cdot (0,34)^2 \Rightarrow V = 1007,4 \quad [\text{cm}^3]$$

ahora calculemos el volumen molar parcial del NaCl

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial n_2} \right) = 16,62 + 2,655 \cdot n_2^{1/2} + 0,2388 \cdot n_2 \Rightarrow \bar{V}_2 = 18,249 \quad [\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$$

Finalmente, como

$$V = n_1 \cdot \bar{V}_1 + n_2 \cdot \bar{V}_2 \Rightarrow \bar{V}_1 = 18,02 \quad [\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$$

- P.4** En una mezcla de acetona (a) y cloroformo (c), en el cual la fracción molar de cloroformo es de 0,4693, el volumen molar parcial de la acetona es 74,166 $[\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$. Si la densidad de la mezcla es 1,1284 $[\text{gr cm}^{-3}]$, determinar el volumen molar parcial del cloroformo en dicha mezcla.

Datos: $\text{PM}_a = 58,08 \quad [\text{gr mol}^{-1}]$, $\text{PM}_c = 119,5 \quad [\text{gr mol}^{-1}]$

Solución. Para la mezcla tenemos

$$\rho_{\text{mezcla}} = \frac{m_{\text{mezcla}}}{V} = \frac{m_a + m_c}{V} \Rightarrow V = \frac{58,08 \cdot n_a + 119,5 \cdot n_c}{1,1284}$$

Por otro lado tenemos que $V = n_a \cdot \bar{V}_a + n_c \cdot \bar{V}_c$, y dado que

$$x_c = \frac{n_c}{n_c + n_a} = 0,4693 \Rightarrow n_c = 0,8843 \cdot n_a$$

el volumen parcial del cloroformo sería

$$\bar{V}_c = \frac{V - n_a \cdot \bar{V}_a}{n_c} \Rightarrow \bar{V}_c = 80,2379 \quad [\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}]$$

- P.5** ¹ Al agregar metanol (m) sobre 1000 gr. de agua (a), para la solución resultante se obtiene la relación $V = 1000 + 26n - 0,3n^2$, donde n son los moles de metanol. Determine los volúmenes molares parciales de ambos componentes, si la densidad de la solución es $\rho = 1,23 \quad [\text{g cm}^{-3}]$ y los pesos moleculares son $M_a = 18 \quad [\text{g mol}^{-1}]$ y $M_m = 32 \quad [\text{g mol}^{-1}]$.

Solución. Calculemos el volumen total

$$V = \frac{m_m + m_a}{\rho} = \frac{n \cdot M_m + m_a}{\rho} = \frac{32n + 1000}{1,23}$$

Además como $V = 1000 + 26n - 0,3n^2$, podemos encontrar los moles de metanol

$$\frac{32n + 1000}{1,23} = 1000 + 26n - 0,3n^2 \Rightarrow n \approx 24,9 \quad [\text{mol}]$$

¹ Control 3. Primavera 2010. Fisicoquímica. Prof: Joaquín Cortés, Gerardo Díaz y Octavio Vásquez

El volumen molar parcial del metanol es

$$\bar{V}_m = \frac{\partial V}{\partial n} = 26 - 0,6n \Rightarrow \bar{V}_m = 11,06 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$$

Para el volumen molar parcial del agua, tenemos que

$$V = n \cdot \bar{V}_m + n_a \cdot \bar{V}_a \Leftrightarrow \bar{V}_a = \frac{V - n \cdot \bar{V}_m}{\frac{n_a}{M_a}} \Rightarrow \bar{V}_a = 21,34 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \right]$$

P.6 ² Para un gas con $Z = 1 + B(T)P$, establezca su fugacidad f en términos de P y $B(T)$.

Solución. Para este gas real tenemos

$$Z = \frac{Pv}{RT} = 1 + B(T)P \Rightarrow v_{real} = \frac{1 + B(T)P}{P} RT$$

mientras que para el gas ideal se cumple

$$v_{ideal} = \frac{RT}{P}$$

Además sabemos que

$$\ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_0^P (v_{real} - v_{ideal}) dP = \int_0^P B(T) dP$$

como el coeficiente de compresibilidad cumple que $\gamma = \frac{f}{P}$, se concluye que

$$f = Pe^{B(T)P}$$

P.7 Considerando que en el equilibrio las fugacidades de un líquido y su vapor son iguales, calcular:

- (a) La fugacidad del Cl_2 líquido a 25°C y a la presión de equilibrio 7,63 atm sabiendo que a esa temperatura $\alpha = 0,011RT$ para el Cl_2 gaseoso.
- (b) La fugacidad del Cl_2 líquido a 25°C y a 1 atm de presión si su factor de compresibilidad es $Z = 1 + 0,1P + 0,003P^2$.

Solución.

- (a) Como $\alpha = v_{ideal} - v_{real}$, se tiene

$$\ln \gamma = -\frac{1}{RT} \int_0^{7,63} \alpha dP \Rightarrow \ln \left(\frac{f_g}{7,63} \right) = -0,0839$$

Además por enunciado $f_g = f_l$, se concluye que

$$f_l = 7,016 \text{ atm}$$

- (b) Primero debemos encontrar una expresión tal que $\gamma(Z)$

$$\ln \gamma = \int_0^P \left(\frac{v_{real}}{RT} - \frac{v_{ideal}}{RT} \right) dP = \int_0^P \frac{Z-1}{P} dP$$

Reemplazando el factor de compresibilidad

$$\ln f_g = \int_0^1 (0,1 + 0,003P) dP \Rightarrow \ln f_g = 0,103$$

Además por enunciado $f_g = f_l$, se concluye que

$$f_l = 1,1085 \text{ atm}$$

² Control 2. Primavera 2011. Físicoquímica. Prof: Gerardo Díaz, Ricardo Letelier y Octavio Vásquez

P.8 ³ Se tiene para el coeficiente de compresibilidad (Z) del N_2 la expresión $Z = a + bP + cP^2$, con P en atm, $a = 1$, $b = 5,31 \cdot 10^{-4}$ y $c = 4,27 \cdot 10^{-6}$. Determine la fugacidad del nitrógeno a 250 atm.

Solución. Usando la expresión de fugacidad tenemos

$$\ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_0^P (v_{real} - v_{ideal}) dP = \int_0^P \left(\frac{Z}{P} - \frac{1}{P} \right) dP$$

Reemplazando el factor de compresibilidad

$$\ln \gamma = \int_0^{250} \left(\frac{a + bP + cP^2}{P} - \frac{1}{P} \right) dP = \left[5,31 \cdot 10^{-4}P + 4,27 \cdot 10^{-6} \frac{P^2}{2} \right]_0^{250}$$

usando la definición de coeficiente de fugacidad

$$\ln \left(\frac{f}{250} \right) = 0,266 \Rightarrow f = 326,25 \text{ [atm]}$$

P.9 Calcular la fugacidad del O_2 a 100 mmHg de presión a $25^\circ C$ suponiendo válida la ecuación de Clausius $P(V - b) = RT$, donde $b = 3,18 \cdot 10^{-2} \text{ [lt mol}^{-1}\text{]}$.

