

AAU

AMERICAN ANDRAGOGY
UNIVERSITY



LIBROS Y SOLUCIONARIOS.NET

LS

SIGUENOS EN:



**LIBROS UNIVERISTARIOS Y SOLUCIONARIOS DE
MUCHOS DE ESTOS LIBROS GRATIS EN
DESCARGA DIRECTA**

VISITANOS PARA DESARGALOS GRATIS.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

IV

La estructura de los gases.

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

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

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

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

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

A 300°K tendremos:

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

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

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

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

A 500°K tendremos:

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

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

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

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

si

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

dividiendo una entre otra encontramos que

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

por lo tanto,

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

e igualmente,

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

y

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

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

b) Comparar sus energías cinéticas promedio.

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

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

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

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

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

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

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

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

b) Calcular la energía promedio en calorías y en ergs de una molécula a 300°K.

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

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

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

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

y la energía cinética de una molécula será

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

Haciendo uso de estas relaciones tenemos:

a) A la temperatura de 300°K

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

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



A la temperatura de 500°K

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

b) Para una molécula a 300°K tendremos

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

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

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

a) Calcular la temperatura final del sistema.

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

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

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

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

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

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

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

$$d\epsilon = (2.02 \times 10^{-14} - 1.98 \times 10^{-14}) \text{ ergs}$$

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

$$\begin{aligned} \frac{dn_\epsilon}{N} &= 2\pi \left[\frac{1}{\pi(1.38044 \times 10^{-16})(96.59)} \right]^{3/2} (1.98 \times 10^{-14})^{1/2} \\ &\times e^{-1.98 \times 10^{-14} / (1.38044 \times 10^{-16} \times 96.59)} [2.02 \times 10^{-14} - 1.98 \times 10^{-14}] \\ &= 9.32 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

4-5. ¿Qué fracción de moléculas tiene energías en el rango

$$\bar{\epsilon} - \frac{1}{2}kT \quad \text{a} \quad \bar{\epsilon} + \frac{1}{2}kT?$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

simplificando,

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

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

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

similarmente se encuentra que

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

por lo tanto

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

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

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

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

si

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

y por lo tanto,

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

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

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

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

simplificando obtenemos que

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

similarmente, para $\epsilon' = 2kT$

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

para $\epsilon' = 5kT$

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

y finalmente, $\epsilon' = 10kT$

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

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

La velocidad térmica promedio es la velocidad cuadrática media,

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

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

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

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

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

$$t = 358 \text{ días.}$$

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

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

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

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

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

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

desarrollando el binomio al cuadrado,

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

utilizando las relaciones

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

$$\bar{c} = \frac{\int_0^{\infty} c dn_c}{N} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

y

$$\frac{\int_0^{\infty} dn_c}{N} = 1$$

tenemos que la desviación cuadrática media, será

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

y por lo tanto la raíz cuadrada de ésta será,

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

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

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

$$\bar{g}(\epsilon) = \frac{\int_0^{\infty} g(\epsilon) dn_{\epsilon}}{N} \quad (\text{IV-8})$$

como puede verse, en este caso necesitamos utilizar la ley de la distribución de energías, ecuación (IV-5).

Primero calculemos $\bar{\epsilon}^n$, en donde n es un número entero,

$$\bar{\epsilon}^n = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon^n dn_{\epsilon}}{N} = \int_0^{\infty} \epsilon^n 2\pi \left(\frac{1}{\pi kT} \right)^{3/2} \epsilon^{1/2} e^{-\epsilon/kT} d\epsilon$$

integrando se obtiene que

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

por lo tanto

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

De esta forma tendremos,

$$\begin{aligned} \overline{(\epsilon - \bar{\epsilon})^2} &= \frac{\int_0^{\infty} (\epsilon - \bar{\epsilon})^2 dn_{\epsilon}}{N} = \frac{\int_0^{\infty} \epsilon^2 dn_{\epsilon}}{N} - 2\bar{\epsilon} \frac{\int_0^{\infty} \epsilon dn_{\epsilon}}{N} + \bar{\epsilon}^2 \frac{\int_0^{\infty} dn_{\epsilon}}{N} \\ &= \overline{\epsilon^2} - 2(\bar{\epsilon})^2 + (\bar{\epsilon})^2 = \overline{\epsilon^2} - (\bar{\epsilon})^2 \\ &= \frac{15}{4}(kT)^2 - \frac{9}{4}(kT)^2 = \frac{6}{4}(kT)^2 \end{aligned}$$

y

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

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

A 300°K , ¿qué fracción de:

- moléculas de hidrógeno tienen velocidades mayores que la velocidad de escape?
- moléculas de nitrógeno tienen velocidades mayores que la velocidad de escape?

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

- moléculas de hidrógeno tienen velocidades mayores que la velocidad de escape?
- moléculas de nitrógeno tienen velocidades mayores que la velocidad de escape?

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

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

La integral se puede resolver haciendo el cambio de variable

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

de esta forma obtenemos que

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

integrando, encontramos que

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

donde

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

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

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

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

A la temperatura de 300°K ,

a)

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

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

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

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

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

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

b)

$$x'_{N_2} = \left[\frac{(2)(14.0067)}{(6.023 \times 10^{23})(2)(1.38062 \times 10^{-16})(300)} \right]^{1/2} (1.117 \times 10^6)$$

$$x'_{H_2} = 26.467$$

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

En la luna

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

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

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

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

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

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

d)

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

$$x' = 5.7109$$

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

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

4-12. ¿Qué fracción de moléculas de Cl_2 ($\Theta = 800^\circ\text{K}$) se encuentran en estado de excitación vibratoria a 300°K ?, ¿a 500°K ?, ¿ 700°K ?

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

$$\epsilon_s = (s + 1/2)h\nu \quad s = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{IV-9})$$

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

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

donde

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

por lo tanto

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

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

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

por lo tanto,

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

Simplificando tenemos que

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

donde Θ se define como $h\nu/k$.

Así, a 300°K tendremos

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

a 500°K ,

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

y a 700°K

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

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

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

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

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

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

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

y por lo tanto

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

A la temperatura de 500°K ,

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

y a la temperatura de 700°K ,

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

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

La temperatura característica se define como,

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

por lo tanto, en el caso de CO_2 tendremos,

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

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

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

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

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

Por lo tanto, a la temperatura de 298°K tenemos para $\Theta_1 = 3362^\circ\text{K}$,

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

para $\Theta_2 = 1891^\circ\text{K}$,

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

y para $\Theta_3 = 954.4^\circ\text{K}$

$$\left[\frac{\bar{C}_v(\text{vib})}{R}\right]_3 = 0.453$$

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

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

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

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

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

y buscamos el valor de Θ para el que son iguales. Así se obtiene que $\Theta \sim 1248^\circ\text{K}$ de donde,

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

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

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

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

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

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

para $T = 0.5\Theta$

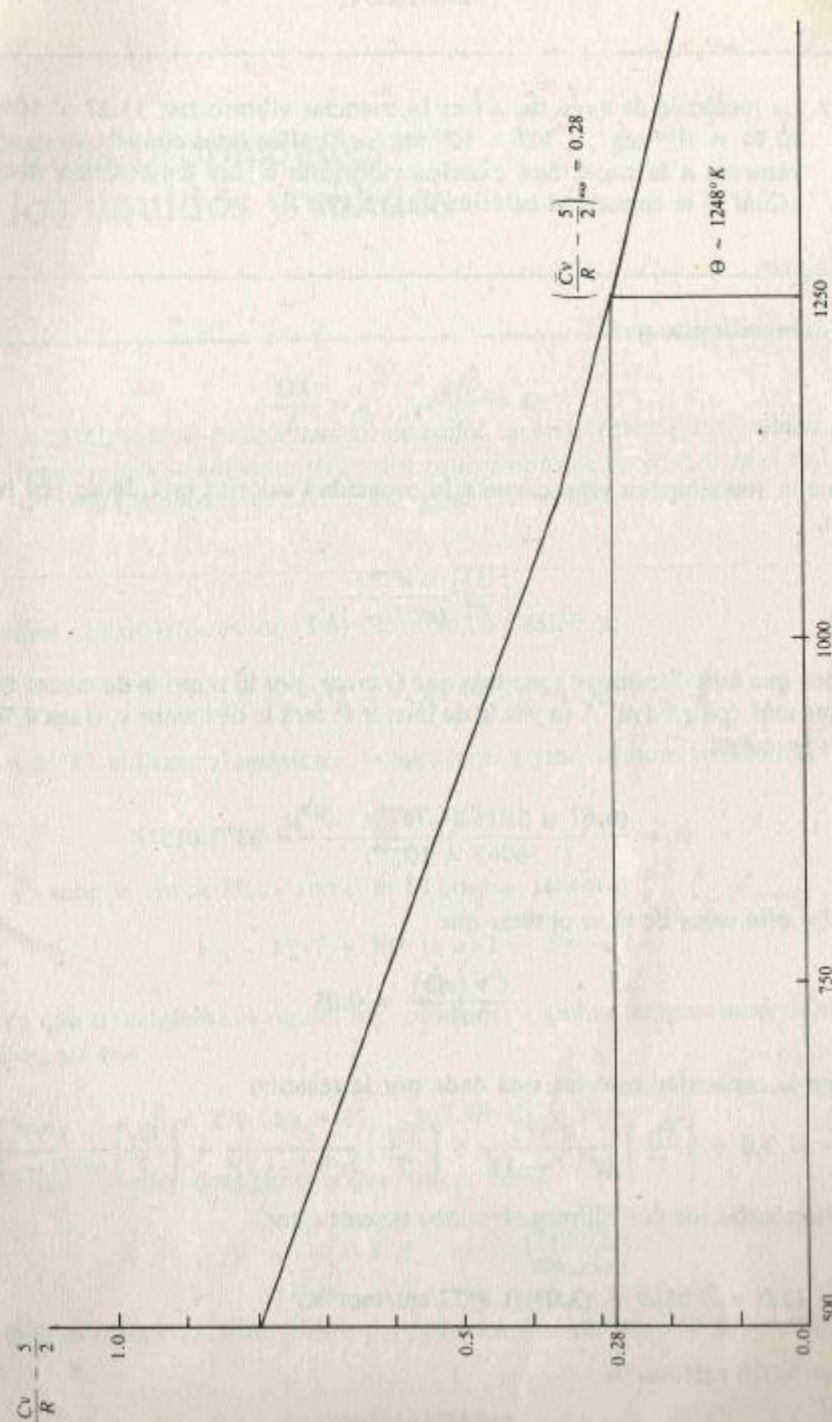
$$\frac{\bar{C}_v(\text{vib})}{R} = (2)^2 \frac{e^{-2}}{(e^{-2} - 1)^2} = 0.724$$

para $T = \Theta$

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

y para $T = 1.5\Theta$

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



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

Si recordamos que

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

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

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

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

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

y para este valor de Θ se obtiene que

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

Como la capacidad calórica está dada por la relación

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

Despreciando los dos últimos términos tenemos que

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

$$\bar{C}_v = 6.028 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

V

Algunas propiedades de los líquidos y sólidos

- 5-1. A 25°C , se llena completamente con agua un recipiente rígido y sellado. Si la temperatura se aumenta 10 grados ¿qué presión se producirá en el recipiente?. Para el agua $\alpha = 2.07 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$; $\beta = 4.50 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$.

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

$$V = V_0(1 + \alpha t)[1 - \beta(p - 1)] \quad (\text{V-1})$$

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

$$V_{25} = V_0(1 + 298.15\alpha)$$

Cuando la temperatura aumenta 10 grados, tenemos

$$V_{35} = V_0(1 + 308.15\alpha)[1 - \beta(p - 1)]$$

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

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

de donde podemos despejar a la presión, p , como

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

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

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

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

Si recordamos que

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

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

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

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

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

y para este valor de Θ se obtiene que

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

Como la capacidad calórica está dada por la relación

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

Despreciando los dos últimos términos tenemos que

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

$$\bar{C}_v = 6.028 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}$$

V

Algunas propiedades de los líquidos y sólidos

- 5-1. A 25°C , se llena completamente con agua un recipiente rígido y sellado. Si la temperatura se aumenta 10 grados ¿qué presión se producirá en el recipiente?. Para el agua $\alpha = 2.07 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$; $\beta = 4.50 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$.

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

$$V = V_0(1 + \alpha t)[1 - \beta(p - 1)] \quad (\text{V-1})$$

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

$$V_{25} = V_0(1 + 298.15\alpha)$$

Cuando la temperatura aumenta 10 grados, tenemos

$$V_{35} = V_0(1 + 308.15\alpha)[1 - \beta(p - 1)]$$

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

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

de donde podemos despejar a la presión, p , como

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

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

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

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

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

$$V = l^3 \quad (\text{V-2})$$

Derivando esta expresión respecto a la temperatura, t ,

$$\frac{dV}{dt} = 3l^2 \frac{dl}{dt} \quad (\text{V-3})$$

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

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

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

$$\alpha = 3a$$

Por supuesto, la anterior no ha sido una demostración general para todo sólido. Imaginemos, en el interior de cualquier sólido, una esfera de radio l_0 . Ya que en cualquier dirección el sólido se expandirá linealmente según la ecuación

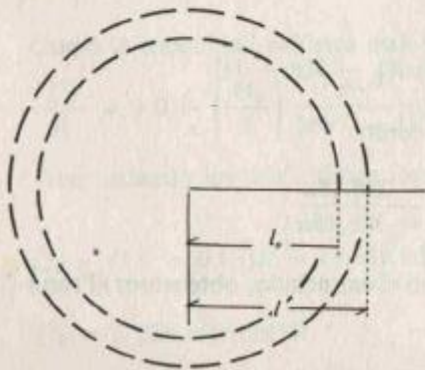
$$l = l_0(1 + at) \quad (\text{V-4})$$

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

$$\Delta V \approx 4\pi l_0^2(l - l_0) \quad (\text{V-5})$$

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

$$V - V_0 \approx 4\pi l_0^2 [l_0(1 + at) - l_0]$$



Rearreglando esta ecuación tenemos

$$V - V_0 \approx 4\pi l_0^2 at$$

Pero como $V_0 = (4/3)\pi l_0^3$, podemos escribir

$$V \approx V_0(1 + 3at)$$

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

$$V = V_0(1 + \alpha t)$$

la comparación de estas últimas ecuaciones conduce a que

$$\alpha \approx 3a$$

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

Las energías del agua líquida y gaseosa a una temperatura fija, T_0 , serían:

$$E_{gas} = f(T_0) - a/\bar{V}_{gas} \quad (\text{V-6})$$

$$E_{liq} = f(T_0) - a/\bar{V}_{liq} \quad (\text{V-7})$$

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

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

Substituyendo los datos en esta última expresión, tenemos

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

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

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

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

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

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

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

Despejando la constante p_∞

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

Podemos sustituir ahora los valores conocidos para $p = 1 \text{ atm}$, que son

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

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

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

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

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

sobre el nivel del mar. $Q_{vap} = 9820 \text{ cal/mol}$; $T_\infty = 373^\circ\text{K}$. (¡Cuidado con las unidades!)

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

$$p_z = p_\infty \exp(-M_{aire}gz/R_1T_\infty) \quad (\text{V-10})$$

Para $z = 0$ (nivel del mar), la presión sería $p_\infty = 1 \text{ atm}$,

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

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

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

$$z \text{ en centímetros y}$$

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

Al reemplazar $p_\infty = 1 \text{ atm}$, el resultado, p_z , de (V-10) se obtendrá en atmósferas, pues todo el factor dentro de la exponencial es adimensional en las unidades empleadas.