Solución. Usando la expresión de fugacidad tenemos

$$\ln \gamma = \frac{1}{RT} \int_0^P (v_{real} - v_{ideal}) dP = \frac{1}{RT} \int_0^P \left(\frac{RT}{P} + b - \frac{RT}{P} \right) dP = \frac{bP}{RT}$$

usando la definición de coeficiente de fugacidad, y dado que $P = 0,13 \text{ atm}$

$$\ln \left(\frac{f}{0,13} \right) = \frac{3,18 \cdot 10^{-2} \cdot 0,13}{0,082 \cdot 298} = 0,00017 \Rightarrow f = 0,130022 \text{ atm}$$

P.10 El dióxido de azufre se oxida catalíticamente para formar trióxido de azufre en la producción de ácido sulfúrico. Si las condiciones son tales que el sistema sigue el comportamiento ideal, la reacción alcanza un punto de equilibrio en el que las presiones parciales de los componentes satisfacen la relación

$$\frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} P_{O_2}^{1/2}} = K_P(T)$$

A 883 K , $K_P = 8,50 \text{ atm}^{-1/2}$. Calcular la conversión fraccionaria del dióxido de azufre si un reactor se alimenta con SO_2 y aire en proporción estequiométrica; si el reactor opera a 883 K y 4 atm , y si la reacción alcanza el equilibrio.

Solución.

	SO_2	+	$\frac{1}{2}O_2$	$\longleftrightarrow$	SO_3
t_0	n_0		$\frac{n_0}{2}$		-
t_{eq}	$n_0(1 - \alpha)$		$\frac{n_0}{2}(1 - \alpha)$		αn_0

Calculemos los moles totales

$$n_t = n_0(1 - \alpha) + \frac{n_0}{2}(1 - \alpha) + \alpha n_0 = \frac{n_0}{2}(3 - \alpha)$$

Ahora, es posible calcular las fracciones molares en el equilibrio

$$x_{SO_2} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{\frac{n_0}{2}(3 - \alpha)} = \frac{2(1 - \alpha)}{3 - \alpha} \quad x_{O_2} = \frac{\frac{n_0}{2}(1 - \alpha)}{\frac{n_0}{2}(3 - \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{3 - \alpha} \quad x_{SO_3} = \frac{\alpha n_0}{\frac{n_0}{2}(3 - \alpha)} = \frac{2\alpha}{3 - \alpha}$$

³ Control 2. Otoño 2006. Fisicoquímica. Prof: Joaquín Cortés

Usando K_P

$$K_P = \frac{x_{\text{SO}_3} P_t}{x_{\text{SO}_2} P_t (x_{\text{O}_2} P_t)^{1/2}} = \frac{\frac{2\alpha}{3-\alpha} P_t}{\frac{2(1-\alpha)}{3-\alpha} \sqrt{\frac{1-\alpha}{3-\alpha}} P_t^{3/2}}$$

Usando que $P_t=4$ atm, se llega a la expresión

$$\frac{\alpha(3-\alpha)^{1/2}}{(1-\alpha)^{3/2}} = 2K_P$$

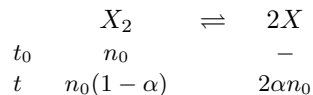
Dado que $0 < \alpha < 1$ la única solución que sirve es

$$\alpha = 0,827$$

P.11 Demuestre que mientras el grado de disociación de la reacción (α) para la reacción de disociación $X_2 \rightleftharpoons 2X$ sea menor que 1, α está dada por

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_P}{4 + K_P}}$$

Solución. Para la reacción tenemos



Calculemos los moles totales

$$n_t = n_0(1 - \alpha) + \alpha n_0 = n_0(1 + \alpha)$$

Ahora, es posible calcular las fracciones molares en el equilibrio

$$x_{X_2} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad \text{y} \quad x_X = \frac{2\alpha n_0}{n_0(1 + \alpha)} = \frac{2\alpha}{1 + \alpha}$$

Luego, calculando K_P

$$K_P = \frac{(x_X P_t)^2}{x_{X_2} P_t} = \frac{\left(\frac{2\alpha}{1 + \alpha}\right)^2}{\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}} P_t = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} P_t$$

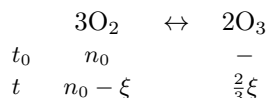
Usando que $P_t = 1$ atm, se llega a la expresión

$$K_P(1 - \alpha^2) = 4\alpha^2 \quad \Leftrightarrow \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_P}{4 + K_P}}$$

P.12 ⁴ La reacción de formación del ozono a 25°C es: $3O_{2(g)} \leftrightarrow 2O_{3(g)}$. Suponiendo que inicialmente sólo hay n_0 moles de $O_{2(g)}$ y que el grado de avance (ξ) en el equilibrio es bajo ($\xi \ll n_0$), demostrar que

$$\xi = \frac{3}{2} n_0 \sqrt{K_P \cdot P_{total}}$$

Solución. Para la reacción tenemos



Calculemos los moles totales

$$n_t = n_0 - \xi + \frac{2}{3}\xi = n_0 - \frac{\xi}{3}$$

Ahora, es posible calcular las fracciones molares en el equilibrio

$$x_{O_2} = \frac{n_0 - \xi}{n_0 - \frac{\xi}{3}} \quad \text{y} \quad x_{O_3} = \frac{\frac{2}{3}\xi}{n_0 - \frac{\xi}{3}}$$

Luego, calculando K_P

$$K_P = \frac{(x_{O_3} P_{total})^2}{(x_{O_2} P_{total})^3} \quad \Leftrightarrow \quad K_P \cdot P_{total} = \frac{\left(\frac{2}{3} \frac{\xi}{n_0 - \frac{\xi}{3}}\right)^2}{\left(\frac{n_0 - \xi}{n_0 - \frac{\xi}{3}}\right)^3}$$

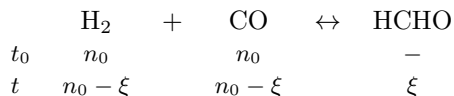
Como $\xi \ll n_0$, se tiene $n_0 - \xi \approx n_0$ y $n_0 - \frac{\xi}{3} \approx n_0$, luego

$$K_P \cdot P_{total} = \left(\frac{2}{3} \frac{\xi}{n_0}\right)^2 \quad \Leftrightarrow \quad \xi = \frac{3}{2} n_0 \sqrt{K_P \cdot P_{total}}$$

⁴ Control 3. Primavera 2010. Fisicoquímica. Prof: Joaquín Cortés, Gerardo Díaz y Octavio Vásquez

- P.13** ⁵ Se mezclan cantidades equimolares de H_2 y CO . Calcular la fracción molar en equilibrio del formaldehído, $HCHO_{(g)}$ a $25^\circ C$, en función de la presión total; valorar esta fracción molar para una presión total de 1 atm y para 10 atm. **Datos:** $\Delta G^\circ(CO) = -32,8 \frac{Kcal}{mol}$, $\Delta G^\circ(HCHO) = -26,3 \frac{Kcal}{mol}$