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

$$p_z = p_\infty \exp(-Q_{vap}/R_2T) \quad (\text{V-11})$$

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

$$p_\infty = \exp(Q_{vap}/R_2T_\infty) \text{ atm} \quad (\text{V-12})$$

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

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

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

$$p_z = \exp\left\{ \frac{Q_{vap}}{R_2} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_\infty} \right] \right\} \quad (\text{V-13})$$

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

ratura de ebullición a la altura z . Entonces, igualando las ecuaciones (V-10) y (V-13), con $p_0 = 1 \text{ atm}$, se alcanza

$$\frac{M_{\text{aire}} g z}{R_1 T_0} = \frac{Q_{\text{vap}}}{R_2} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_b} \right]$$

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

Despejando, finalmente, $1/T$ obtenemos

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_b} + \frac{M_{\text{aire}} g z}{T_0 Q_{\text{vap}}} \left(\frac{R_2}{R_1} \right) \quad (\text{V-14})$$

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

Para $T_0 = 27^\circ\text{C} = 300^\circ\text{K}$, $z = 2 \text{ km} = 2 \times 10^5 \text{ cm}$ tenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{1}{373} + \frac{28.9(980.65)(2 \times 10^5)}{300(9820)} \left(\frac{1.987}{8.3144 \times 10^7} \right) \\ &= 268.1 \times 10^{-5} + 4.6 \times 10^{-5} = 272.7 \times 10^{-5} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

Invirtiendo,

$$T = 366.7^\circ\text{K} = 93.7^\circ\text{C}$$

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

La relación de definición para la densidad es

$$\rho = w/V$$

o bien, despejando el volumen,

$$V = w/\rho \quad (\text{V-15})$$

Derivando esta última expresión respecto a la temperatura a presión constante

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

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

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

como deseaba demostrarse.

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

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

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

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

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

Estas expresiones substituidas en (V-17) llevan a

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

Ahora bien, como

$$V = w/\rho \quad (\text{V-19})$$

podemos obtener por diferenciación

$$dV = -\frac{w}{\rho^2} d\rho \quad (\text{V-20})$$

El cociente de (V-20) en (V-19) resulta

$$\frac{dV}{V} = - \frac{d\varrho}{\varrho}$$

lo que substituido en (V-18) conduce al resultado esperado

$$\frac{d\varrho}{\varrho} = - \alpha dT + \beta dp$$

5-8. Como en la formación de segundas derivadas de una función de dos variables, no importa el orden de la diferenciación, tenemos $(\partial^2 V / \partial T \partial p) = (\partial^2 V / \partial p \partial T)$. Emplear esta relación para demostrar que $(\partial \alpha / \partial p)_T = - (\partial \beta / \partial T)_p$.

Con

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

evaluaremos $(\partial \alpha / \partial p)_T$ como un producto de dos factores

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T &= \frac{\partial(1/V)}{\partial V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} \\ &= - \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} \end{aligned}$$

lo que puede escribirse, a partir de las definiciones de α y β como

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p} \right)_T = \alpha \beta + \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial T \partial p} \quad (\text{V-21})$$

Por otra parte, a partir de $\beta = -1/V(\partial V / \partial p)_T$ podemos obtener $(\partial \beta / \partial T)_p$ por un procedimiento enteramente similar al anterior, hasta alcanzar

$$\left(\frac{\partial \beta}{\partial T} \right)_p = -\alpha \beta - \frac{1}{V} \frac{\partial^2 V}{\partial p \partial T} \quad (\text{V-22})$$

<http://librosolucionarios.net>

Comparando (V-21) y (V-22), dada la igualdad entre las segundas derivadas parciales, es claro que

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

5-9. Los siguientes datos de la presión de vapor son válidos para el cinc metálico en estado líquido

$p(\text{mm})$	10	40	100	400
$T(^{\circ}\text{C})$	593	673	736	884

A partir de un gráfico apropiado de los datos, determinar el calor de vaporización del cinc y la temperatura de ebullición normal.

La presión de vapor (en atmósferas) depende de la temperatura de acuerdo a la relación (V-13), obtenida en la resolución del problema 5-5. Tomando logaritmo natural en dicha expresión, obtenemos

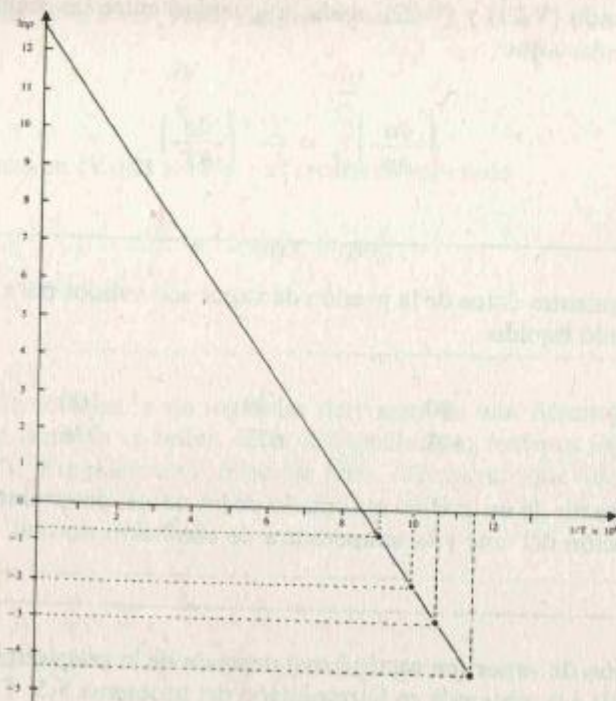
$$\ln p = \left(- \frac{Q_{vap}}{R} \right) \frac{1}{T} + \left(\frac{Q_{vap}}{RT_b} \right) \quad (\text{V-23})$$

de donde es claro que una gráfica de $y = \ln p$ contra $x = 1/T$ es una recta, $y = bx + a$, con pendiente $b = -Q_{vap}/R$ y ordenada al origen $a = Q_{vap}/(RT_b)$. Para elaborar esta gráfica es útil obtener la tabla siguiente

$p(\text{mm})$	$p(\text{atm})$	$\ln p$	$T(^{\circ}\text{C})$	$T(^{\circ}\text{K})$	$1/T \times 10^4 (^{\circ}\text{K})^{-1}$
10	.01316	-4.331	593	866	11.547
40	.05263	-2.944	673	946	10.571
100	.13158	-2.028	736	1009	9.911
400	.52632	-0.642	844	1117	8.953

El gráfico de $\ln p$ contra $1/T$ será útil para conocer la pendiente y ordenada al origen de la recta, de donde serán accesibles los valores de Q_{vap} y T_b .

Nos damos cuenta, al elaborar el gráfico, que los cuatro puntos no caen perfectamente en la línea recta, aunque sí están muy cercanos a ella. De cualquier manera, como se requiere obtener la ordenada al origen, se ha realizado una interpolación que puede conducir a cierto error.



Del gráfico, la ordenada al origen resulta $a = 12.6$. La pendiente puede obtenerse mediante el cociente

$$b = (12.6 - 0) / (0 - 8.6 \times 10^{-4}) = -14650$$

que es la diferencia de ordenadas entre aquella de abscisas para los puntos del triángulo rectángulo formado en el primer cuadrante. De la relación entre pendiente y Q_{vap} , tenemos

$$Q_{vap} = -bR = -(-14650)(1.987) = 29110 \text{ cal/mol}$$

Despejando ahora T_b de su relación con la ordenada al origen, obtenemos

$$T_b = \frac{Q_{vap}}{Ra} = \frac{29110}{1.987(12.6)} = 1162.7^\circ\text{K} = 889.7^\circ\text{C}$$

Ahora bien, el posible error introducido al hacer la extrapolación puede minimizarse mediante el procedimiento llamado de regresión lineal. Este método permite obtener la pendiente y la ordenada al origen de la recta que más se acerca a un conjunto de puntos, siguiendo el criterio de minimizar la suma de errores cuadráticos. No nos detendremos aquí a desarrollar las bases de dicho procedimiento.

miento, sino simplemente a presentar los resultados. Según la regresión lineal, a y b deben obtenerse las fórmulas

$$b = \frac{n\sum xy - (\sum x)(\sum y)}{n\sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (\text{V-24})$$

$$a = \frac{1}{n} \left[\sum y + b\sum x \right] \quad (\text{V-25})$$

En nuestro caso, el número de puntos, n es igual a 4, las y corresponden a los valores de $\ln p$, las x a aquellos de $1/T$.

Las sumas a las que se refieren las ecuaciones para a y b resultan, en nuestro caso,

$$\begin{aligned} \sum y &= -9.945 & \sum x &= 4.098 \times 10^{-3} \\ \sum x^2 &= 4.235 \times 10^{-6} & (\sum xy) &= -0.0107 \end{aligned}$$

El resultado de la regresión es, finalmente, $b = 14,196$ y $a = 12.058$, de los cuales obtenemos $Q_{vap} = 28,208 \text{ cal/mol}$ y $T_b = 1177.3^\circ\text{K} = 904.3^\circ\text{C}$. Puede observarse que el error introducido al alcanzar la solución gráfica fue aproximadamente, de un 3% para Q_{vap} .

5-10. De la definición general de α encontramos que $V = V_0 \exp(\int \alpha dt)$. Si α tiene la forma $\alpha = \alpha_0 + \alpha' t + (\alpha''/2)t^2$, donde α_0 , α' y α'' son constantes, hallar la relación entre α_0 , α' y α'' y las constantes a , b , c en la ecuación empírica $V = V_0(1 + at + bt^2 + ct^3)$.

Substituyendo $\alpha = \alpha_0 + \alpha' t + (\alpha''/2)t^2$ en la expresión $V = V_0 \exp(\int \alpha dt)$ tenemos

$$V = V_0 \exp \left[\int_0^t (\alpha_0 + \alpha' t + \frac{\alpha''}{2} t^2) dt \right]$$

Del resultado de la integral del polinomio se alcanza

$$V = V_0 \exp \left(\alpha_0 t + \frac{\alpha'}{2} t^2 + \frac{\alpha''}{6} t^3 \right) \quad (\text{V-26})$$

Pero ya que

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

(V-26) puede desarrollarse como

$$V = V_0 \left\{ 1 + \left(\alpha_0 t + \frac{\alpha'}{2} t^2 + \frac{\alpha''}{6} t^3 \right) + \frac{1}{2} \left(\alpha_0 t + \frac{\alpha'}{2} t^2 + \frac{\alpha''}{6} t^3 \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\alpha_0 t + \frac{\alpha'}{2} t^2 + \frac{\alpha''}{6} t^3 \right)^3 + \dots \right\}$$

Despreciando en esta serie los términos con exponente de la temperatura mayor que tres, alcanzamos la ecuación siguiente

$$V = V_0 \left\{ 1 + \alpha_0 t + \frac{\alpha' + \alpha_0^2}{2} t^2 + \frac{1}{6} (\alpha'' + 3\alpha_0 \alpha' + \alpha_0^3) t^3 \right\}$$

Finalmente, por comparación con la ecuación empírica del enunciado, es claro que

$$a = \alpha_0, \quad b = \frac{\alpha' + \alpha_0^2}{2}, \quad c = \frac{1}{6} (\alpha'' + 3\alpha_0 \alpha' + \alpha_0^3)$$

VI

Leyes de la termodinámica; generalidades y la ley cero.

- 6-1. Un motor eléctrico necesita 1 kilovatio-hora para funcionar durante un periodo específico de tiempo. Durante este tiempo produce 3200 kilojoules de trabajo mecánico. ¿Cuánta energía, en calorías, se disipó por fricción y por el embobinado del motor?

La energía alimentada, $E_1 = 1 \text{ K watt-hr}$ debe ser igual a la suma de la energía producida $E_2 = 3200 \text{ kJ}$ más la disipada E_d .

$$E_1 = E_2 + E_d \quad (\text{VI-1})$$

de donde

$$E_d = E_1 - E_2$$

Transformando E_1 y E_2 a las unidades apropiadas (calorías) tenemos

$$E_1 = 1 \text{ kwatt-hr} \left(\frac{1000 \text{ watt}}{1 \text{ kwatt}} \right) \left(\frac{3600 \text{ seg}}{1 \text{ hr}} \right) \left(\frac{1 \text{ J}}{\text{watt-seg}} \right) \left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}} \right) = 860 \, 421 \text{ cal}$$

$$E_2 = 3200 \text{ kJ} \left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) \left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}} \right) = 764 \, 818 \text{ cal}$$

Así que, de acuerdo a (VI-1),

$$E_d = 860 \, 421 - 764 \, 818 = 95 \, 603 \text{ cal}$$

(V-26) puede desarrollarse como

$$V = V_0 \left\{ 1 + \left(\alpha_0 t + \frac{\alpha'}{2} t^2 + \frac{\alpha''}{6} t^3 \right) + \frac{1}{2} \left(\alpha_0 t + \frac{\alpha'}{2} t^2 + \frac{\alpha''}{6} t^3 \right)^2 + \frac{1}{6} \left(\alpha_0 t + \frac{\alpha'}{2} t^2 + \frac{\alpha''}{6} t^3 \right)^3 + \dots \right\}$$

Despreciando en esta serie los términos con exponente de la temperatura mayor que tres, alcanzamos la ecuación siguiente

$$V = V_0 \left\{ 1 + \alpha_0 t + \frac{\alpha' + \alpha_0^2}{2} t^2 + \frac{1}{6} (\alpha'' + 3\alpha_0 \alpha' + \alpha_0^3) t^3 \right\}$$

Finalmente, por comparación con la ecuación empírica del enunciado, es claro que

$$a = \alpha_0, \quad b = \frac{\alpha' + \alpha_0^2}{2}, \quad c = \frac{1}{6} (\alpha'' + 3\alpha_0 \alpha' + \alpha_0^3)$$

VI

Leyes de la termodinámica; generalidades y la ley cero.

- 6-1. Un motor eléctrico necesita 1 kilovatio-hora para funcionar durante un periodo específico de tiempo. Durante este tiempo produce 3200 kilojoules de trabajo mecánico. ¿Cuánta energía, en calorías, se disipó por fricción y por el embobinado del motor?

La energía alimentada, $E_1 = 1$ K watt-hr debe ser igual a la suma de la energía producida $E_2 = 3200$ kJ más la disipada E_d .

$$E_1 = E_2 + E_d \quad (\text{VI-1})$$

de donde

$$E_d = E_1 - E_2$$

Transformando E_1 y E_2 a las unidades apropiadas (calorías) tenemos

$$E_1 = 1 \text{ kwatt-hr} \left(\frac{1000 \text{ watt}}{1 \text{ kwatt}} \right) \left(\frac{3600 \text{ seg}}{1 \text{ hr}} \right) \left(\frac{1 \text{ J}}{\text{watt-seg}} \right) \left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}} \right) = 860 \, 421 \text{ cal}$$

$$E_2 = 3200 \text{ kJ} \left(\frac{1000 \text{ J}}{1 \text{ kJ}} \right) \left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}} \right) = 764 \, 818 \text{ cal}$$

Así que, de acuerdo a (VI-1),

$$E_d = 860 \, 421 - 764 \, 818 = 95 \, 603 \text{ cal}$$

- 6-2. Un cojinete de masa 10 g. cae de una altura de 1 m. y alcanza el reposo. ¿Cuánta energía, expresada en calorías, se transforma en energía térmica?

La energía del cojinete al inicio es energía potencial, calculable de acuerdo a

$$E_i = mgh = 10 \text{ g} (980.665 \text{ cm/seg}^2)(100 \text{ cm}) = 980 \ 665 \text{ erg}$$

Esta energía potencial se convierte en energía cinética al ir cayendo el cuerpo, y finalmente, al alcanzar el reposo, se torna en energía térmica disipada en el suelo. Así, la energía final debe ser idéntica a la inicial,

$$E_f = 980 \ 665 \text{ erg} \left(\frac{1 \text{ J}}{10^7 \text{ erg}} \right) \left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}} \right) = 0.0234 \text{ cal}$$

- 6-3. Una bala de $m = 30 \text{ g}$, sale por la boca de un cañón de un rifle con una velocidad de 900 m/seg. ¿Cuánta energía, expresada en calorías, debe disiparse para que la bala alcance el estado de reposo?

En este caso, la energía inicial es cinética

$$E_i = mv^2/2 = \frac{1}{2} (.030 \text{ kg})(900 \text{ m/seg}) = 12150 \text{ J}$$

y debe ser idéntica a la energía final. Expresando el resultado en calorías tenemos

$$E_f = 12150 \text{ J} \left(\frac{1 \text{ cal}}{4.184 \text{ J}} \right) = 2904 \text{ cal}$$

- 6-4. Supóngase que utilizamos la presión de vapor al equilibrio del agua como propiedad termométrica para construir una escala de temperatura t' . En términos de la temperatura Celsius ordinaria, t , la presión de vapor es (aproximada hasta el mm)

$t, ^\circ\text{C}$	0	25	50	75	100
$p, \text{ mm}$	5	24	93	289	760

Si las temperaturas fijas de hielo y vapor están separadas por 100° en la

escala t' , ¿qué temperaturas t' corresponderán a $t = 0^\circ, 25^\circ, 50^\circ, 75^\circ, 100^\circ$? Representar gráficamente t' contra t .

Emplearemos la ecuación (6-2) del texto de Castellan

$$t' = \frac{y - y_0}{y_{100} - y_0} \cdot 100 \quad (\text{VI-2})$$

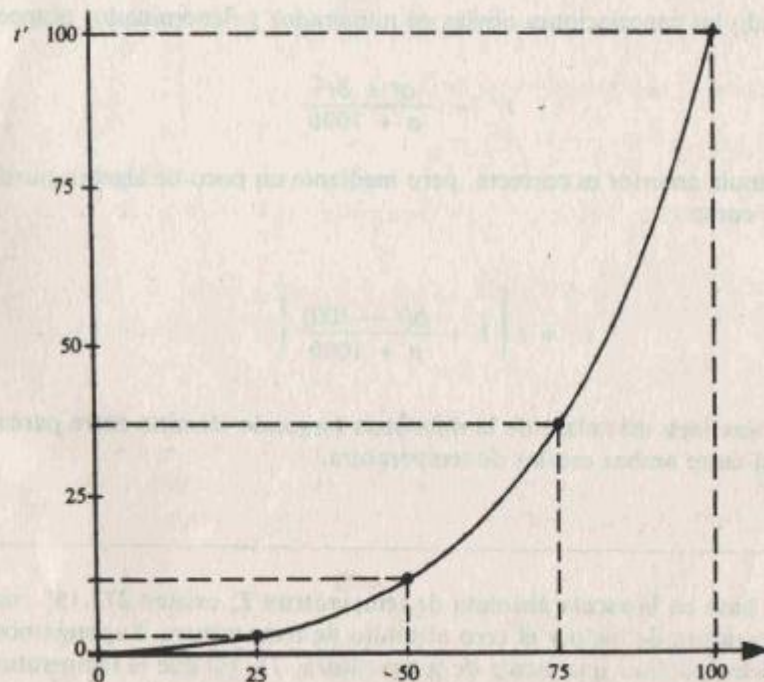
siendo y la propiedad termométrica (en este caso la presión de vapor, p). Ya que $y_0 = 5, y_{100} = 760$, podemos substituir en (VI-2) para obtener

$$t' = \frac{y - 5}{755} (100) \quad (\text{VI-3})$$

Mediante (VI-3) obtenemos los siguientes resultados para las presiones de vapor dadas en el enunciado

$y(\text{mm})$	t'
5	0
24	2.52
93	11.66
289	37.61
760	100

La gráfica de t' contra t resulta entonces



- 6-5. La longitud de una varilla metálica en términos de la temperatura Celsius ordinaria, t , está dada por $l = l_0(1 + at + bt^2)$ donde a y b son constantes. Una escala de temperatura, t' , está definida con base en la varilla, tomando 100° entre la temperatura de hielo y la de vapor. ¿Cuál es la relación entre t y t' ?

Haremos uso de la ecuación (VI-2), siendo ahora la propiedad termométrica la longitud l de la varilla.

$$t' = \frac{l - l_0}{l_{100} - l_0} \cdot 100$$

Substituyendo l , l_0 y l_{100} de acuerdo a

$$l = l_0(1 + at + bt^2)$$

tenemos

$$t' = \frac{l_0(1 + at + bt^2) - l_0}{l_0(1 + 100a + 10000b) - l_0} \cdot 100$$

Haciendo las cancelaciones obvias en numerador y denominador obtenemos

$$t' = \frac{at + bt^2}{a + 100b}$$

La fórmula anterior es correcta, pero mediante un poco de álgebra puede re-expresarse como

$$t' = t \left[1 + \frac{b(t - 100)}{a + 100b} \right]$$

la que da una idea más clara de la diferencia (segundo término entre paréntesis cuadrados) entre ambas escalas de temperatura.

- 6-6. Con base en la escala absoluta de temperatura T , existen 273.15° entre la temperatura de hielo y el cero absoluto de temperatura. Supongamos que queremos definir una escala de temperatura, T' , tal que la temperatura de

hielo y el cero absoluto estén separados por 300° ¿Cuál sería la temperatura de ebullición del agua en esta escala?

Para estas escalas sería válida la relación

$$\frac{\Delta T'}{\Delta T} = \frac{300}{273.15} = 1.0983$$

Si $\Delta T = 373.15$ (diferencia entre el cero absoluto y el punto de ebullición del agua en la escala Kelvin), entonces

$$\Delta T' = 1.0983 (373.15) = 409.83^\circ$$

Pero como el cero absoluto en T' es cero grados,

$$\Delta T' = T'_{ob} - T_0 = 409.83^\circ \text{ y entonces } T'_{ob} = 409.83^\circ$$

Energía y primera ley de la termodinámica: termoquímica.

- 7-1. a) Un gas ideal experimenta una expansión en una sola etapa, contra una presión opuesta constante, desde T, p_1, V_1 hasta T, p_2, V_2 . ¿Cuál es la masa máxima M que se puede levantar hasta una altura h en esta expansión?
- b) El sistema de (a) vuelve a su estado inicial mediante una compresión en una etapa: ¿Cuál es la mínima masa M' que debe caer desde una altura h para restablecer el sistema a su estado inicial?
- c) ¿Cuál es la masa neta que baja a través de la altura h con la transformación cíclica (a) y (b)?
- d) Si $h = 10$ cm, $p_1 = 10$ atm, $p_2 = 5$ atm y $T = 300^\circ\text{K}$, y se trata de un mol de gas, calcular los valores numéricos pedidos en (a) y (b).

- a) La cantidad de trabajo producido, con la ecuación (7-1) del texto es:

$$W = Mgh$$

de donde:

$$M = \frac{W}{gh} \quad (\text{VII-1})$$

El trabajo W producido en una expansión de una sola etapa, es con (7-2) del texto:

$$W = P_{op} (V_2 - V_1)$$

Como el gas se está expandiendo contra una presión de oposición $P_{op} = p_2$ tendremos:

$$W_{exp} = p_2(V_2 - V_1) \quad (\text{VII-2})$$

Como el gas es ideal (VII-2) puede escribirse como:

$$W_{exp} = p_2 nRT \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) = nRT \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right)$$

y entonces la máxima masa M que puede ser levantada a una altura h por esta expansión es, usando (VII-1):

$$M = \frac{nRT}{gh} \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right) \quad (\text{VII-3})$$

- b) En este caso la ecuación (VII-1) toma la forma:

$$M' = W/gh \quad (\text{VII-4})$$

La compresión se realiza contra una $P_{op} = p_1$ y entonces el trabajo de compresión será:

$$W_{comp} = p_1(V_2 - V_1)$$

Considerando que el gas es ideal, el trabajo puede escribirse como:

$$W_{comp} = p_1 nRT \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) = nRT \left(\frac{p_1}{p_2} - 1 \right)$$

y entonces la masa mínima M' necesaria para restablecer el estado inicial T, p_1, V_1 será, usando (VII-4):

$$M' = \frac{nRT}{gh} \left(\frac{p_1}{p_2} - 1 \right) \quad (\text{VII-5})$$

- c) La masa neta que baja a través de la altura h en el ciclo es la diferencia $M' - M$; usando (VII-3) y (VII-5) tenemos:

$$\begin{aligned} M' - M &= \frac{nRT}{gh} \left(\frac{p_1}{p_2} - 1 \right) - \frac{nRT}{gh} \left(1 - \frac{p_2}{p_1} \right) \\ &= \frac{nRT}{gh} \left[\frac{p_1}{p_2} + \frac{p_2}{p_1} - 2 \right] = \frac{nRT}{gh} \left[\frac{p_1^2 + p_2^2 - 2p_1 p_2}{p_1 p_2} \right] \end{aligned}$$

$$M' - M = \frac{nRT}{gh} \frac{(p_1 - p_2)^2}{p_1 p_2}$$

d) Sustituyendo valores en (VII-3) la masa máxima toma el valor:

$$R = 0.082 \frac{\text{l} \cdot \text{atm}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \times \frac{1.0132 \times 10^6 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}}{1 \text{ atm}} = 8.3086 \times 10^4 \frac{\text{l} \cdot \text{dina}}{^\circ\text{K mol cm}^2} =$$

$$8.3086 \times 10^7 \frac{\text{g cm}^2}{^\circ\text{K mol seg}^2}$$

$$M = \frac{1 \text{ mol}(8.3086 \times 10^7 \text{ g cm}^2/^\circ\text{K mol seg}^2) 300.15^\circ\text{K}}{980.665 \frac{\text{cm}}{\text{seg}^2} 10 \text{ cm}} \left(1 - \frac{5 \text{ atm}}{10 \text{ atm}} \right)$$

$$M = 1.271 \times 10^6 \text{ g} = 1.271 \times 10^3 \text{ Kg}$$

Y la masa mínima M' , usando (VII-5) es:

$$M' = \frac{(1)(8.3086 \times 10^7)(300.15)}{(980.665)(10)} \left(\frac{10}{5} - 1 \right)$$

$$M' = 2.542 \times 10^6 \text{ g} = 2.542 \times 10^3 \text{ Kg}$$

7-2. Un mol de un gas ideal se expande de T, p_1, V_1 a T, p_2, V_2 en dos etapas:

	Presión de oposición	Variación de volumen
Primera etapa	P' (constante)	V_1 a V'
Segunda etapa	p_2 (constante)	V' a V_2

Especificamos que el punto P', V' , está sobre la isoterma a la temperatura T .

- Formular la expresión para el trabajo producido en esta expansión en términos de T, p_1, p_2 y P' .
- ¿Para qué valor de P' tiene el trabajo un valor máximo en esta expansión en dos etapas?. ¿Cuál es el valor máximo del trabajo producido?

a) El trabajo total para las dos etapas es:

$$W = W_{1\text{etapa}} + W_{2\text{etapa}} = p_{op}(V' - V_1) + p_{op}(V_2 - V') \quad (\text{VII-6})$$

Utilizando la tabla del enunciado, (VII-6) toma la forma:

$$W = P'(V' - V_1) + p_2(V_2 - V') \quad (\text{VII-7})$$

Como el punto P' y V' está en la isoterma de la temperatura T , podemos escribir, considerando que el gas es ideal:

$$V' = \frac{nRT}{P'} \quad V_1 = \frac{nRT}{p_1} \quad V_2 = \frac{nRT}{p_2}$$

Sustituyendo estas expresiones en (VII-7):

$$W = P' \left(\frac{nRT}{P'} - \frac{nRT}{p_1} \right) + p_2 \left(\frac{nRT}{p_2} - \frac{nRT}{P'} \right)$$

$$W = nRT - nRT \frac{P'}{p_1} + nRT - nRT \frac{p_2}{P'}$$

Como tenemos una mol, $n = 1$, y entonces:

$$W = RT \left[2 - \left(\frac{P'}{p_1} \right) - \left(\frac{p_2}{P'} \right) \right]$$

b) El valor máximo de este trabajo puede encontrarse haciendo $dW/dP' = 0$. Usando la expresión para el trabajo del inciso (a) tenemos:

$$\frac{dW}{dP'} = -\frac{1}{p_1} + \frac{p_2}{P'^2} = 0$$

de donde, la presión P' a la cual el trabajo es un máximo es:

$$P' = (p_1 p_2)^{1/2}$$

El valor máximo del trabajo producido es entonces:

$$W = RT \left[2 - \frac{(p_1 p_2)^{1/2}}{p_1} - \frac{p_2}{(p_1 p_2)^{1/2}} \right]$$

$$= RT \left[2 - \frac{p_2^{1/2}}{p_1^{1/2}} - \frac{p_2^{1/2}}{p_1^{1/2}} \right]$$

$$W = 2RT \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{1/2} \right]$$

- 7-3. Tres moles de un gas ideal se expanden isotérmicamente contra una presión constante de oposición de 1 atm desde 20 hasta 60 litros. Calcular W , Q , ΔE y ΔH .

Como la expansión es isotérmica ($T = \text{cte}$), ΔE y ΔH son, usando (7-21) y (7-37):

$$\Delta H = 0$$

$$\Delta E = 0$$

El trabajo de expansión contra una presión de oposición constante es, usando (7-2)

$$W = P\Delta V = P(V_2 - V_1) = 1 \text{ atm}(60 \text{ l} - 20 \text{ l}) \quad W = 40 \text{ l-atm}$$

Finalmente, usando la primera ley de la termodinámica, el calor Q es:

$$Q = W \qquad Q = 40 \text{ l-atm}$$

- 7-4. Tres moles de un gas ideal a 27°C se expanden isotérmica y reversiblemente desde 20 hasta 60 litros. Calcular W , Q , ΔE y ΔH .

Al igual que en el problema 7-3, como la expansión es isotérmica, $\Delta E = 0$ y $\Delta H = 0$. Como la expansión es reversible, usando la expresión (7-5) del texto, el trabajo es:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Como el gas es ideal:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

Sustituyendo valores:

$$W = 3 \text{ mol} \left(0.082 \frac{\text{l-atm}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right) (300.15^\circ\text{K}) \ln \left(\frac{60 \text{ l}}{20 \text{ l}} \right) = 81.12 \text{ l-atm}$$

Usando la primera ley de la termodinámica, como $\Delta E = 0$, tendremos para Q :

$$Q = W = 81.12 \text{ l-atm}$$

- 7-5. Un mol de gas de Van der Waals a 27°C se expande isotérmica y reversiblemente desde 10 hasta 30 litros. Calcular el trabajo producido: $a = 5.49 \text{ litros}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1}$, $b = 0.064 \text{ litros/mol}$.