Solución. Para la reacción tenemos



Calculemos los moles totales (suponiendo que $n_0 = 1$)

$$n_t = (1 - \xi) + (1 - \xi) + \xi = 2 - \xi$$

Ahora, es posible calcular las fracciones molares en el equilibrio

$$x_{H_2} = \frac{1 - \xi}{2 - \xi} \quad x_{CO} = \frac{1 - \xi}{2 - \xi} \quad x_{HCHO} = \frac{\xi}{2 - \xi}$$

Luego, calculando K_P

$$K_P = \frac{(x_{HCHO} P_{total})}{(x_{H_2} P_{total}) \cdot (x_{CO} P_{total})} \Leftrightarrow K_P \cdot P_{total} = \frac{\xi(2 - \xi)}{(1 - \xi)^2} \quad (5)$$

Por otro lado tenemos

$$\Delta G_{rxn}^\circ = \Delta G_{HCHO}^\circ - \Delta G_{CO}^\circ \Rightarrow \Delta G_{rxn}^\circ = -26,3 - (-32,8) = 6,5 \frac{Kcal}{mol} = 6500 \frac{cal}{mol}$$

Además sabemos que $\Delta G_{rxn}^\circ = -RT \ln K_P$, luego

$$K_P = \exp\left(-\frac{6500}{1,987 \cdot 298}\right) \Rightarrow K_P = 1,7 \cdot 10^{-5} \quad (6)$$

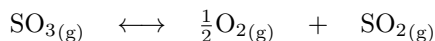
Por lo tanto, reemplazando (6) en (5) y reordenando, tenemos

$$(1,7 \cdot 10^{-5} \cdot P_{total} + 1) \cdot \xi^2 - 2 \cdot (1,7 \cdot 10^{-5} \cdot P_{total} + 1) \cdot \xi + 1,7 \cdot 10^{-5} \cdot P_{total} = 0$$

Evaluando las presiones

$$\begin{aligned}
 P_{total}^1 = 1 \text{ atm} &\Rightarrow \xi^1 = 8,5 \cdot 10^{-6} \Rightarrow x_{HCHO}^1 = 4,25 \cdot 10^{-6} \\
 P_{total}^2 = 10 \text{ atm} &\Rightarrow \xi^2 = 8,5 \cdot 10^{-5} \Rightarrow x_{HCHO}^2 = 4,25 \cdot 10^{-5}
 \end{aligned}$$

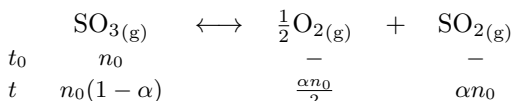
- P.14** Se sabe que el grado de disociación (α) del equilibrio entre el anhídrido sulfúrico y sulfuroso es 0.33 si la presión es 1 atm.



- (a) Suponiendo que todas las sustancias son gases ideales y $\Delta S^\circ = 30$ [cal/mol K], determinar la temperatura del sistema si $\Delta H^\circ = 30$ [Kcal/mol].
 (b) ¿Cuál sería la presión para que a $1000^\circ K$ se mantuviera el grado de disociación?

Solución.

(a) De la reacción se tiene



⁵ Control 2. Otoño 2012. Fisicoquímica. Prof: Edgar Mosquera

Notemos que los moles totales son $n_0(1 + \alpha/2)$, por lo que las fracciones molares son:

$$x_{\text{SO}_3} = \frac{2 - 2\alpha}{2 + \alpha} \quad x_{\text{O}_2} = \frac{\alpha}{2 + \alpha} \quad x_{\text{SO}_2} = \frac{2\alpha}{2 + \alpha}$$

luego, el K_P

$$K_P = \frac{x_{\text{SO}_2} P_t (x_{\text{O}_2} P_t)^{1/2}}{x_{\text{SO}_3} P_t} = \frac{\alpha^{3/2} \cdot P_t^{1/2}}{(1 - \alpha)\sqrt{2 + \alpha}} = 0,185$$

Dado que $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, se tiene

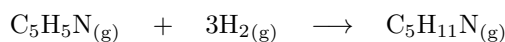
$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ - R \ln K_P} = \frac{30000}{30 - 1,987 \cdot \ln(0,185)} = 899,47 \text{ K}$$

(b) De la parte anterior tenemos $K_P = 0,185 P_t^{1/2}$, luego

$$\ln K_P = \frac{T\Delta S^\circ - \Delta H^\circ}{RT} = \frac{30 \cdot 1000 - 30000}{1,987 \cdot 1000} = 0 \Rightarrow K_P = 1$$

Por lo tanto, $P_t = 29,218$ [atm].

P.15 De acuerdo a Hales y Herington, la constante de equilibrio K para la hidrogenación de piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) a piperidina ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}$),



en el rango de temperatura de 140-260°C puede ser expresada por la ecuación

$$\ln K_P = -466,99 + \frac{24,32}{T} \quad (1)$$

Calcular ΔH° y ΔS° a 200°C.

Solución. Aplicando la ecuación de Van't Hoff en (1)

$$\frac{d \ln K_P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} = 24,32 \Rightarrow \Delta H^\circ = -48,32 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$$

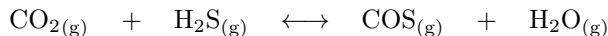
como $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P$, se tiene

$$\Delta G^\circ = -1,987 \cdot 473 \left(-466,99 + \frac{24,32}{473} \right) \Rightarrow \Delta G^\circ = 438853 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$$

Finalmente, como $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \Rightarrow \Delta S^\circ = -927,91 \text{ [cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]}$$

P.16 ⁶ Se tiene el siguiente equilibrio:

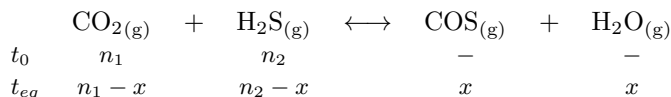


En un experimento para determinar K_P para ésta reacción se colocaron 4,4 gr de CO_2 en un recipiente de 2,5 lt a una temperatura de 337°C y luego se introdujo suficiente ácido sulfhídrico (H_2S) de manera que la presión total resultante 10 atm. Posteriormente y transcurrido tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio, se extrajo una muestra observándose que contenía un 2 % de moles de agua en relación al total.

En un segundo experimento donde se repitió el procedimiento anterior a 347°C se encontró que la muestra tenía ahora 3 % de moles de agua.

Encontrar el valor de ΔS° de la referencia 347°C si se supone que ΔH° no varía con la temperatura y todos los gases se comportan de acuerdo al modelo de gases ideales.