Para una expansión reversible, el trabajo es, usando la fórmula (7-5) del texto de Castellan:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV \qquad \text{(VII-8)}$$

Usando en (VII-8) la ecuación de Van der Waals (3-6) del texto:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{RT}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2} \right) d\bar{V} = RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V} - b} - a \int_{V_1}^{V_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V}^2}$$

de donde el trabajo W toma la forma:

$$W = RT \ln(\bar{V} - b) \Big|_{V_1}^{V_2} - a \left(\frac{-1}{\bar{V}} \right) \Big|_{V_1}^{V_2} = RT \ln \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_1 - b} + \frac{a}{\bar{V}_2} - \frac{a}{\bar{V}_1}$$

Sustituyendo valores:

$$W = \left(0.082 \frac{\text{l-atm}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right) (300.15^\circ\text{K}) \ln \left[\frac{30 \frac{\text{l}}{\text{mol}} - 0.064 \frac{\text{l}}{\text{mol}}}{10 \frac{\text{l}}{\text{mol}} - 0.064 \frac{\text{l}}{\text{mol}}} \right] + \frac{5.49 \frac{\text{l}^2 \text{ atm}}{\text{mol}}}{30 \text{ l/mol}} - \frac{5.49 \frac{\text{l}^2 \text{ atm}}{\text{mol}}}{10 \text{ l/mol}} \quad W = 26.944 \text{ l-atm}$$

- 7-6. Un mol de un gas ideal está encerrado a una presión constante $P_{\text{op}} = p = 2 \text{ atm}$. La temperatura varía desde 100°C hasta 25°C .

- a) ¿Cuál es el valor de W ?
b) Si $\bar{C}_v = 3 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$, calcular Q , ΔE , y ΔH .

a) El estado inicial del gas es: $p = 2 \text{ atm}$ y $T = 373.15^\circ\text{K}$ y el estado final es: $p = 2 \text{ atm}$ y $T = 298.15^\circ\text{K}$. Como es gas ideal, podemos calcular V_1 y V_2 como:

$$V_1 = \frac{1 \text{ mol}(0.082 \text{ l atm/mol}^\circ\text{K})(373.15^\circ\text{K})}{2 \text{ atm}} = 15.392 \text{ l}$$

$$V_2 = \frac{1(0.082)(298.15)}{2} = 12.29 \text{ l}$$

Con ello, el trabajo usando (7-2) será:

$$W = P\Delta V = 2 \text{ atm}(12.298 \text{ l} - 15.392 \text{ l}) = -6.188 \text{ l-atm} \times \frac{24.218 \text{ cal}}{1 \text{ l-atm}} = -149.86 \text{ cal}$$

b) Usando la expresión (7-21), el cambio en energía interna es:

$$\Delta E = \bar{C}_v \Delta T = \left(3 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}} \right) (1 \text{ mol})(298.15 - 373.15)^\circ\text{K}$$

$$\Delta E = -225 \text{ cal}$$

Usando la primera ley, el calor Q es:

$$Q = \Delta E + W = -225 \text{ cal} - 149.86 \text{ cal} = -374.86 \text{ cal}$$

Finalmente, como a presión constante $\Delta H = \Delta Q$, el $\Delta H = -374.86 \text{ cal}$.

7-7. Si un gas ideal se somete a una expansión politrópica reversible, se cumple que $pV^n = C$, donde C y n son constantes y $n > 1$.

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

b) Si $\bar{C}_v = 5 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$ calcular Q , ΔE y ΔH .

a) El trabajo para una expansión politrópica reversible es:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

Sustituyendo en esta expresión la condición $pV^n = C$ con $n = 2$, tenemos:

$$W = \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^2} dV = C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^2}$$

Sustituyendo $C = p_1 V_1^2$ (estado 1) y $C = p_2 V_2^2$ (estado 2) obtenemos:

$$W = \frac{p_1 V_1^2}{V_1} - \frac{p_2 V_2^2}{V_2} \quad W = p_1 V_1 - p_2 V_2 \quad (\text{VII-9})$$

Utilizando los datos del enunciado, los productos $p_1 V_1$ y $p_2 V_2$ son:

$$p_1 V_1 = nRT_1 = (1 \text{ mol})(0.082 \frac{\text{l-atm}}{\text{mol}^\circ\text{K}})(573.15^\circ\text{K}) = 46.99 \text{ l-atm}$$

$$p_2 V_2 = nRT_2 = (1)(0.082)(473.15) = 38.79 \text{ l-atm}$$

de donde el trabajo, usando (VII-9) será:

$$W = (46.99 \text{ l-atm} - 38.79 \text{ l-atm}) \frac{24.218 \text{ cal}}{\text{l-atm}} = 198.59 \text{ cal}$$

$$W = 198.59 \text{ cal}$$

b) Usando (7-21) para ΔE , encontramos:

$$\Delta E = n\bar{C}_v \Delta T = (1 \text{ mol})(5 \text{ cal/}^\circ\text{K mol})(473.15 - 573.15)^\circ\text{K}$$

$$\Delta E = -500 \text{ cal}$$

Con la primera ley:

$$Q = \Delta E + W$$

$$Q = -500 \text{ cal} + 198.59 \text{ cal} = -301.41 \text{ cal}$$

Finalmente, con (7-37) y la relación (7-42), el ΔH será:

$$\Delta H = \bar{C}_p \Delta T$$

$$\bar{C}_p = \bar{C}_v + R = 5 \text{ cal/}^\circ\text{K mol} + 1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol} = 6.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$$

$$\Delta H = 6.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol} (473.15 - 573.15)^\circ\text{K}$$

$$\Delta H = -698.7 \text{ cal}$$

7-8. a) El coeficiente de expansión térmica del agua líquida es $2.1 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$ y la densidad es 1 g/cm^3 . Si se calientan 200 cm^3 de agua, de 25°C a 50°C bajo presión constante de 1 atm ósfera, calcular W .

b) Si $\bar{C}_p = 18 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$, calcular Q y ΔH .

a) El coeficiente de expansión térmica α está definido por la expresión (5-4) del texto como:

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

que puede escribirse en la forma:

$$dV = \alpha V dT$$

Sustituyendo esta expresión para la diferencial del volumen dV en la ecuación para el trabajo:

$$W = \int p dV = p \int dV = p \int V \alpha dT = p V \alpha \int_{T_1}^{T_2} dT = p V \alpha (T_2 - T_1)$$

Con ello, sustituyendo valores el trabajo W es:

$$W = (1 \text{ atm})(0.2 \text{ l})(2.1 \times 10^{-4} \frac{1}{^\circ\text{C}})(50-25)^\circ\text{C} = 1.05 \times 10^{-3} \text{ l-atm}$$

$$W = 1.05 \times 10^{-3} \text{ l atm} \times \frac{24.218 \text{ cal}}{1 \text{ l-atm}} = 0.0254 \text{ cal}$$

b) Conociendo la densidad y el volumen, la masa es:

$$m = \rho V = 1 \text{ g/cm}^3 \times 200 \text{ cm}^3 = 200 \text{ g}$$

Esta masa de agua es, en moles:

$$\frac{200 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 11.11 \text{ moles}$$

Usando ahora (7-37), el cambio de entalpia será:

$$\Delta H = n \bar{C}_p \Delta T = 11.11 \text{ mol} \times 18 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} (323.15 - 298.15)^\circ\text{K}$$

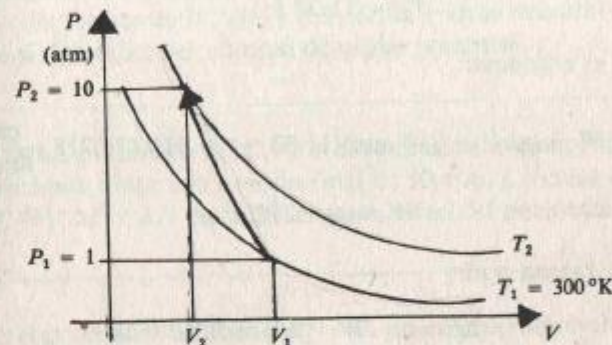
$$\Delta H = 5000 \text{ cal}$$

Como la presión es constante $Q = \Delta H$, y entonces $Q = 5000 \text{ cal}$.

7-9. Un mol de gas ideal se comprime adiabáticamente en una sola etapa con una presión constante de oposición igual a 10 atm. Inicialmente el gas está a 27°C y 1 atm de presión; la presión final es de 10 atm. Calcular la temperatura final del gas, W , Q , ΔE y ΔH . Resolver esto para dos casos: Caso I:

Gas monoatómico, $\bar{C}_v = 3R/2$. Caso II: Gas diatómico $\bar{C}_v = 5R/2$. ¿Cómo se afectarían los resultados si se utilizan n moles en vez de un mol?

La compresión adiabática a la cual se somete el gas queda descrita esquemáticamente por la figura:



Caso I: Como el gas es ideal, el volumen en el estado 1 es:

$$V_1 = \frac{nRT}{P_1} = \frac{(1 \text{ mol})(0.082 \text{ l-atm/mol}^\circ\text{K})(300.15^\circ\text{K})}{1 \text{ atm}} = 24.61 \text{ l}$$

Como el proceso es adiabático $Q = 0$, y entonces por la primera ley $\Delta E = -W$. Como el proceso es irreversible, utilizando (7-21) y (7-2) tenemos:

$$\Delta E = n \bar{C}_v (T_2 - T_1) = -P_{op} (V_2 - V_1) = -W \quad (\text{VII-10})$$

Sustituyendo valores:

$$(1 \text{ mol}) \left(\frac{3}{2} \right) (1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K})(T_2 - 300.15)^\circ\text{K} = -10 \text{ atm} (V_2 - 24.61) \text{ l} \times$$

$$24.218 \frac{\text{cal}}{\text{l-atm}}$$

$$2.98(T_2 - 300.15) = 242.18(V_2 - 24.61) \quad (\text{VII-11})$$

Además, como el gas es ideal, en el estado 2 tenemos que:

$$P_2 V_2 = nRT_2$$

$$10 V_2 = 0.082 T_2 \quad (\text{VII-12})$$

Las ecuaciones (VII-11) y (VII-12) son un sistema de ecuaciones con incógnitas V_2 y T_2 . Resolviendo este sistema encontramos:

$$2.98T_2 - 894.45 = -242.18(0.0082 T_2) + 596.05$$

$$4.966 T_2 = 6854.5$$

$$T_2 = 1380.32^\circ\text{K}$$

$$V_2 = 11.32 \text{ l}$$

El trabajo es entonces:

$$W = p\Delta V = (10 \text{ atm})(11.32 - 24.61) / (24.218 \frac{\text{cal}}{\text{l-atm}})$$

$$W = -3218.6 \text{ cal}$$

La energía interna será:

$$\Delta E = -W \quad \Delta E = 3218.6 \text{ cal}$$

El ΔH es, usando (7-37) y la relación (7-42) para un gas monoatómico:

$$\Delta H = \bar{C}_p \Delta T; \quad \bar{C}_p = R + \bar{C}_v; \quad C_p = \frac{5}{2}R$$

$$\Delta H = \frac{5}{2} \left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right) (1380.32 - 300.15)^\circ\text{K} = 5365.74 \text{ cal}$$

$$\Delta H = 5365.74 \text{ cal}$$

Caso II: Siguiendo el mismo procedimiento, las ecuaciones (VII-11) y (VII-12) son en este caso:

$$4.97 (T_2 - 300.15) = -242.18 V_2 + 5960.05$$

$$10 V_2 = 0.082 T_2$$

La solución de este sistema es:

$$6.95 T_2 = 7451.79$$

$$T_2 = 1071.29^\circ\text{K} \quad ; \quad V_2 = 8.78 \text{ l}$$

Con ello, W , ΔE y ΔH son:

$$W = 10(8.78 - 24.61) \times 24.218 = 3833.71 \text{ cal}$$

$$\Delta E = W = 3833.71 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \frac{7}{2} (1.987)(1071.29 - 300.15) = 5362.89 \text{ cal}$$

El calor Q , al igual que en el caso I es cero ya que el proceso es adiabático.

Si se usaran n moles, las temperaturas finales (T_2) serían las mismas ya que los sistemas de ecuaciones con los que se calculó T_2 no dependen del número de moles. En cambio los valores de W , ΔE y ΔH serían n veces mayores puesto que estas cantidades si dependen del número de moles presentes.

7-10. Un mol de un gas ideal a 27°C y 1 atm de presión se comprime adiabática y reversiblemente hasta una presión final de 10 atm. Calcular la temperatura final, Q , W , ΔE y ΔH para los mismos casos del problema 7-9.

Caso I: Como el proceso es adiabático $Q = 0$. En un proceso reversible se cumple la relación (7-58) del texto de Castellan que indica:

$$T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma} \quad \text{(VII-13)}$$

donde $\gamma = \bar{C}_p / \bar{C}_v$, que para un gas monoatómico es: $\gamma = \frac{5R/2}{3R/2} = 5/3$

Con ello (VII-13) es:

$$(300.15^\circ\text{K})^{5/3} (1 \text{ atm})^{-2/3} = T_2^{5/3} (10 \text{ atm})^{-2/3}$$

de donde la temperatura T_2 será:

$$T_2^{5/3} = \frac{13455.42}{0.2154}; \quad T_2^{5/3} = 62454.53; \quad T_2 = 753.94^\circ\text{K}$$

Usando (7-21) y la primera ley tendremos para ΔE y W :

$$\Delta E = n\bar{C}_v\Delta T = \frac{3}{2} R(753.94 - 300.15) \quad \Delta E = 1352.5 \text{ cal}$$

$$-W = \Delta E \quad ; \quad W = -1352.5 \text{ cal}$$

Con (7-37) el ΔH toma el valor:

$$\Delta H = n\bar{C}_p\Delta T = \frac{5}{2} R(753.94 - 300.15)$$

$$\Delta H = 2254.2 \text{ cal}$$

Caso II: En este caso $\gamma = (7R/2)/(5R/2) = 7/5$ y entonces (VII-13) es:

$$(300.15)^{7/5}(1)^{-2/5} = T_2^{7/5}(10)^{-2/5}$$

de donde la temperatura final T_2 será:

$$T_2 = \frac{2939.50}{0.398} \quad T_2 = 579.21^\circ\text{K}$$

Siguiendo el mismo procedimiento que para el caso I, ΔE , W y ΔH serán:

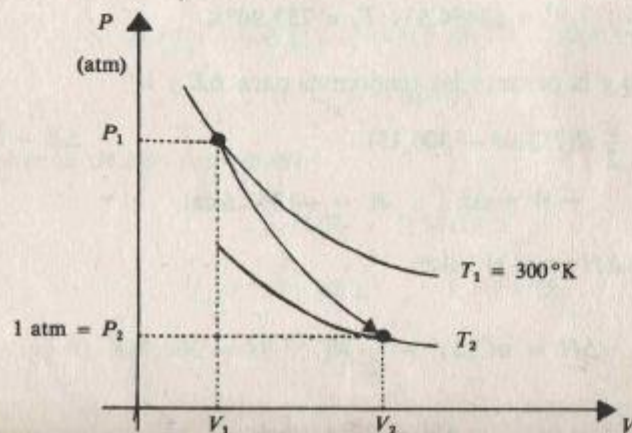
$$\Delta E = \frac{5}{2} (1.987)(579.21 - 300.15) = 1386.23 \text{ cal}$$

$$W = -\Delta E = -1386.23 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \frac{7}{2} (1.987)(579.21 - 300.15) = 1940.72 \text{ cal}$$

7-11. Un mol de gas ideal a 27°C y 10 atm de presión, se expande adiabáticamente hasta una presión constante opositora de 1 atm. Calcular la temperatura final, Q , W , ΔE y ΔH para los dos casos, $\bar{C}_v = 3R/2$, $\bar{C}_v = 5R/2$.

La expansión adiabática a la cual se somete al gas queda descrita esquemáticamente por la figura:



Caso $\bar{C}_v = 3R/2$. Este problema se resuelve de manera semejante al problema 7-9. Usando $Q = 0$, $\Delta E = -W$, y entonces podemos plantear el sistema de ecuaciones:

$$nC_v(T_2 - T_1) = -p(V_2 - V_1) \quad V_1 = \frac{nRT}{P_1}$$

$$1 \text{ mol} \times \frac{3}{2} \left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right) (T_2 - 300.15)^\circ\text{K} = -(1 \text{ atm})(V_2 - 2.46) \text{ l} \times$$

$$24.218 \frac{\text{cal}}{\text{l-atm}}$$

$$2.98 T_2 - 894.59 = -24.218 V_2 + 59.58$$

Además, como $p_2 V_2 = nRT_2$

$$V_2 = 0.082 T_2$$

que tiene como solución:

$$2.98 T_2 - 894.59 = -24.218(0.082 T_2) + 59.58$$

$$4.96 T_2 = 954.17$$

$$T_2 = 192.14^\circ\text{K} \quad ; \quad V_2 = 0.082 \times 192.14 = 15.75 \text{ l}$$

Siguiendo ahora el mismo esquema de cálculo que en el problema 7-9, W , ΔE y ΔH toman los valores:

$$W = (1 \text{ atm})(15.75 - 2.46) \text{ l} \times 24.218 \frac{\text{cal}}{\text{l-atm}} = 321.8 \text{ cal}$$

$$\Delta E = -W = -321.8 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \frac{5}{2} \left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right) (192.14 - 300.15)^\circ\text{K} = -536.5 \text{ cal}$$

Caso $\bar{C}_v = 5R/2$. En este caso el sistema de ecuaciones resulta ser:

$$4.97(T_2 - 300.15) = -24.218 V_2 + 59.58$$

$$V_2 = 0.082 T_2$$

de donde:

$$T_2 = 223.02^\circ\text{K} \quad ; \quad V_2 = 18.3 \text{ l}$$

y entonces:

$$W = 1(18.3 - 2.46) \times 24.218 = 383.6 \text{ cal}$$

$$\Delta E = -W = -383.6 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \frac{7}{2} (1.987)(223.02 - 300.15) = -536.40 \text{ cal}$$

7-12. Repetir el problema 7-11, suponiendo que la expansión es reversible.

Caso $\bar{C}_v = 3R/2$. Este problema se resuelve de manera idéntica al problema 7-10. Usando (VII-13):

$$(300.15)^{5/3} (10)^{1-5/3} = T_2^{5/3} (1)^{1-5/3}$$

de donde T_2 es:

$$T_2 = 119.5^\circ\text{K}$$

El trabajo W , ΔE y ΔH serán ahora:

$$\Delta E = n\bar{C}_v\Delta T = \frac{3}{2} R(119.5 - 300.15) \quad ; \quad \Delta E = -538.4 \text{ cal} \quad ; \quad W = 538.4 \text{ cal}$$

$$\Delta H = n\bar{C}_p\Delta T = \frac{5}{2} R(119.5 - 300.15) \quad ; \quad \Delta H = -897.4 \text{ cal}$$

Caso $\bar{C}_v = 5R/2$. Aquí (VII-13) es:

$$(300.15)^{7/5} (10)^{1-7/5} = T_2^{7/5} (1)^{1-7/5}$$

$$T_2 = 155.5^\circ\text{K}$$

de donde:

$$\Delta E = \frac{5}{2} R(155.5 - 300.15) \quad ; \quad \Delta E = -718.5 \text{ cal} \quad ; \quad W = 718.5 \text{ cal}$$

$$\Delta H = \frac{7}{2} R(155.5 - 300.15) \quad \Delta H = -1005.9 \text{ cal}$$

7-13. El coeficiente de Joule-Thomson para un gas de Van der Waals está dado por:

$$\mu_{JT} = [(2a/RT) - b]/C_p$$

Calcular ΔH (calorías) para la compresión isotérmica a 300°K de 1 mol de nitrógeno desde 1 hasta 500 atm; $a = 1.34 \text{ l}^2\text{atm/mol}^2$, $b = 0.039 \text{ l/mol}$.

Usando la expresión (7-50) del texto de Castellan y la fórmula del enunciado tenemos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = -\bar{C}_p \mu_{JT} = -[(2a/RT) - b]$$

Integrando esta expresión entre p_1 y p_2 obtenemos:

$$\int_{H_1}^{H_2} dH = \int_{p_1}^{p_2} \left(-\frac{2a}{RT} + b \right) dp$$

$$(H_2 - H_1) = \Delta H = \left(-\frac{2a}{RT} + b \right) \int_{p_1}^{p_2} dp = \left(-\frac{2a}{RT} + b \right) (p_2 - p_1)$$

Sustituyendo valores:

$$\Delta H = \left[\frac{-2(1.34 \text{ l}^2 \text{ atm/mol}^2)}{(0.082 \text{ l atm/mol}^\circ\text{K})(300^\circ\text{K})} + 0.039 \text{ l/mol} \right] \times$$

$$(500 \text{ atm})(24.218 \frac{\text{cal}}{\text{l-atm}})$$

$$\Delta H = 846.94 \text{ cal}$$

7-14. La temperatura de ebullición del nitrógeno es -196°C y $\bar{C}_p = 5 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$. Las constantes de Van der Waals y μ_{JT} se dan en el problema 7-13. ¿Cuál será la presión inicial si la temperatura del nitrógeno desciende desde 25°C hasta la temperatura de ebullición en una expansión Joule-Thomson de una sola etapa? (la presión final debe ser 1 atm).

En una expansión Joule-Thomson la entalpia H permanece constante. Usando

ahora (7-30) y suponiendo que el oxígeno es un gas ideal a estas condiciones de temperatura y presión:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V$$

$$\Delta H = \Delta E + p(\bar{V}_2 - \bar{V}_1) ; \bar{V}_2 = \frac{RT_2}{p} ; \bar{V}_1 = \frac{RT_1}{p}$$

$$\Delta H = \Delta E + R(T_2 - T_1)$$

Sustituyendo, el cambio de energía interna ΔE es:

$$\Delta E = 1083.32 \text{ cal}$$

y finalmente, usando la primera ley de la termodinámica:

$$W = Q - \Delta E ; W = 397.4 \text{ cal}$$

b) Si el volumen permanece constante el trabajo $W = 0$, y por la primera ley $\Delta E = Q$. Como el cambio en la temperatura es el mismo que en inciso (a) el valor de ΔH será para este caso el mismo que calculamos antes, es decir, $\Delta H = 1480.72$ cal.

Para calcular ΔE , podemos usar la definición de H

$$H = E + pV$$

$$dH = dE + pdV + Vdp$$

donde, como $V = \text{constante}$:

$$\Delta H = \Delta E + p\Delta V ; \Delta E = \Delta H - p\Delta V = \Delta H - R(T_2 - T_1)$$

Sustituyendo:

$$\Delta E = 1480.72 \text{ cal} - 1.987 (573.15 - 373.15) = 1083.32 \text{ cal}$$

Con ello Q será:

$$Q = \Delta E = 1083.32 \text{ cal}$$

7-17. Según los datos de la tabla 7-1, calcular los valores de ΔH°_{298} para las siguientes reacciones:

- $2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$
- $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 3/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g})$
- $\text{TiO}_2(\text{s}) + 2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiCl}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$

- $\text{C}(\text{grafito}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$
- $\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$
- $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Al}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 2\text{Fe}(\text{s})$
- $\text{NaOH}(\text{s}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightarrow \text{NaCl}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{CaC}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$
- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

El ΔH°_{298} está dado por la expresión:

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum \bar{H}^\circ_{f, \text{prod}} - \sum \bar{H}^\circ_{f, \text{reac}} \quad (\text{VII-15})$$

pero para cualquier compuesto $\bar{H}^\circ = \Delta H^\circ_f$, donde (VII-15) es

$$\Delta H^\circ_{298} = \sum \Delta H^\circ_{f, \text{prod}} - \sum \Delta H^\circ_{f, \text{reac}} \quad (\text{VII-16})$$

Recordando que la entalpia de cualquier elemento en su estado de agregación estable, la de sólidos elementales en su forma cristalina estable, y la de algunas especies moleculares (O_2 por ejemplo), a 1 atm y 298.15°K, es cero, podemos utilizar la tabla 7-1 para, empleando la expresión (VII-16), calcular ΔH°_{298} de las reacciones indicadas:

a) Empleando (VII-16) para la reacción $2\text{O}_3(\text{g}) \rightarrow 3\text{O}_2(\text{g})$ tenemos:

$$\Delta H^\circ_{298} = -2 \text{ mol} \times 34 \text{ Kcal/mol} = -68 \text{ Kcal}$$

De igual forma, para las demás reacciones:

- $\Delta H^\circ_{298} = -68.3174 - 70.96 - (-4.815) = -134.4624 \text{ Kcal}$
- $\Delta H^\circ_{298} = -179.3 - (-218.0) = 38.7 \text{ Kcal}$
- $\Delta H^\circ_{298} = 2(-26.4157) - (-94.0518) = 41.2204 \text{ Kcal}$
- $\Delta H^\circ_{298} = -57.02 - (-26.4157) = -30.6043 \text{ Kcal}$
- $\Delta H^\circ_{298} = -399.09 - (-196.5) = -202.59 \text{ Kcal}$
- $\Delta H^\circ_{298} = -68.3174 - 98.232 - (-101.99 - 22.063) = -42.4964 \text{ Kcal}$
- $\Delta H^\circ_{298} = 54.194 - 235.8 - (-15.0 + 2(-68.3174)) = -29.9712 \text{ Kcal}$
- $\Delta H^\circ_{298} = -94.0518 - 151.9 - (-288.45) = 42.4982 \text{ Kcal}$

7-18 Suponiendo que los gases son ideales, calcular ΔE_{298} para cada una de las reacciones del problema anterior.

Si los gases son ideales, la expresión (7-69) del texto indica:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta nRT \quad (\text{VII-17})$$

donde $\Delta n = n_{\text{productos}} - n_{\text{reactivos}}$ en fase gas. Utilizando (VII-17) para cada reacción del problema 7-17 tenemos:

- a) $\Delta E_{298} = -68 \text{ Kcal} - (3 - 2) \text{ mol} (1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}) 298^\circ\text{K} (1 \text{ Kcal}/1000 \text{ cal}) = -68.59 \text{ Kcal}$
 b) $\Delta E_{298} = -134.4624 - (1 - 5/2)(0.5921) = -133.57 \text{ Kcal}$
 c) $\Delta E_{298} = 38.7 - (1 - 2)(0.5921) = 39.29 \text{ Kcal}$
 d) $\Delta E_{298} = 41.22 - (2 - 1)(0.5921) = 40.62 \text{ Kcal}$
 e) $\Delta E_{298} = -30.6043 - (0 - 3)(0.5921) = -28.82 \text{ Kcal}$
 f) $\Delta E_{298} = -202.59 - (0)(0.5921) = -202.59 \text{ Kcal}$
 g) $\Delta E_{298} = -42.496 - (0 - 1)(0.5921) = -41.9 \text{ Kcal}$
 h) $\Delta E_{298} = -29.9712 - (1 - 0)(0.5921) = -30.56 \text{ Kcal}$
 i) $\Delta E_{298} = 42.498 - (1 - 0)(0.5921) = 41.9 \text{ Kcal}$

7-19. Para la reacción $\text{C}(\text{grafito}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\Delta H^\circ_{298} = 31.3822 \text{ Kcal}$. Los valores de C_p (cal/°K mol) son: grafito, 2.066; $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 8.025; $\text{CO}(\text{g})$, 6.965; y $\text{H}_2(\text{g})$ 6.892. Calcular el valor de ΔH° a 125°C .

Conociendo el ΔH°_{298} , el ΔH° a una temperatura T puede calcularse empleando la ecuación (7-72) del texto:

$$\Delta H^\circ_T = \Delta H^\circ_{T_0} + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT \quad (\text{VII-18})$$

donde:

$$\Delta C_p^\circ = \sum C_{p,\text{productos}}^\circ - \sum C_{p,\text{reactivos}}^\circ$$

que con los datos del enunciado toma el valor:

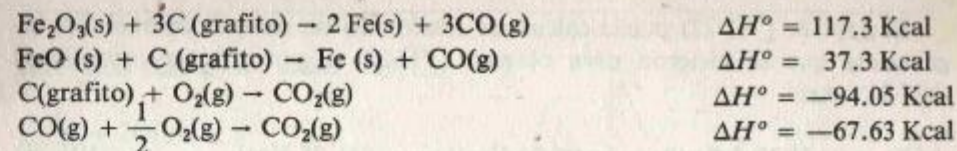
$$\Delta C_p^\circ = (6.965 + 6.892) - (2.066 + 8.025) = 3.766 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

Usando este valor de ΔC_p° en la expresión (VII-18) e integrando:

$$\Delta H^\circ_{398.15 \text{ }^\circ\text{K}} = 31.3822 \text{ Kcal} + \frac{3.7766 \text{ cal/}^\circ\text{K}}{1000 \text{ cal/Kcal}} \int_{298.15}^{398.15} dT$$

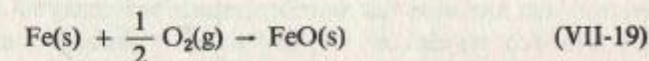
$$\Delta H^\circ_{125 \text{ }^\circ\text{C}} = 31.76 \text{ Kcal}$$

7-20. Con base en los datos a 25°C :

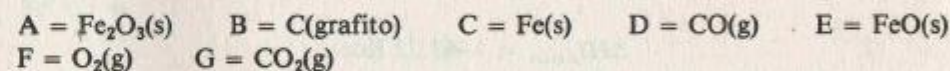


calcular los calores estándar de formación del $\text{FeO}(\text{s})$ y del $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$.

La reacción de formación del $\text{FeO}(\text{s})$ es:



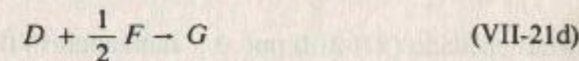
Para encontrar el calor de formación de (VII-19) utilizando las reacciones del enunciado debemos utilizar la ley de Hess. Para simplificar la nomenclatura podemos definir:



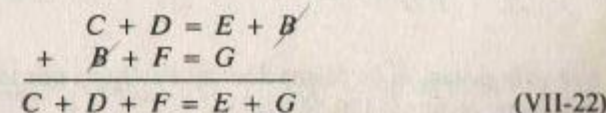
Con ello la reacción (VII-19) puede escribirse simplemente como:



y las reacciones del enunciado como:



Podemos ahora combinar las ecuaciones (VII-21) para obtener la ecuación (VII-20). Multiplicando (VII-21b) por -1 y sumándole (VII-21c) obtenemos:



El ΔH° de (VII-22) puede calcularse realizando las mismas operaciones algebraicas que se hicieron para obtener (VII-22) a partir de las ecuaciones (VII-21). Así:

$$\Delta H^\circ = (-1)(37.3 \text{ Kcal}) + (-94.05 \text{ Kcal}) = -131.35 \text{ Kcal} \quad (\text{VII-23})$$

Multiplicando (VII-21d) por -1 y sumándole (VII-22) obtenemos:

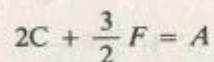
$$\begin{array}{r} G = D + \frac{1}{2} F \\ + \quad C + D + F = E + G \\ \hline C + \frac{1}{2} F = E \end{array} \quad (\text{VII-24})$$

La ecuación (VII-24) es igual a (VII-20) y por tanto el ΔH° de (VII-24) es el calor estándar de formación de FeO(s):

$$\Delta H^\circ = -131.35 + (-1)(-67.63) = -63.72 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H_{\text{FeO(s)}}^\circ = -63.72 \text{ Kcal}$$

Para el $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$, utilizando la nomenclatura definida, la reacción de formación es:



De nuevo, combinando las ecuaciones (VII-21), podemos obtener el ΔH° para esta reacción: Multiplicando (VII-21a) por -1 , (VII-21c) por 3 y sumando obtenemos:

$$\begin{array}{r} 2C + 3D = A + 3B \\ + \quad 3B + 3F = 3C \\ \hline 2C + 3D + 3F = A + 3G \end{array} \quad \begin{array}{l} \Delta H^\circ = (-1)(117.3) \\ \Delta H^\circ = 3(-94.05) \\ \hline \Delta H^\circ = -399.45 \text{ Kcal} \end{array} \quad (\text{VII-25})$$

Multiplicando (VII-21d) por -3 y sumándole (VII-25) tenemos:

$$\begin{array}{r} 3G = 3D + 3/2 F \\ 2C + 3D + 3F = A + 3G \\ \hline 2C + 3/2 F = A \end{array} \quad \begin{array}{l} \Delta H^\circ = 202.89 \text{ Kcal} \\ \Delta H^\circ = -399.45 \text{ Kcal} \\ \hline \Delta H^\circ = -196.56 \text{ Kcal} \end{array}$$

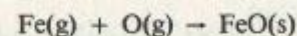
que es la ecuación de formación del $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$; por tanto el calor de formación de este compuesto es -196.56 kcal .