Solución. De la reacción se tiene



Como $\text{PM}(\text{CO}_2) = 44 \text{ [gr mol}^{-1}\text{]}$,

$$n_1 = \frac{4,4}{44} = 0,1 \text{ mol}$$

en el equilibrio los moles totales, $n_t = n_1 - x + n_2 - x + 2x = n_1 + n_2$, serían

$$n_t = \frac{P_t V}{RT} = \frac{10 \cdot 2,5}{0,082 \cdot 610} = 0,5 \text{ mol} \Rightarrow n_2 = 0,4 \text{ mol}$$

además sabemos que a 337°C , $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,02$,

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = x_{\text{COS}} = \frac{x}{n_t} = 0,02 \Rightarrow x = 0,01$$

Para la constante de equilibrio

$$K_P(337^\circ\text{C}) = \frac{P_{\text{COS}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{x^2}{(n_1 - x) \cdot (n_2 - x)} \Rightarrow K_P(337^\circ\text{C}) = 0,002849$$

De manera análoga para el segundo experimento, a 347°C , donde

$$n_t = \frac{P_t V}{RT} = \frac{10 \cdot 2,5}{0,082 \cdot 620} = 0,492 \text{ mol}$$

y $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,03$, la constante de equilibrio es

$$K_P(347^\circ\text{C}) = 0,006775$$

Usando la ecuación de Van't Hoff, se tiene

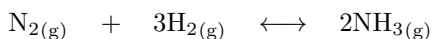
$$\ln \left[\frac{K_P(347^\circ\text{C})}{K_P(337^\circ\text{C})} \right] = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{337 + 273} - \frac{1}{347 + 273} \right) \Rightarrow \Delta H^\circ = 65099 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$$

y dado que $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$, se concluye

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ + RT \ln K_P(347^\circ\text{C})}{T} \Rightarrow \Delta S^\circ = 95,1 \text{ [cal mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$$

⁶ Control 2. Otoño 2006. Fisicoquímica. Prof: Joaquín Cortés

P.17 El proceso Haber-Bosch es usado en la industria de producción de amoníaco. La reacción es entre hidrógeno y nitrógeno



en el equilibrio a 25°C, las concentraciones de los gases son $[\text{H}_2] = 1,34 \text{ M}$, $[\text{N}_2] = 5,27 \text{ M}$ y $[\text{NH}_3] = 1,19 \text{ M}$. ¿Cuáles serán las concentraciones en el equilibrio a 42°C?, si $\Delta H_f^\circ = -46,2 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]}$

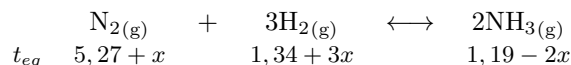
Solución. Primero calculemos la constante de equilibrio en función de las concentraciones

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{1,19^2}{5,27 \cdot 1,34^3} \Rightarrow K_c = 0,112$$

es fácil ver que la entalpía de reacción es $\Delta H^\circ = -92,4 \text{ [kJ mol}^{-1}\text{]} = -22068,3 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$. Además sabemos que $K_P = K_c(RT)^{\Delta n}$, por lo que podemos usar la ecuación de Van't Hoff

$$\ln \left[\frac{K_P(42^\circ\text{C})}{0,112 \cdot (0,082 \cdot 298)^{-2}} \right] = -\frac{22068,3}{R} \left(\frac{1}{25 + 273} - \frac{1}{42 + 273} \right) \Rightarrow K_P(42^\circ\text{C}) = 2,5 \cdot 10^{-5}$$

por lo que, $K_c(42^\circ\text{C}) = 0,017$. De acuerdo al Principio de Le Châtelier, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, luego se puede establecer que en el equilibrio ocurre



luego

$$K_c = \frac{(1,19 - 2x)^2}{(5,27 + x) \cdot (1,34 + 3x)^3} = 0,017 \Rightarrow x = 0,1915$$

Finalmente las concentraciones son $[\text{H}_2] = 1,915 \text{ M}$, $[\text{N}_2] = 5,462 \text{ M}$ y $[\text{NH}_3] = 0,807 \text{ M}$.

P.18 El óxido de plata (Ag_2O) se disocia según la reacción:



de modo que a 173°C la presión de equilibrio es de 4,22 atm y de 7,17 atm a 188°C. ¿Qué cantidad de plata (en gramos) se producirá cuando se calienta óxido de plata hasta 200°C en un recipiente cerrado de 300 cc, del que se había expulsado previamente el aire? $PA_{\text{Ag}} = 107,87 \text{ gr/mol}$.

Solución. Primero notemos que $K_P = P_{\text{O}_2}$, por lo que usando la ecuación de Van't Hoff

$$\ln \left[\frac{K_P(173^\circ\text{C})}{K_P(188^\circ\text{C})} \right] = \ln \left[\frac{4,22}{7,17} \right] = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{188 + 273} - \frac{1}{173 + 273} \right) \Rightarrow \Delta H^\circ = 14437 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$$

de la misma forma calculamos $K_P(200^\circ\text{C})$,

$$\ln \left[\frac{K_P(200^\circ\text{C})}{K_P(188^\circ\text{C})} \right] = \frac{14437}{R} \left(\frac{1}{188 + 273} - \frac{1}{200 + 273} \right) \Rightarrow K_P(200^\circ\text{C}) = 10,69$$

como se trata de un gas ideal

$$n_{\text{O}_2} = \frac{PV}{RT} = \frac{10,69 \cdot 0,3}{0,082 \cdot 473} = 0,0827 \text{ [mol]}$$

por la estequiometría de la reacción $n_{\text{Ag}} = 4n_{\text{O}_2} = 0,3308$, por lo que

$$m_{\text{Ag}} = n_{\text{Ag}} \cdot PA_{\text{Ag}} \Rightarrow m_{\text{Ag}} = 35,68 \text{ [gr]}$$

- P.19** Un recipiente de 20 litros contiene 15 gr. de Cl_2 a 25°C . Dentro de él se coloca un trozo de PCl_5 sólido, ocurriendo la reacción:



Una vez alcanzado el equilibrio, la presión del PCl_3 en el recipiente es de 0,5 atm.

El Cl_2 es un gas ideal, en cambio PCl_3 es un gas real que tiene un factor de compresibilidad dado por $Z = 1 + 0,3P + 0,002P^2$.

(a) Calcule la constante de equilibrio para la reacción dada.

(b) Calcule ΔS° de la reacción si $\Delta H^\circ = 5 \text{ [kcal/mol]}$.

Solución.

(a) Primero calculemos los moles de PCl_3 en el equilibrio

$$n = \frac{P_{\text{PCl}_3} V}{ZRT} = \frac{0,5 \text{ atm} \cdot 20 \text{ lt}}{(1 + 0,3 \cdot 0,5 + 0,002 \cdot 0,5^2) \cdot 0,082 \frac{\text{atm lt}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K}} = 0,356 \text{ mol}$$

Pero inicialmente se tienen $n_0 = \frac{15}{2 \cdot 35,45} = 0,212 \text{ mol}$ de Cl_2 , por lo que la presión en el equilibrio

$$P_{\text{Cl}_2} = \frac{(n + n_0)RT}{V} = \frac{0,568 \text{ mol} \cdot 0,082 \frac{\text{atm lt}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K}}{20 \text{ lt}} = 0,694 \text{ atm}$$

Finalmente, la constante de equilibrio es

$$K_P = P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2} = 0,5 \cdot 0,694 = 0,347$$

(b) Como $\Delta G^\circ = -RT \ln K_P = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$, se tiene

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ + RT \ln K_P}{T} = \frac{5000 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} + 1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \cdot 298 \text{ K} \cdot \ln 0,347}{298 \text{ K}} = 14,68 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

- P.20** ⁷ Demuestre que la pendiente de la curva de sublimación de una sustancia en el punto triple es mayor que la pendiente de la curva de vaporización en el mismo punto.