7-21. Con base en los datos a 25°C :



El calor de formación del $\text{FeO}(\text{s})$ es -63.7 kcal/mol .

a) Calcular ΔH° a 25°C para la reacción:



b) Suponiendo que los gases son ideales, calcular ΔE para esta reacción (el negativo de esta cantidad, $+218.4 \text{ kcal}$, es la energía cohesiva del cristal).

a) Utilizando los datos del enunciado, el ΔH_{298}° para la reacción $\text{Fe}(\text{g}) + \text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{FeO}(\text{s})$ es:

$$\Delta H_{\text{reac } 298^\circ\text{K}}^\circ = \Delta H_{\text{FeO(s)}}^\circ - (\Delta H_{\text{Fe}}^\circ + \Delta H_{\text{O}}^\circ)$$

$$\Delta H_{\text{reac}}^\circ = -63.7 - (96.68 + 118.318/2)$$

$$\Delta H_{\text{reac}}^\circ = -219.54 \text{ Kcal}$$

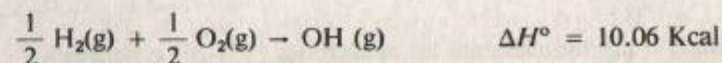
b) Suponiendo que los gases son ideales, podemos calcular ΔE usando (7-69):

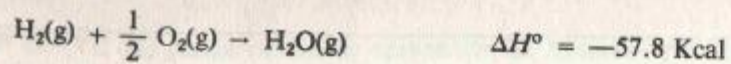
$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$\Delta E = -219.54 \text{ Kcal} - (0 - 2) \text{ mol} \frac{1.987}{1000} \frac{\text{Kcal}}{^\circ\text{K mol}} (298^\circ\text{K})$$

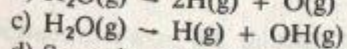
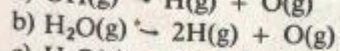
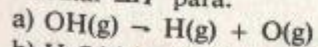
$$\Delta E = -218.35 \text{ Kcal}$$

7-22. Con base en los datos a 25°C :





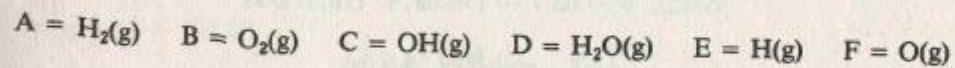
calcular ΔH° para:



d) Suponiendo que los gases son ideales, calcular ΔE para estas tres reacciones.

Nota: la variación de entalpía para (a) se denomina la energía de enlace del radical OH; un medio de la variación de entalpía en (b) es el promedio de la energía de enlace para O-H en H_2O . La variación de entalpía en (c) es la energía de disociación del enlace para O-H en H_2O .

a) Al igual que se hizo en el problema 7-20 para simplificar la nomenclatura podemos definir:



Con ellos las reacciones en el enunciado pueden escribirse como:

$$\frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = C \quad (\text{VII-26a})$$

$$A + \frac{1}{2}B = D \quad (\text{VII-26b})$$

$$A = 2E \quad (\text{VII-26c})$$

$$B = 2F \quad (\text{VII-26d})$$

Con la nomenclatura definida deseamos encontrar ΔH° para la reacción:

$$C = E + F \quad (\text{VII-27})$$

Combinando algebraicamente las ecuaciones (VII-26) obtenemos:

$$C = \frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B \quad \Delta H^\circ = (-1) 10.06 \text{ Kcal}$$

$$+ \frac{1}{2}A = E \quad \Delta H^\circ = 104.178/2 \text{ Kcal}$$

$$+ \frac{1}{2}B = F \quad \Delta H^\circ = 118.318/2 \text{ Kcal}$$

$$\underline{C = E + F} \quad \Delta H^\circ = 101.188 \text{ Kcal}$$

Por lo tanto, la energía de enlace del radical OH es de 101.188 kcal.

b) La reacción es, en la nueva nomenclatura:

$$D = 2E + F$$

Combinando las ecuaciones (VII-26) tenemos:

$$D = A + \frac{1}{2}B \quad \Delta H^\circ = (57.8) \text{ Kcal}$$

$$A = 2E \quad \Delta H^\circ = 104.178 \text{ Kcal}$$

$$+ \frac{1}{2}B = F \quad \Delta H^\circ = 118.318/2 \text{ Kcal}$$

$$\underline{D = 2E + F} \quad \Delta H^\circ = 221.137 \text{ Kcal}$$

Por lo tanto, el promedio de la energía de enlace para OH en H_2O es de $221.137/2 = 110.56 \text{ kcal}$.

c) En este caso, la reacción es:

$$D = E + C$$

Siguiendo un procedimiento semejante al utilizado en los incisos (a) y (b) tenemos:

$$D = \frac{1}{2}B + A \quad \Delta H^\circ = (57.8) \text{ Kcal}$$

$$\frac{1}{2}A = E \quad \Delta H^\circ = 104.178/2 \text{ Kcal}$$

$$+ \frac{1}{2}A + \frac{1}{2}B = C \quad + \Delta H^\circ = 10.06 \text{ Kcal}$$

$$\underline{D = E + C} \quad \Delta H^\circ = 119.949 \text{ Kcal}$$

que es la energía de disociación del enlace OH en H₂O

d) Para calcular ΔE podemos utilizar (7-69) y los resultados de (a), (b) y (c):

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT$$

$$(a) \quad \Delta E = 101.188 \text{ Kcal} - (2 - 1) \text{ mol} \frac{1.987}{1000} \frac{\text{Kcal}}{^\circ\text{K mol}} (298^\circ\text{K}) = 100.6 \text{ Kcal}$$

$$(b) \quad \Delta E = 221.137 - (3 - 1)(1.987/1000)(298) = 219.95 \text{ Kcal}$$

$$(c) \quad \Delta E = 119.949 - (2 - 1)(1.987/1000)(298) = 119.35 \text{ Kcal}$$

7-23. a) Según los datos de la tabla 7-1, calcular el calor de vaporización del agua a 25°C.

b) Calcular el trabajo producido en la vaporización de 1 mol de H₂O a 25°C bajo una presión constante de 1 atm.

c) Calcular ΔE de vaporización del agua a 25°C.

d) Los valores de \bar{C}_p (cal/°K mol) son: vapor de agua 8.025; agua líquida, 17.996. Calcular el calor de vaporización a 100°C.

a) La reacción de vaporización es:



Utilizando los datos de la tabla 7-1 el ΔH de vaporización a 298°K es:

$$\Delta H_{\text{vap}298^\circ\text{K}} = -57.7979 \text{ Kcal} + 68.3174 \text{ Kcal} = 10.5195 \text{ Kcal}$$

b) El trabajo producido por la vaporización a presión constante puede calcularse como:

$$W = p\Delta V = p(V_2 - V_1) = p(V_{\text{gas}} - V_{\text{liq}})$$

pero como $V_{\text{gas}} \gg V_{\text{liq}}$, esta ecuación puede escribirse como:

$$W = pV_{\text{gas}}$$

El volumen del gas puede calcularse suponiendo que es ideal:

$$V_{\text{gas}} = \frac{nRT}{p} = \frac{1 \text{ mol}(.082 \text{ l atm}/^\circ\text{K mol})(298.15^\circ\text{K})}{1 \text{ atm}} = 24.448 \text{ l}$$

Sustituyendo en la expresión para W obtenemos:

$$\dot{W} = (1 \text{ atm})(24.448 \text{ l})(.024218 \text{ Kcal/l atm}) = 0.592 \text{ Kcal}$$

c) Usando (7-69) el ΔE a 298°K será:

$$\Delta E = \Delta H - \Delta nRT = 10.5195 \text{ Kcal} - (1 - 0) \text{ mol} \frac{1.987}{1000} \frac{\text{Kcal}}{^\circ\text{K mol}} (298.15^\circ\text{K}) = 9.927 \text{ Kcal}$$

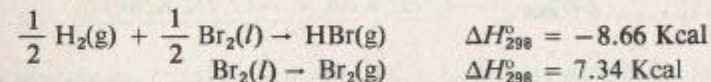
d) Empleando la expresión (7-72) el calor de vaporización a 373.15°K es:

$$\Delta H_{\text{vap}373.15^\circ\text{K}} = \Delta H_{298.15^\circ\text{K}}^\circ + \int_{298.15}^{373.15} \Delta C_p^\circ dT$$

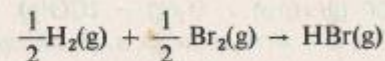
$$\Delta H_{\text{vap}} = 10.5195 \text{ Kcal} + \frac{(8.025) - 17.996}{1000} \frac{\text{Kcal}}{^\circ\text{K mol}} (1 \text{ mol}) \times (373.15 - 298.15)^\circ\text{K}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}(373.15^\circ\text{K}) = 9.771 \text{ Kcal}$$

7-24. Según los valores dados en la tabla 7-2 para \bar{C}_p como función de la temperatura, y a base de los datos:



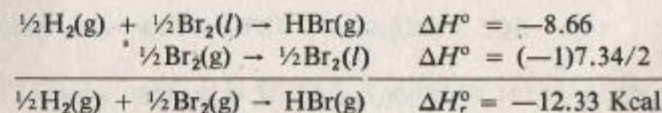
calcular ΔH_{1000}° para la reacción:



El ΔH_{1000}° está dado por (7-72):

$$\Delta H_{1000}^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298.15}^{1000} \Delta C_p^\circ dT \quad (\text{VII-28})$$

donde el ΔH_{298}° puede obtenerse sumando las reacciones:



Utilizando la tabla 7-2 del texto el ΔC_p° en función de la temperatura es:

$$\Delta \bar{C}_p^\circ = \bar{C}_{p, \text{HBr}}^\circ - \left(\frac{1}{2} \bar{C}_{p, \text{H}_2}^\circ + \frac{1}{2} \bar{C}_{p, \text{Br}_2}^\circ \right)$$

$$\Delta C_p^\circ = (6.5776 + 0.9549 \times 10^{-3} T + 1.581 \times 10^{-7} T^2) - \left[\frac{1}{2} (6.9469 - 0.1999 \times 10^{-3} T + 4.808 \times 10^{-7} T^2) + \frac{1}{2} (8.4228 + 0.9739 \times 10^{-3} T - 3.555 \times 10^{-7} T^2) \right]$$

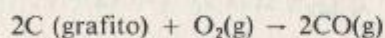
$$\Delta C_p^\circ = -1.10725 + 5.679 \times 10^{-4} T - 2.6005 \times 10^{-7} T^2$$

Sustituyendo en (VII-28) esta ecuación y el valor de ΔH°_{298} encontramos que el ΔH°_{1000} es:

$$\Delta H^\circ_{1000} = -12330 - 1.10725 \int_{298.15}^{1000} dT + 5.679 \times 10^{-4} \int_{298.15}^{1000} T dT - 2.6005 \times 10^{-7} \int_{298.15}^{1000} T^2 dT$$

$$\Delta H^\circ_{1000} = -12932.8 \text{ cal} = -12.932 \text{ Kcal}$$

7-25. Según los datos de las tablas 7-1 y 7-2 calcular ΔH°_{1000} para la reacción



Usando la tabla 7-1 del texto el ΔH°_{298} para esta reacción es:

$$\Delta H^\circ_{298.15} = 2\Delta H^\circ_{f, \text{CO}} - (2\Delta H^\circ_{f, \text{C}} + \Delta H^\circ_{f, \text{O}_2})$$

$$\Delta H^\circ_{298.15} = 2(-26.4157) - (2(0) + 0) = -52.8314 \text{ Kcal}$$

y con la tabla 7-2, el ΔC_p° queda como:

$$\Delta C_p^\circ = 2\bar{C}_{p, \text{CO}}^\circ - (2\bar{C}_{p, \text{C}}^\circ + \bar{C}_{p, \text{O}_2}^\circ)$$

$$\Delta C_p^\circ = 9.1194 - 2.75967 \times 10^{-3} T + 2.11189 \times 10^{-5} T^2$$

Con ello, empleando (VII-28) el ΔH°_{1000} será:

$$\Delta H^\circ_{1000} = -52831.4 + \int_{298.15}^{1000} \Delta C_p^\circ dT$$

$$\Delta H^\circ_{1000} = -52831.4 + 9.1194(1000 - 298.15) - 2.75967 \times$$

$$10^{-2} \left(\frac{1000^2}{2} - \frac{298.15^2}{2} \right) + 2.11189 \times 10^{-5} \left(\frac{1000^3}{3} - \frac{298.15^3}{3} \right)$$

$$\Delta H^\circ_{1000} = -52149.6 \text{ cal} = -52.149 \text{ Kcal}$$

7-26. Una muestra de sacarosa $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ que pesa 0.1265 g se quema en una bomba calorimétrica. Luego de efectuarse la reacción se encuentra que para producir eléctricamente un aumento igual de temperatura se necesitan 2082.3 joules.

- Calcular el calor de combustión de la sacarosa.
- Con base en el calor de combustión y los datos apropiados de la tabla 7-1, calcular el calor de formación de la sacarosa.
- Si el aumento de temperatura en el experimento es 1.743°C , ¿Cuál es la capacidad calorífica del calorímetro y su contenido?.

a) Considerando que 1 cal tiene 4.184 joules, la energía necesaria para producir eléctricamente un aumento igual en temperatura en kcal es:

$$2082.3 \text{ Joules} / 4.184 \text{ Joules/cal} = 497.681 \text{ cal} = 0.497681 \text{ Kcal}$$

Como el peso molecular de la sacarosa es de 342 g/mol, el peso que se quemó en la bomba calorimétrica es en moles:

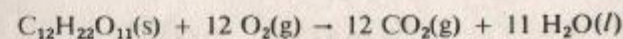
$$0.1265 \text{ g} / 342 \text{ g/mol} = 3.6988 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

De aquí que el ΔH de combustión sea:

$$\Delta H_{\text{comb}} = \frac{0.497681 \text{ Kcal}}{3.6988 \times 10^{-4} \text{ mol}} \quad ; \quad \Delta H_{\text{comb}} = -1346 \text{ Kcal/mol}$$

donde el signo negativo proviene del hecho de que se ha destruido trabajo en el medio ambiente

b) La reacción de combustión de la sacarosa es:



y entonces el ΔH de combustión es:

$$\Delta H_{\text{reac comb}} (298.15 \text{ } ^\circ\text{K}) = 12\Delta H_{\text{fCO}_2}^\circ + 11\Delta H_{\text{fH}_2\text{O}}^\circ - (12\Delta H_{\text{fO}_2}^\circ + \Delta H_{\text{fC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}^\circ)$$

de donde el calor de formación de la sacarosa $\text{H}^\circ_{\text{sacarosa}}$ es:

$$\text{H}^\circ_{\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}} = \Delta H_{\text{fC}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}}^\circ = 12(-94.05) + 11(-68.31) + 1346 = -534 \text{ Kcal/mol}$$

c) Para el calorímetro

$$\Delta H = C_{p \text{ calorímetro}} \Delta T$$

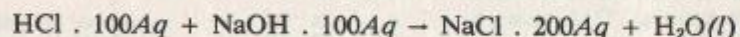
de donde C_p (calorímetro) es:

$$C_{p \text{ calorímetro}} = \frac{\Delta H}{\Delta T} = \frac{497.681 \text{ cal}}{1.743 \text{ grad}} = 285.53 \text{ cal/grad}$$

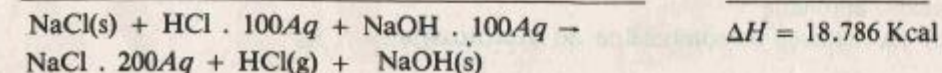
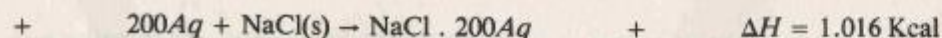
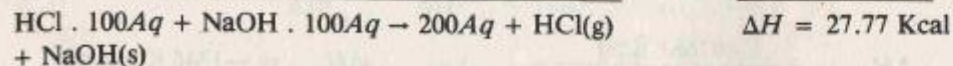
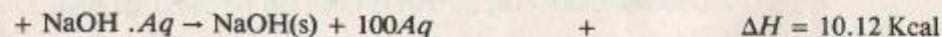
7-27. A partir de los calores de solución a 25°C :



y de los calores de formación de HCl(g) , NaOH(s) , NaCl(s) y $\text{H}_2\text{O(l)}$ de la tabla 7-1, calcular ΔH para la reacción:

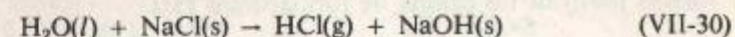


Utilizando las reacciones establecidas en el enunciado:



(VII-29)

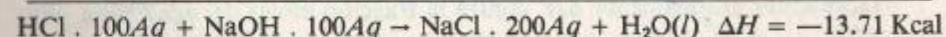
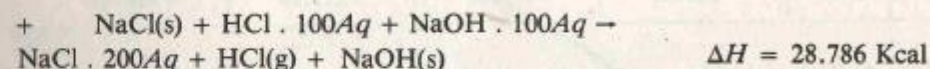
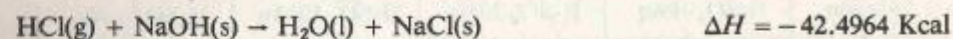
De la tabla 7-1, el ΔH° para la reacción:



es igual a:

$$\Delta H = -22.063 - 101.99 - (-68.3174 - 98.232) = 42.4964 \text{ Kcal}$$

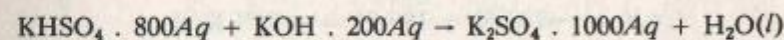
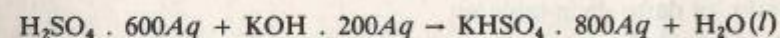
Multiplicando (VII-30) por -1 y sumándole (VII-29) obtenemos:



7-28. A partir de los calores de formación a 25°C :

Solución	$\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 600\text{Aq}$	$\text{KOH} \cdot 200\text{Aq}$	$\text{KHSO}_4 \cdot 800\text{Aq}$	$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 1000\text{Aq}$
ΔH , kcal	-212.35	-114.82	-274.3	-336.75

calcular ΔH para las reacciones:



(Utilizar la tabla 7-1 para el calor de formación del $\text{H}_2\text{O(l)}$).

Para la primera reacción, usando los datos de la tabla del enunciado:

$$\Delta H_{\text{reac}} = -274.3 - 68.3174 - (-212.35 - 114.82)$$

$$\Delta H_{\text{reac}} = -15.44 \text{ Kcal}$$

Para la segunda reacción:

$$\Delta H_{\text{reac}} = -336.75 - 68.3174 - (-274.3 - 114.82)$$

$$\Delta H_{\text{reac}} = -15.94 \text{ Kcal}$$

y la expresión (VII-31) puede escribirse como:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{-nRT}{p^2}\right) + V \quad (\text{VII-32})$$

La ley de Joule establece que $(\partial E/\partial V)_T = 0$, de donde (VII-32) es:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{-nRT}{p} + V = \frac{-nRT}{p} + \frac{nRT}{p} = 0$$

que es lo que deseabamos demostrar.

7-31. A partir de la ley del gas ideal y la ecuación (7-57) deducir las ecuaciones (7-58) y (7-59)

La fórmula (7-57) del texto de Castellan es:

$$T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \quad (\text{VII-33})$$

Si el gas es ideal (VII-33) toma la forma:

$$T_1 \left(\frac{nRT_1}{p_1}\right)^{\gamma-1} = T_2 \left(\frac{nRT_2}{p_2}\right)^{\gamma-1}$$

de donde:

$$T_1 (nR)^{\gamma-1} T_1^{\gamma-1} p_1^{\gamma-1} = T_2 (nR)^{\gamma-1} T_2^{\gamma-1} p_2^{\gamma-1}$$

$$\frac{T_1^\gamma}{p_1^{\gamma-1}} = \frac{T_2^\gamma}{p_2^{\gamma-1}} \quad ; \quad T_1 p_1^{\gamma-1} = T_2 p_2^{\gamma-1}$$

que es la expresión (7-58) del texto.

Si en lugar de sustituir en (VII-33) el volumen por su expresión para un gas ideal, lo hacemos con la temperatura T tenemos que:

$$\frac{p_1 V_1}{nR} V_1^{\gamma-1} = \frac{p_2 V_2}{nR} V_2^{\gamma-1}$$

$$p_1 V_1 V_1^{\gamma-1} = p_2 V_2 V_2^{\gamma-1}$$

de donde:

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

que es la expresión (7-59) del texto.

7-32. Aplicando la ecuación (7-44) para una transformación a volumen constante, demostrar que:

$$C_p - C_v = [V - (\partial H/\partial p)_T] (\partial p/\partial T)_V$$

La ecuación (7-44) del texto es:

$$C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_v dt + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + p\right] dV + V dp \quad (\text{VII-34})$$

Si el volumen es constante entonces $dV = 0$ y (VII-34) se reduce a:

$$C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_v dT + V dp$$

$$C_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = C_v + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

de donde:

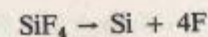
$$C_p - C_v = \left[V - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T\right] (\partial p/\partial T)_V$$

7-33. Según los datos de la tabla 7-3 y los calores de formación (kcal/mol) de los compuestos gaseosos:

Compuesto	SiF ₄	SiCl ₄	CF ₄	NF ₃	OF ₂	HF
ΔH_f°	-370	-145.7	-162.5	-27.2	5.5	-64.2

calcular las energías de enlace simple: Si-F; Si-Cl; C-F; N-F; O-F; H-F.

Para el enlace Si-F, podemos utilizar la reacción:

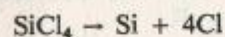


cuyo ΔH es, usando la tabla 7-3 del texto:

$$\Delta H_{\text{enlace}} = 88.04 + 4(18.3) - (-370) = 531.24 \text{ Kcal}$$

Como el SiF_4 tiene cuatro enlaces Si-F, la energía del enlace simple Si-F será $531.24(\text{kcal})/4 = 132.81 \text{ kcal}$.

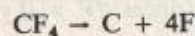
De igual forma para el enlace Si-Cl:



$$\Delta H = 88.04 + 4(29.012) - (-145.7) = 349.788 \text{ Kcal}$$

y como el SiCl_4 tiene cuatro enlaces Si-Cl, la cantidad $349.788/4 = 87.447 \text{ kcal}$ es la energía del enlace simple Si-Cl.

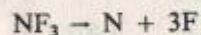
Para el enlace C-F



$$\Delta H = 171.698 + 4(18.3) - (-162.5) = 407.398 \text{ Kcal}$$

$$\frac{407.398 \text{ Kcal}}{4} = 101.84 \text{ Kcal (enlace C-F)}$$

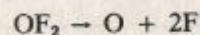
Para el enlace N-F



$$\Delta H = 85.565 + 3(18.3) - (-27.2) = 167.665 \text{ Kcal}$$

$$167.665 \text{ Kcal}/3 = 55.88 \text{ Kcal (enlace N-F)}$$

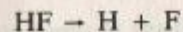
Para el enlace O-F



$$\Delta H = 59.159 + 2(18.3) - 5.5 = 90.259 \text{ Kcal}$$

$$90.259 \text{ Kcal}/2 = 45.129 \text{ Kcal (enlace O-F)}$$

Y finalmente para el enlace H-F



$$\Delta H = 52.089 + 18.3 - (-64.2) = 134.58 \text{ Kcal (enlace H-F)}$$

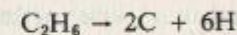
7-34. Con los datos de la tabla 7-3 y los calores de formación (kcal/mol) a 25°C de los compuestos gaseosos:

Compuesto	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_2H_2
ΔH_f°	-17.889	-20.236	12.496	54.194

calcular la energía de enlace de:

- el enlace simple C-C en C_2H_6
- el enlace doble C=C en C_2H_4
- el enlace triple $\text{C}\equiv\text{C}$ en C_2H_2

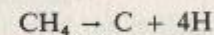
a) El ΔH de la reacción:



es, utilizando la tabla 7-3 y los datos del enunciado:

$$\Delta H = 2(171.698) + 6(52.089) - (-20.236) = 676.166 \text{ Kcal (VII-35)}$$

Por otra parte, el ΔH de la reacción:



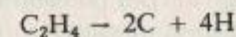
es, con la tabla 7-3 y los datos del problema:

$$\Delta H = 171.698 + 4(52.089) - (-17.889) = 397.943 \text{ Kcal}$$

La energía 397.943 kcal es la energía que poseen los cuatro enlaces C-H del CH_4 ; de aquí que $397.943/4 = 99.485 \text{ kcal}$ es la energía de un enlace C-H. Como el C_2H_6 tiene seis enlaces C-H y un sólo enlace C-C, si restamos a (VII-35), que es la energía de seis enlaces C-H y uno C-C, la cantidad $6(99.485)$ tendremos la energía de un enlace C-C en el C_2H_6 . Realizando las operaciones encontramos:

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} - 6\Delta H_{\text{C-H}} = 676.166 - 6(99.485) = 79.25 \text{ Kcal (enlace C-C en } \text{C}_2\text{H}_6)$$

b) La reacción:



tiene un ΔH

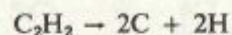
$$\Delta H = 2(171.698) + 4(52.089) - 12.496 = 539.256 \text{ Kcal (VII-36)}$$

Como el C_2H_4 tiene cuatro enlaces C-H, si restamos a (VII-36) la energía que esto representa tendremos:

$$539.256 - 4(99.485) = 141.316 \text{ Kcal}$$

que es la energía de un enlace doble C = C en el C_2H_4

c) De igual manera que en (a) y (b) para el enlace triple C≡C en C_2H_2 :

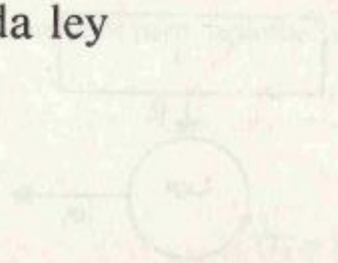


$$\Delta H = 2(171.698) + 2(52.089) - 54.194 = 393.38 \text{ Kcal}$$

$$393.38 - 2(99.485) = 194.41 \text{ Kcal (enlace } C \equiv C \text{ en } C_2H_2).$$

VIII

Introducción a la segunda ley de la termodinámica



- 8-1. a) Considérese la máquina imposible que, conectada a una única fuente de calor, produce trabajo neto en el medio ambiente. Acoplar esta máquina imposible a una ordinaria de Carnot para obtener el "horno-refrigerador".
- b) Acoplar el "horno-refrigerador" a una máquina de Carnot ordinaria de tal manera que se produzca trabajo en un ciclo isotérmico.

Este problema pretende en realidad demostrar que las formulaciones de Kelvin-Plank y Celsius para la segunda ley son equivalentes. Para tenerlas presentes, las enunciamos a continuación.

Kelvin-Plank (KP); toda transformación cíclica, cuyo único resultado final sea el de absorber calor de una sola fuente térmica a una temperatura dada y convertirlo íntegramente en trabajo, es imposible.

Clausius; toda transformación cíclica, cuyo único resultado final sea el de extraer calor de un cuerpo frío para transferirlo a uno caliente, es imposible.

Al resolver este problema, demostraremos que el primer enunciado implica el segundo, y viceversa: $KP \rightarrow C$.

La demostración se lleva a cabo aprovechando que $KP \rightarrow C$ es tautológicamente equivalente a $\sim C \rightarrow \sim KP$, donde \sim significa negación. La demostración de la doble implicación se hace comprobándola en cada dirección, en cada uno de los incisos, (a) y (b).

a) Se da por un hecho que una máquina que viola el principio de Kelvin-Plank es posible ($\sim KP$) y se pide, acoplando a ésta una de Carnot, construir un "horno-refrigerador", que viola el enunciado de Clausius ($\sim C$).

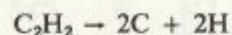
En lo que sigue de este problema, escribiremos Q y W para especificar las magnitudes de calores y trabajos, teniendo cuidado de indicar con flechas las direcciones de flujo.

Como el C_2H_4 tiene cuatro enlaces C-H, si restamos a (VII-36) la energía que esto representa tendremos:

$$539.256 - 4(99.485) = 141.316 \text{ Kcal}$$

que es la energía de un enlace doble C = C en el C_2H_4

c) De igual manera que en (a) y (b) para el enlace triple C≡C en C_2H_2 :



$$\Delta H = 2(171.698) + 2(52.089) - 54.194 = 393.38 \text{ Kcal}$$

$$393.38 - 2(99.485) = 194.41 \text{ Kcal (enlace } C \equiv C \text{ en } C_2H_2).$$

VIII

Introducción a la segunda ley de la termodinámica

- 8-1. a) Considérese la máquina imposible que, conectada a una única fuente de calor, produce trabajo neto en el medio ambiente. Acoplar esta máquina imposible a una ordinaria de Carnot para obtener el "horno-refrigerador".
- b) Acoplar el "horno-refrigerador" a una máquina de Carnot ordinaria de tal manera que se produzca trabajo en un ciclo isotérmico.

Este problema pretende en realidad demostrar que las formulaciones de Kelvin-Plank y Celsius para la segunda ley son equivalentes. Para tenerlas presentes, las enunciamos a continuación.

Kelvin-Plank (KP); toda transformación cíclica, cuyo único resultado final sea el de absorber calor de una sola fuente térmica a una temperatura dada y convertirlo íntegramente en trabajo, es imposible.

Clausius; toda transformación cíclica, cuyo único resultado final sea el de extraer calor de un cuerpo frío para transferirlo a uno caliente, es imposible.

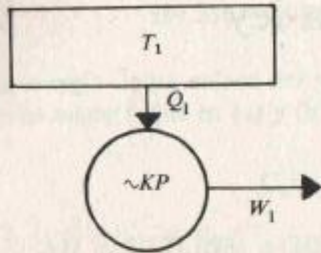
Al resolver este problema, demostraremos que el primer enunciado implica el segundo, y viceversa: $KP \rightarrow C$.