■ **Opción 1.** Para esto usemos la ecuación de Clapeyron, que indica las pendientes de las curvas,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sublimación}} = \frac{\Delta S}{\Delta v} = \frac{S_g - S_s}{v_g - v_s} \quad \text{y} \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vaporización}} = \frac{\Delta S}{\Delta v} = \frac{S_g - S_l}{v_g - v_l}$$

Sabemos que en el punto triple $v_g \gg v_{l,s}$, y también que $S_g > S_l > S_s$ (el desorden aumenta de un estado a otro). Luego

$$\begin{aligned} \frac{S_g - S_s}{v_g} &> \frac{S_g - S_l}{v_g} \\ \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sublimación}} &> \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vaporización}} \end{aligned}$$

■ **Opción 2.** Para esto usemos la ecuación de Clapeyron, que indica las pendientes de las curvas,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sublimación}} = \frac{\Delta S}{\Delta v} = \frac{\Delta H_{\text{subl}}}{T(v_g - v_s)} \quad \text{y} \quad \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vaporización}} = \frac{\Delta S}{\Delta v} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T(v_g - v_s)}$$

⁷ Control 2. Otoño 2012. Fisicoquímica. Prof: Edgar Mosquera

Sabemos que en el punto triple $v_g \gg v_{l,s}$, y también que $\Delta H_{subl} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fusión}$. Luego

$$\begin{aligned}\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sublimación} &= \frac{\Delta H_{vap}}{T_{pt} \cdot v_g} + \frac{\Delta H_{fusión}}{T_{pt} \cdot v_g} \\ \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sublimación} &= \left(\frac{dP}{dT}\right)_{vaporización} + \underbrace{\frac{\Delta H_{fusión}}{T_{pt} \cdot v_g}}_{>0} \\ \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sublimación} &> \left(\frac{dP}{dT}\right)_{vaporización}\end{aligned}$$

P.21 La presión de vapor del Cloro líquido se puede representar por la siguiente relación empírica:

$$\log_{10} P = -\frac{1414,8}{T} + 9,91635 - 1,206 \cdot 10^{-2}T + 1,34 \cdot 10^{-5}T^2 \quad (1)$$

donde T está en K y P en cmHg.

El volumen específico del gas de cloro en su punto de ebullición normal es de 269,1 cc/gr y el del cloro líquido a la misma temperatura es de 0,7 cc/gr. Determine el calor de vaporización del cloro en su punto de ebullición normal.

Datos: T_{eb} normal = 239,05 K (Temperatura a la cual la presión de vapor alcanza 1 atm)

Solución. Primero derivamos (1):

$$\frac{d \log_{10} P}{dT} = \frac{1414,8}{T^2} - 1,206 \cdot 10^{-2} + 2,68 \cdot 10^{-5}T \Rightarrow \left. \frac{d \log_{10} P}{dT} \right|_{T_{eb}} = 0,019105$$

Por otro lado, como $\ln P = 2,3 \cdot \log_{10} P$

$$\frac{d \log_{10} P}{dT} = \frac{1}{2,3} \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} \Rightarrow \left. \frac{d \log_{10} P}{dT} \right|_{T_{eb}} = \frac{1}{174,8} \frac{dP}{dT}$$

Igualando las expresiones anteriores, y usando la ecuación de Clapeyron:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{T_{eb}} = 3,3396 = \frac{\Delta H_v}{T_{eb}(269,1 - 0,7)} \Rightarrow \Delta H_v = 214272 \frac{\text{cmHg cm}^3}{\text{gr}}$$

haciendo un cambio de unidades

$$\Delta H_v = 214272 \frac{\text{cmHg cm}^3}{\text{gr}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{76 \text{ cmHg}} \cdot \frac{1 \text{ lt}}{1000 \text{ cm}^3} \cdot \frac{1,987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}}{0,082 \frac{\text{lt atm}}{\text{mol K}}} \Rightarrow \Delta H_v = 68,32 [\text{cal gr}^{-1}]$$

P.22 Calcular la temperatura de ebullición del agua a la presión de 5,54 atm, sabiendo que su temperatura de ebullición a 4,854 atm vale 150°C. Las entropías molares del vapor de agua y del agua líquida se suponen constantes e iguales a 45,11 y 32,81 [cal kmol⁻¹] respectivamente (suponer comportamiento de gas ideal).

Solución. Usemos la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta v} = \frac{S_g - S_l}{v_g - v_l} \xrightarrow{v_g \gg v_l} \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{v}$$

Además, suponiendo comportamiento de gas ideal, tenemos

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P \Delta S}{RT} \Rightarrow \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{\Delta S}{R} \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Finalmente, con los datos del enunciado tenemos

$$\ln \left(\frac{5,54}{4,854} \right) = 0,15 \ln \left(\frac{T_2}{423} \right) \Rightarrow T_2 = 748 \text{ °C}$$

P.23 La presión de vapor de un cierto compuesto correspondiente al equilibrio sólido-vapor está dada por:

$$\ln P = 21,5039 - \frac{4293,86}{T} \quad (1)$$

donde T está en K y P en mmHg.

Se sabe que a $T = 956^\circ\text{C}$ la presión de vapor del líquido es de 2208 atm (líq-vapor). Además, se sabe que el calor de fusión es 1875 cal/mol. Determine las coordenadas del punto triple.

Hint: Asumir los calores asociados a los cambios de fase constantes.

Solución. Usando la ley de Clausius-Clapeyron en (1)

$$\frac{\partial \ln P}{\partial (1/T)} = -4293,86 = -\frac{\Delta H_s}{R} \Rightarrow \Delta H_s = 8531,9 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$$

además sabemos que se cumple que $\Delta H_s = \Delta H_v + \Delta H_f$, luego

$$\Delta H_v = 8531,9 - 1875 \Rightarrow \Delta H_v = 6656,9 \text{ [cal mol}^{-1}\text{]}$$

Usando la ecuación de Clausius-Clapeyron en el equilibrio líq-vapor, tenemos

$$\ln \left(\frac{P}{2208 \cdot 760} \right) = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{956 + 273} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \ln P = 17,0591 - \frac{3350,23}{T} \quad (2)$$

como en el punto triple coexisten los 3 estados, para calcularlo basta intersectar 2 de las curvas de equilibrio, para este caso son (1) y (2), resultando:

$$T = 212,3 \text{ K y } P = 3,59 \text{ mmHg}$$

P.24 La temperatura del punto triple del Ni es 1452°C . La presión de vapor del Ni líquido es 0,1 torr a 1606°C y 1 torr a 1805°C . El calor de fusión molar de Ni es 4,2 kcal/mol. Estime la presión de vapor del Ni sólido a 1200°C .

Solución. Usando la ecuación de Clausius-Clapeyron podemos obtener la entalpía de vaporización, con $R = 1,987 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\ln \left(\frac{0,1}{1} \right) = -\frac{\Delta H_{vap}}{1,987} \left(\frac{1}{1606 + 273} - \frac{1}{1805 + 273} \right) \Rightarrow \Delta H_{vap} = 89770,3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Dado que se pide la presión a 1200°C , y si consideramos que la entalpía permanece constante

$$\ln \left(\frac{P_t}{1} \right) = -\frac{89770,3}{1,987} \left(\frac{1}{1452 + 273} - \frac{1}{1805 + 273} \right) \Rightarrow P_t = 0,0117 \text{ torr}$$

Considerando el equilibrio gas-sólido, sólo resta encontrar la entalpía de sublimación, la cual se calcula como

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus} = 89770,3 + 4200 = 93970,3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

Luego, la presión de vapor del sólido

$$\ln \left(\frac{P}{0,0117} \right) = -\frac{93970,3}{1,987} \left(\frac{1}{1200 + 273} - \frac{1}{1452 + 273} \right) \Rightarrow P = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ torr}$$

P.25 ⁸ Determinar la variación de entropía molar, $\Delta \bar{S}$, de una sustancia si se calienta isobáricamente a 3 atm desde 10°C hasta 800°C si se sabe que las presiones de vapor, P_v , y de sublimación, P_s , tienen las expresiones:

$$\log_{10} P_v [\text{mmHg}] = 7,5 - \frac{1500}{T} \quad (1)$$

$$\log_{10} P_s [\text{mmHg}] = 10,5 - \frac{2500}{T} \quad (2)$$

y la presión de equilibrio de fusión, P_f , es:

$$P_f [\text{atm}] = 238,4 - 40,816 \ln T \quad (3)$$

Se tiene además los siguientes datos: $C_P(\text{liq}) = 0,085 [\text{cal gr}^{-1} \text{K}^{-1}]$, $C_P(\text{sol}) = 0,08 [\text{cal gr}^{-1} \text{K}^{-1}]$, $C_P(\text{gas}) = 7 [\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$ y $PM = 400 [\text{gr mol}^{-1}]$

Solución. Primero veamos si el proceso ocurre sobre o bajo el punto triple, para así saber que cambios de estado ocurren. Para esto igualamos (1) y (2):

$$7,5 - \frac{1500}{T} = 10,5 - \frac{2500}{T} \Rightarrow P_{\text{pto. triple}} = 3 \text{ mmHg} \text{ y } T_{\text{pto. triple}} = 333 \text{ K}$$

ahora evaluemos $P = 3 \text{ atm} = 2280 \text{ mmHg}$, en (1) y (3)

$$T_{\text{fusión}} = 319,7 \text{ K} \text{ y } T_{\text{vaporización}} = 362,14 \text{ K}$$

es decir, el proceso incluye fusión y vaporización, por lo que se deben calcular las entalpías asociadas a estos cambios de estado. Para esto consideremos que $\ln P = 2,3 \cdot \log_{10} P$, además usando la ecuación de Clausius-Clapeyron en (1) y (2)

$$\frac{\partial \ln P_v}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R} = -3450 \Rightarrow \Delta H_v = 6855,15 [\text{cal mol}^{-1}]$$

$$\frac{\partial \ln P_s}{\partial (1/T)} = -\frac{\Delta H_s}{R} = -5750 \Rightarrow \Delta H_s = 11425,3 [\text{cal mol}^{-1}]$$

luego $\Delta H_f = 11425,3 - 6855,15 = 4570,1 [\text{cal mol}^{-1}]$. Como el proceso es isobárico, la variación de entropía del proceso, sería:

$$\Delta \bar{S} = PM \cdot C_P(\text{sol}) \cdot \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \right) + \frac{\Delta H_f}{T_f} + PM \cdot C_P(\text{liq}) \cdot \ln \left(\frac{T_v}{T_f} \right) + \frac{\Delta H_v}{T_v} + C_P(\text{gas}) \cdot \ln \left(\frac{T_2}{T_v} \right)$$

donde $T_1 = 10^\circ\text{C} = 283 \text{ K}$ y $T_2 = 800^\circ\text{C} = 1073 \text{ K}$, finalmente se tiene que

$$\Delta \bar{S} = 48,97 [\text{cal mol}^{-1} \text{K}^{-1}]$$

P.26 La presión de vapor del benceno se mide a dos temperaturas, con los siguientes resultados:

$$\begin{array}{ll} T_1 = 7,6^\circ\text{C} & P_1^* = 40 \text{ mm Hg} \\ T_2 = 15,4^\circ\text{C} & P_2^* = 60 \text{ mm Hg} \end{array}$$

Determine la presión de vapor a 42,4°C

Solución. Usando la ecuación de Clausius-Clapeyron podemos obtener la entalpía de vaporización, con $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

$$\ln \left(\frac{60}{40} \right) = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{15,4 + 273} - \frac{1}{7,6 + 273} \right) \Rightarrow \Delta H_{\text{vap}} = 34974,5 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

Dado que se pide la presión a 42,4°C, y si consideramos que la entalpía permanece constante

$$\ln \left(\frac{P^*}{40} \right) = -\frac{34974,5}{8,314} \left(\frac{1}{42,4 + 273} - \frac{1}{7,6 + 273} \right) \Rightarrow P^* = 209 \text{ mm Hg}$$

⁸ Control 2. Otoño 2006. Fisicoquímica. Prof: Joaquín Cortés

P.27 La presión de vapor de un solvente orgánico es 50 mm Hg a 25°C y 200 mm Hg a 45°C. El solvente es la única especie en un matraz cerrado a 35°C y se encuentra en estado líquido y de vapor. El volumen de gas sobre el líquido es 150 ml. Estime la cantidad de solvente (mol) contenida en la fase gaseosa.

Solución. Usando la ecuación de Clausius-Clapeyron podemos obtener la entalpía de vaporización, con $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$$\ln\left(\frac{50}{200}\right) = -\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{25+273} - \frac{1}{45+273}\right) \Rightarrow \Delta H_{vap} = 790,058 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$$

calculemos la presión a 35°C, y si consideramos que la entalpía permanece constante

$$\ln\left(\frac{P^*}{200}\right) = -\frac{790,058}{8,314} \left(\frac{1}{35+273} - \frac{1}{45+273}\right) \Rightarrow P^* = 102,3 \text{ mm Hg}$$

como el solvente se encuentra puro en la fase líquida ($x = 1$), usando la Ley de Raoult

$$P = x \cdot P^* \Rightarrow P = P^* = 102,3 \text{ mm Hg} = 0,135 \text{ atm}$$

Si suponemos que el gas se comporta como gas ideal, se tiene

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{0,135 \text{ atm} \cdot 0,15 \text{ lt}}{0,08205 \frac{\text{atm lt}}{\text{mol K}} \cdot (35+273) \text{ K}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

P.28 Por cierta técnica experimental se determinó que el peso molecular de un componente A es el triple de otro componente, B , con el cual forma una disolución ideal.

- (a) Calcule la presión total de una mezcla formada por 5,2 gr de A y 6,5 gr de B a temperatura ambiente, sabiendo que la presión de vapor de A es despreciable a dicha temperatura, mientras que la de B es 150 mmHg.
- (b) ¿Cuál será la cantidad mínima de otro componente, C ($M_C = 80 \text{ [gr mol}^{-1}\text{]}; P_C^* = 90 \text{ [mmHg]}$), que debe mezclarse con la misma masa de B para que la presión total no sobrepase la calculada en (a), si $M_B = 60 \text{ [gr mol}^{-1}\text{]}$? Ahora sólo tiene B y C .

Solución. Como señala el enunciado, $M_A = 3M_B$

- (a) Usando la ley de Raoult, $P_t = y_A \cdot P_A^* + y_B \cdot P_B^* \approx y_B \cdot P_B^*$, donde tenemos que

$$y_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{\frac{6,5}{M_B}}{\frac{5,2}{M_A} + \frac{6,5}{M_B}} = 0,789$$

Luego

$$P_t = 0,789 \cdot 150 = 118,35 \text{ [atm]}$$

- (b) Para este caso se debe cumplir: $118,35 \geq y_B \cdot P_B^* + y_C \cdot P_C^*$, veamos la igualdad

$$118,35 = (1 - y_C) \cdot P_B^* + y_C \cdot P_C^* \Leftrightarrow y_C = \frac{118,35 - P_B^*}{P_C^* - P_B^*} = 0,528$$

Por otro lado, se tiene

$$y_C = \frac{n_C}{n_B + n_C} = \frac{\frac{m_C}{M_C}}{\frac{m_B}{M_B} + \frac{m_C}{M_C}} = 0,528 \Rightarrow m_C = 9,695 \text{ [gr]}$$

P.29 Utilice la ley de Raoult para demostrar que en una disolución ideal de B y C , la fracción molar de B en la fase vapor en equilibrio con la disolución es

$$x_B = \frac{y_B P_B^\circ / P_C^\circ}{1 + y_B (P_B^\circ / P_C^\circ - 1)}$$

Solución. Escribamos la presión total como

$$P = P_B + P_C \quad (1)$$

la presión parcial de B según la ley de Dalton es

$$P_B = x_B P \quad (2)$$

Reemplazando (2) en (1)

$$x_B = \frac{P_B}{P_B + P_C}$$

Usando la ley de Raoult para B y C

$$x_B = \frac{y_B P_B^\circ}{y_B P_B^\circ + y_C P_C^\circ}$$

como se cumple que $y_B + y_C = 1$

$$x_B = \frac{y_B P_B^\circ}{y_B P_B^\circ + (1 - y_B) P_C^\circ} \Rightarrow x_B = \frac{y_B P_B^\circ / P_C^\circ}{1 + y_B (P_B^\circ / P_C^\circ - 1)}$$

P.30 La **volatilidad relativa** de la especie i respecto a la especie j es

$$\alpha_{ij} = \frac{x_i / y_i}{x_j / y_j}$$

donde y_i es la fracción molar de la especie i en el líquido, y x_i es la fracción molar de la especie i en el vapor.

(a) Demuestre que la volatilidad relativa de la especie A respecto a la de la especie B , α_{AB} es igual a la relación entre las presiones de vapor a la temperatura del sistema, P_A^* / P_B^* , si ambas especies siguen la ley de Raoult y el comportamiento de los gases ideales.

(b) Demuestre que para una mezcla binaria de i y j

$$x_i = \frac{\alpha_{ij} y_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1) y_i}$$

Solución.

(a) Usando la definición

$$\alpha_{AB} = \frac{x_A y_B}{x_B y_A} = \frac{x_A y_B}{x_B y_A} \cdot \frac{P_t}{P_t} = \frac{P_A y_B}{P_B y_A} = \frac{P_A^* y_A y_B}{P_B^* y_B y_A} = \frac{P_A^*}{P_B^*}$$

(b) Notemos que es solamente un manejo algebraico, usando que $x_i + x_j = 1$ y $y_i + y_j = 1$

$$\begin{aligned} x_i &= \frac{x_i}{1} = \frac{x_i}{x_i + x_j} = \frac{x_i}{x_i + x_j} \cdot \frac{y_j}{y_j} = \frac{x_i y_j}{x_i y_j + x_j (1 - y_i)} = \frac{x_i y_j}{x_j + x_i y_j - x_j y_i} \\ &= \frac{x_i y_j}{x_j + (\frac{x_i y_j}{x_j y_i} - 1) x_j y_i} = \frac{\frac{x_i y_j}{x_j}}{1 + (\alpha_{ij} - 1) y_i} = \frac{\frac{x_i y_j}{x_j} \cdot \frac{y_i}{y_i}}{1 + (\alpha_{ij} - 1) y_i} = \frac{\alpha_{ij} y_i}{1 + (\alpha_{ij} - 1) y_i} \end{aligned}$$

P.31 ⁹ A 100°C, las presiones de vapor del hexano y del octano son 1836 y 354 torr, respectivamente. Cierta mezcla líquida de estos dos componentes tiene una presión de vapor de 666 torr a 100°C. Calcule las fracciones molares en la mezcla líquida y en la fase vapor. Suponga una disolución ideal.

Solución. Primero tenemos que $P = P_{hex} + P_{oct}$, usando la ley de Raoult

$$P = y_{hex} \cdot P_{hex}^* + y_{oct} \cdot P_{oct}^* = y_{hex} \cdot P_{hex}^* + (1 - y_{hex}) \cdot P_{oct}^* \Rightarrow y_{hex} = \frac{P - P_{oct}^*}{P_{hex}^* - P_{oct}^*}$$

luego

$$y_{hex} = 0,21 \text{ y } y_{oct} = 0,79$$

Para la fase vapor se tiene

$$P_i = x_i \cdot P = y_i \cdot P_i^* \Rightarrow x_i = y_i \frac{P_i^*}{P}$$

finalmente

$$x_{hex} = 0,58 \text{ y } x_{oct} = 0,42$$

⁹ Control 2. Primavera 2009. Fisicoquímica. Prof: Ricardo Letelier

Capítulo 5

Elementos de Termodinámica Estadística

5.1. Distribución de Maxwell-Boltzman

Sea el sistema de N partículas, con distribución n_i entre estados cuánticos o energéticos ε_i . Se asume el siguiente postulado válido:

$$n_i \approx e^{-\varepsilon_i/k_B T} \Rightarrow n_i = A e^{-\varepsilon_i/k_B T}$$

Donde k_B es la constante de Boltzman y T es la temperatura.

Definición. La función de partición, se define como,

$$Q \equiv \sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}$$

*Representa un nexo entre los sistemas microscópicos y macroscópicos, mediante la Termodinámica Estadística.

Definición. La Probabilidad del estado i o la fracción de moléculas en i , se define como,

$$P_i \equiv \frac{n_i}{\sum_i n_i} = \frac{n_i}{N}$$

Por lo que se puede reescribir

$$P_i = \frac{A e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{\sum_i A e^{-\varepsilon_i/k_B T}} = \frac{e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{Q} \quad (5.1.1)$$

Definición. Una propiedad termodinámica extensiva genérica, se define como,

$$Y^1 \equiv \sum_i \frac{n_i}{N} Y_i$$

donde Y_i es el valor de la propiedad termodinámica en el estado i . O bien, como,

$$Y = \sum_i P_i Y_i$$

Teorema. La función de partición de un conjunto, es igual al producto de la partición de las partes, es decir,

$$Q = \prod_i Q_i$$

¹Donde $Y = \langle Y \rangle$, es decir, es un promedio.

Corolario. Sea N el número de partículas idénticas distinguibles, y q la función de partición de cada partícula, entonces

$$Q = q^N$$

Un ejemplo de este caso, son las moléculas de un cristal.

Corolario. Sea N el número de partículas idénticas indistinguibles, y q la función de partición de cada partícula, entonces

$$Q = \frac{q^N}{N!}$$

Un ejemplo de este caso, son los Gases Ideales.

5.2. Propiedades Termodinámicas

Lo que nos interesa es definir las propiedades termodinámicas, como funciones de la función de partición (Q)

Energía Interna (E)

$$E = \sum_i P_i \varepsilon_i = \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{Q}$$

Aplicando $\ln(\cdot)$ a la función de partición, y derivando

$$\ln Q = \ln \sum_i e^{-\varepsilon_i/k_B T} \Rightarrow \frac{\partial \ln Q}{\partial T} = \frac{1}{k_B T^2} \cdot \frac{\sum_i \varepsilon_i e^{-\varepsilon_i/k_B T}}{Q}$$

Reordenando, se concluye que

$$E = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \quad (5.2.1)$$

Entropía (S)

Definición. Las complexiones² (Ω) de un sistema, son el número total de modos distinguibles en que N partículas se distribuyen, de modo que n_i se encuentra en el estado ε_i , o sea,

$$\Omega = \frac{N!}{\prod_i n_i!} \quad (5.2.2)$$

Definición. La Entropía de un sistema, se define como,

$$S \equiv k_B \ln \Omega$$

Para lo que sigue, nos será útil la **Fórmula de Stirling**, que establece que para x grande, se tiene la siguiente aproximación

$$\ln x! \approx (x \ln x - x) \quad (5.2.3)$$

Utilizando (5.2.2) y (5.2.3)³, se tiene

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_i \ln n_i! = N \ln N - \sum_i n_i \ln n_i$$

Como $n_i = N P_i$ y $\sum_i P_i = 1$

$$\ln \Omega = -N \sum_i P_i \ln P_i$$

²Estados posibles del sistema.

³Puesto que los sistemas macroscópicos tienen en torno a $N \approx 10^{23}$ partículas la Fórmula de Stirling resulta muy buena aproximación.

Definiendo $\bar{S} = \frac{S}{N} = \frac{k_B \ln \Omega}{N}$

$$\bar{S} = -k_B \sum_i P_i \ln P_i$$

Aplicando $\ln(\cdot)$ a (5.1.1), y reemplazando

$$\bar{S} = -k_B \left[-\sum_i \frac{P_i \varepsilon_i}{k_B T} - \ln Q \right] = k_B \left[\frac{E}{k_B T} + \ln Q \right]$$

Reemplazando la expresión de la energía

$$\bar{S} = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \quad (5.2.4)$$

Energía Libre de Helmholtz (A)

$$\begin{aligned} \bar{A} &= E - T\bar{S} = k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) - k_B T \ln Q - k_B T^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right) \\ \bar{A} &= -k_B T \ln Q \end{aligned}$$

Presión (P)

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_T \quad (5.2.5)$$

5.3. Propiedades Termodinámicas: Gas Ideal Monoatómico

Discutiremos el problema de la traslación utilizando el modelo de la partícula en la caja. Si la partícula, átomo o molécula, tiene una masa m y se encuentra confinada en una caja cúbica de lado a , los niveles de energía están cuantizados según la expresión

$$\varepsilon(n_x, n_y, n_z) = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2), \quad \text{con } n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$$

La función de partición traslacional será entonces

$$\begin{aligned} q &= \sum_{n_x=1}^{\infty} \sum_{n_y=1}^{\infty} \sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-\varepsilon(n_x, n_y, n_z)/k_B T} \\ &= \left(\sum_{n_x=1}^{\infty} e^{-h^2 n_x^2 / 8ma^2 k_B T} \right) \left(\sum_{n_y=1}^{\infty} e^{-h^2 n_y^2 / 8ma^2 k_B T} \right) \left(\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-h^2 n_z^2 / 8ma^2 k_B T} \right) \\ &= \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-h^2 n^2 / 8ma^2 k_B T} \right)^3 \end{aligned}$$

A temperaturas ordinarias, la energía térmica $k_B T$ es mucho mayor que el intervalo de energía entre dos estados sucesivos. En estas circunstancias cometemos un error despreciable al considerar que la suma sobre un conjunto discreto aunque infinito de niveles equivale a la integración sobre un continuo. Por lo tanto

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-h^2 n^2 / 8ma^2 k_B T} \approx \int_0^{\infty} e^{-h^2 n^2 / 8ma^2 k_B T} dn = \sqrt{\frac{2\pi m k_B T}{h^2}} a,$$

donde hemos usado $\int_0^{\infty} e^{-bx^2} dx = \sqrt{\pi/4b}$. Finalmente

$$q = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V = k_1(T) V = k_2(V) T^{3/2} \quad (5.3.1)$$

donde hemos tenido en cuenta que $a^3 = V$ es el volumen del recipiente. La función de partición traslacional, por lo tanto, depende linealmente del volumen y depende de la temperatura como una potencia $T^{3/2}$. Esta dependencia es el origen de las propiedades más características del gas ideal, como vamos a ver de inmediato.

En este caso se tiene un sistema no localizado, formado por N partículas indistinguibles, por lo que la función de partición sería

$$Q = \frac{q^N}{N!} \Leftrightarrow \ln Q = N \ln q - \ln N! \quad (5.3.2)$$

5.3.1. Ecuación de Estado

Para esto, primero se reemplaza (5.3.1) en (5.3.2), con lo se obtiene

$$\ln Q = N \ln k_1(T) + N \ln V - \ln N!$$

lo cual se reemplaza en (5.2.5)

$$P = \frac{Nk_B T}{V}$$

además como $R = k_B N_0$ y $n = \frac{N}{N_0}$, se concluye que la ecuación de estado es

$$PV = nRT$$

5.3.2. Energía

Análogo al caso anterior, se obtiene

$$\ln Q = N \ln k_2(V) + N \ln T^{3/2} - \ln N!$$

lo cual se reemplaza en (5.2.1)

$$E = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} nRT$$

además como $\bar{E} = \frac{E}{n}$, se tiene

$$\bar{C}_V = \left(\frac{\partial \bar{E}}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

NOTA Para el caso diatómico, en el cual existen vibraciones,

$$\bar{E} = \frac{5}{2} RT \quad \text{y} \quad \bar{C}_V = \frac{5}{2} R$$

5.3.3. Entropía

Al igual que en el caso anterior, se obtiene

$$\ln Q = N \ln k_2(V) + N \ln T^{3/2} - \ln N! \approx N \ln k_2(V) + N \ln T^{3/2} - N \ln N + N$$

lo cual se reemplaza en (5.2.4), obteniéndose

$$\bar{S} = k_B \ln \left[\left(\frac{2e\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{Ve}{N} \right]$$

esta expresión se denomina **Ecuación de Sackur-Tetrode**.

Bibliografía

- [1] I. N. Levine, *Fisicoquímica*, Vol.1, 5^a Ed., McGraw-Hill, Nueva York, 1993.
- [2] P. W. Atkins, *Química Física*, 6^a Ed., Ediciones Omega, 1998.