La demostración se lleva a cabo aprovechando que $KP \rightarrow C$ es tautológicamente equivalente a $\sim C \rightarrow \sim KP$, donde \sim significa negación. La demostración de la doble implicación se hace comprobándola en cada dirección, en cada uno de los incisos, (a) y (b).

a) Se da por un hecho que una máquina que viola el principio de Kelvin-Plank es posible ($\sim KP$) y se pide, acoplando a ésta una de Carnot, construir un "horno-refrigerador", que viola el enunciado de Clausius ($\sim C$).

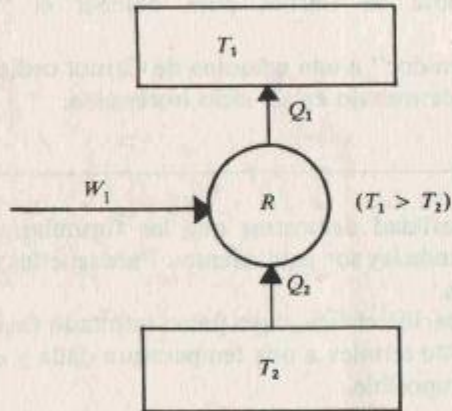
En lo que sigue de este problema, escribiremos Q y W para especificar las magnitudes de calores y trabajos, teniendo cuidado de indicar con flechas las direcciones de flujo.

Representaremos a la máquina que viola el principio de Kelvin-Plank (figura 8-2 del texto de Castellan) como



(Un balance indica que $Q_1 = W_1$)

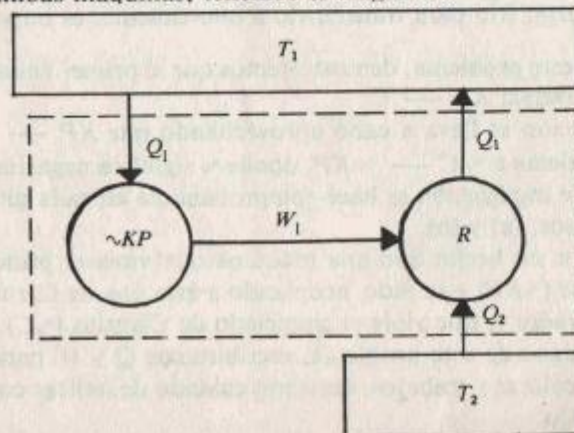
y la acoplaremos a una de Carnot trabajando en sentido inverso (refrigerador de Carnot). Se introducirá al refrigerador exactamente el trabajo W_1 que sale de la primera máquina. Representamos pues al refrigerador como:



Como se demuestra en el texto de Castellan $Q_1 > Q_2$

Además, un balance demuestra que $W_1 + Q_2 = Q_1$

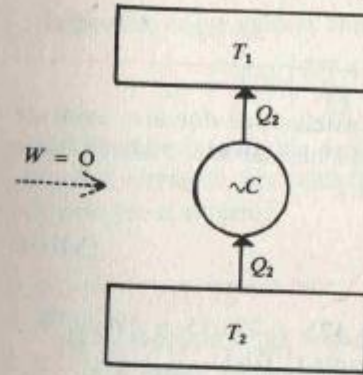
Acoplando ambas máquinas, tenemos el diagrama:



Un balance de energía en el sistema con frontera punteada indica que $W = 0$ (no se produce trabajo) y $Q_1 + Q_2 = Q_1$.

Esta máquina (sistema dentro de la frontera punteada), toma de la fuente fría un calor Q_2 y lo transporta a la fuente caliente, pues $Q_2 = Q_1 - Q_1 =$ calor cedido a la fuente caliente.

Mediante un diagrama simplificado, ésta máquina puede representarse como:

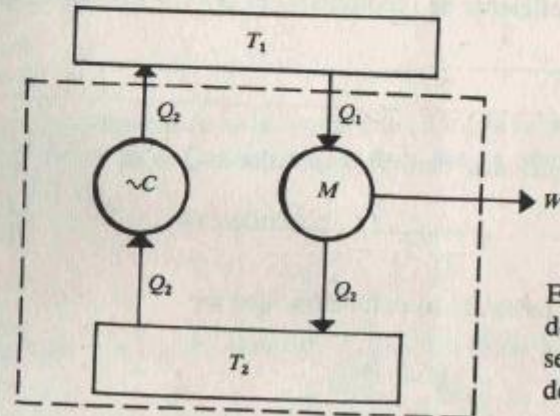


($T_1 > T_2$)
"horno refrigerador"

y viola el principio de Clausius, pues podría decirse que es un refrigerador que funciona sin trabajo de compresión, $W_{comp} = 0$.

b) Partiendo de la hipótesis de que una máquina que viola el principio de Clausius (el "horno-refrigerador") existe, se nos pide acoplar una máquina de Carnot (M) para obtener una que tome calor de una sola fuente (isotérmica) y produzca trabajo.

Este problema es muy simple, pues es suficiente conectar $\sim C$ (del diagrama anterior), substituyendo la varilla metálica en la figura 8-2 del texto, es decir,



Esta es como una máquina de Carnot, pero sin una segunda fuente a T_2 , es decir, como si $Q_2 = 0$.

La máquina rodeada por la frontera punteada es entonces una donde se toma calor ($Q_1 - Q_2$) de una sola fuente a T_1 para producir únicamente trabajo en un ciclo isotérmico, lo que viola el principio de Kelvin-Plank. De los incisos (a) y (b) hemos demostrado:

a) ($\sim KP \rightarrow \sim C$) b) ($\sim C \rightarrow \sim KP$) \rightarrow ($KP \rightarrow C$)

- 8-2. ¿Cuál es la máxima eficiencia posible de una máquina térmica que tiene como fuente caliente agua bajo presión en ebullición a 125°C y una fuente fría a 25°C?

Emplearemos la expresión (8-22) del texto de Castellan, de donde es evidente que la eficiencia de una máquina no depende en absoluto del material empleado en el ciclo, sino de las temperaturas de las fuentes;

$$\epsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (\text{VIII-1})$$

Sustituyendo las temperaturas absolutas, $T_1 = 125 + 273.15 = 398.15^\circ\text{K}$ y $T_2 = 25 + 273.15 = 298.15^\circ\text{K}$, obtenemos mediante (VIII-1),

$$\epsilon = 0.2512$$

- 8-3. Un refrigerador es accionado mediante un motor de 1/4 Hp (1 Hp = 10.688 kcal/min). Si el interior de la caja debe estar a -20°C, en contra de una temperatura exterior máxima de 35°C, ¿cuál es la máxima pérdida de calor en la caja (cal/min) que se puede tolerar si el motor funciona continuamente? Supóngase que el coeficiente de rendimiento es el 75% del valor para una máquina reversible.

La expresión para la eficiencia de un refrigerador es:

$$\eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

lo cual puede derivarse a partir de su definición, que es,

$$\eta = \frac{Q_2}{-W} \quad (\text{VIII-2})$$

Estas relaciones son válidas para máquinas reversibles y en nuestro caso deberán ser multiplicadas por un factor de 0.75 para aplicarlas en este problema. El trabajo que se realiza sobre el fluido refrigerante es, por minuto,

$$W = \frac{-10688 \frac{\text{cal}}{\text{min}}}{4} = -2672 \text{ cal/min}$$

Despejando Q_2 de la ecuación (VIII-2), incluyendo el factor de 0.75, tenemos

$$Q_2 = 0.75 \left(\frac{T_2}{T_1 - T_2} \right) (-W)$$

Sustituyendo los valores conocidos para W , T_1 y T_2 , obtenemos finalmente

$$Q_2 = 0.75 \left(\frac{253.15}{55} \right) (2672 \text{ cal/min}) = 9224 \text{ cal/min}$$

que es el máximo tolerable de pérdidas por minuto, pues es la cantidad de calor que puede extraerse, por minuto, de la caja para mantener esa diferencia de temperatura con el exterior.

- 8-4. a) Supongamos que se escoge la eficiencia de una máquina reversible como propiedad termométrica para una escala termodinámica de temperatura. La fuente fría tiene una temperatura fija. Medir la eficiencia de la máquina con la fuente caliente a 0°C, temperatura de hielo, y con la fuente caliente a temperatura de vapor, 100°C. ¿Cuál es la relación entre las temperaturas, t en esta escala y las temperaturas termodinámicas comunes, T ?
- b) Supóngase que la fuente caliente tiene una temperatura fija y que definimos la escala de temperatura midiendo la eficiencia con la fuente fría a la temperatura de vapor y a la temperatura de hielo. Hallar la relación entre t y T para este caso. (Escoger 100° entre las temperaturas de vapor y hielo).

Sea t_c la temperatura de la fuente fría (T_c en la escala absoluta), la cual recibe una cantidad de calor Q_c fija y sea t la de la fuente caliente (T absoluta), que pierde un calor Q .

La eficiencia es, por definición

$$\epsilon = 1 + \frac{Q_c}{Q}$$

la que puede expresarse, como en la ecuación (VIII-1), de acuerdo a

$$\epsilon = 1 - \frac{T_c}{T} = \frac{T - T_c}{T} \quad (\text{VIII-3})$$

La nueva escala termométrica se definirá empleando a ϵ como propiedad termométrica y partiendo en 100 porciones entre las temperaturas de vapor y hielo. Por lo tanto, emplearemos la ecuación (6-2) del texto de Castellan, o sea

$$t = \frac{\epsilon - \epsilon_o}{\epsilon_{100} - \epsilon_o} 100 \quad (\text{VIII-4})$$

El valor para ϵ_0 se obtienen de (VIII-3) para $T = 273.15^\circ\text{K}$, que equivale a $t = 0^\circ$. Igualmente, ϵ_{100} puede obtenerse de (VIII-3) con $T = 373.15^\circ\text{K}$, que corresponderá a $t = 100^\circ$. Sustituyendo ambos valores en (VIII-4), tenemos

$$t = \frac{\left[\left(\frac{T - T_0}{T} \right) - \left(\frac{273.15 - T_0}{273.15} \right) \right] 100}{\left(\frac{373.15 - T_0}{373.15} \right) - \left(\frac{273.15 - T_0}{273.15} \right)}$$

Haciendo simplificaciones,

$$t = \frac{\frac{273.15(T - T_0) - T(273.15 - T_0)}{T} \cdot 100}{\frac{273.15(373.15 - T_0) - 373.15(273.15 - T_0)}{373.15}} = \frac{T_0(T - 273.15)373.15(100)}{T_0(373.15 - 273.15)T}$$

alcanzamos finalmente el resultado deseado

$$t = 373.15 \left(1 - \frac{273.15}{T} \right)$$

b) Ahora la temperatura fija es la de la fuente caliente, que llamaremos t_1 (T_1 en la escala absoluta), y la variable será t , la de la fuente fría (T en la otra escala).

La ecuación para la eficiencia (VIII-3) se convierte ahora en

$$\epsilon = 1 - \frac{T}{T_1} = \frac{T_1 - T}{T_1} \quad (\text{VIII-5})$$

Entonces, similarmente al inciso (a), empleando (VIII-5), obtenemos

$$\epsilon_0 = \frac{T_1 - 273.15}{T_1}$$

$$\epsilon_{100} = \frac{T_1 - 373.15}{T_1}$$

Reemplazando estas expresiones en (VIII-4),

$$t = \frac{\left[\left(\frac{T_1 - T}{T_1} \right) - \left(\frac{T_1 - 273.15}{T_1} \right) \right] 100}{\left(\frac{T_1 - 373.15}{T_1} \right) - \left(\frac{T_1 - 273.15}{T_1} \right)} = \frac{(273.15 - T) 100}{(-100)}$$

llegamos al resultado,

$$t = T - 273.15$$

- 8-5. a) El helio líquido hierve a 4°K , y el hidrógeno líquido a 20°K . ¿Cuál es la eficiencia de una máquina térmica reversible que opera entre fuentes de calor a estas temperaturas?
b) Si queremos obtener la misma eficiencia de (a) para una máquina térmica con fuente fría a temperatura ambiente, 300° , ¿cuál debe ser la temperatura de la fuente caliente?

a) La eficiencia de esta máquina térmica reversible puede fácilmente calcularse usando (VIII-1); sustituyendo los valores:

$$\epsilon = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = \frac{20 - 4}{20} = 0.8 \quad ; \quad \epsilon = 80\%$$

b) De la expresión (VIII-1) despejamos T_1 y obtenemos:

$$T_1 = \frac{-T_2}{\epsilon - 1}$$

de donde:

$$T_1 = \frac{-300}{0.8 - 1} = 1500^\circ\text{K}$$

8-6. Considérese el siguiente ciclo, utilizando un mol de gas ideal, inicialmente a 25°C y 1 atm de presión.

Etapa 1. Expansión isotérmica contra presión de cero hasta duplicar el volumen (expansión de Joule).

Etapa 2. Compresión isotérmica reversible a $1/2$ atm a 1 atm.

a) Calcular el valor de $\int dQ/T$; obsérvese que el signo concuerda con (8-40).

b) Calcular ΔS para la etapa 2.

c) Sabiendo que en el ciclo, $\Delta S_{\text{ciclo}} = 0$, hallar ΔS para la etapa 1.

d) Demostrar que ΔS para la etapa 1 no es igual a Q para la etapa 1 dividida por T .

a) La integral $\int dQ/T$ puede escribirse en dos partes como:

$$\int \frac{dQ}{T} = \int_1^2 \frac{dQ}{T} + \int_2^1 \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}$$

Para la primera integral (etapa 1) como el proceso es isotérmico $\Delta E = 0$; además, como la expansión es contra una presión de oposición de cero el trabajo $W = 0$; de aquí que, usando la primera ley de la termodinámica $Q = 0$ y entonces $dQ = 0$. Para la segunda integral (etapa 2), como la compresión es isotérmica $\Delta E = 0$ y $Q = W$; como el gas es ideal podemos escribir:

$$\int_2^1 \frac{dQ}{T} = \int_2^1 \frac{dW}{T} = \int_2^1 \frac{PdV}{T} = \int_2^1 \frac{RTdV}{TV} =$$

$$\int_2^1 R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_1}{V_2} = R \ln \frac{V_1}{2V_1} = -R \ln 2$$

de donde:

$$\int \frac{dQ}{T} = -R \ln 2$$

que es negativo. Entonces, de acuerdo con la ecuación (8-40) del texto de Castellan el ciclo es irreversible.

b) Usando la ecuación (8-39) del texto de Castellan la dS para la etapa 2 es simplemente:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

y entonces, al igual que en el inciso (a), tenemos:

$$\Delta S_2 = -R \ln 2$$

c) Si el $\Delta S_{ciclo} = 0$, entonces:

$$\Delta S_{ciclo} = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2; \Delta S_1 = -\Delta S_2$$

de donde, usando el resultado del inciso (b) tenemos:

$$\Delta S_1 = R \ln 2$$

d) Del inciso (c) sabemos que para la etapa 1:

$$\Delta S_1 = R \ln 2$$

y el cociente $Q/T = 0$ ya que $Q = 0$; entonces como:

$$R \ln 2 \neq 0$$

resulta que ΔS para la etapa 1 no es igual a Q (etapa 1)/ T .

Propiedades de la entropía y tercera ley de la termodinámica

- 9-1. ¿Cuál es la variación de entropía si la temperatura de un mol de gas ideal aumenta de 100°K a 300°K , $\bar{C}_v = (3/2)R$,
- si el volumen es constante?
 - si la presión es constante?
 - ¿Cuál sería la variación de la entropía si se utilizan tres moles en vez de uno?

a) Emplearemos la ecuación (9-45) del texto, expresada para un mol de sustancia:

$$d\bar{S} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{P}{T} d\bar{V} \quad (\text{IX-1})$$

Si el volumen es constante, $d\bar{V} = 0$ y entonces (IX-1) se reduce a

$$d\bar{S} = \frac{C_v}{T} dT$$

Integrando esta expresión de la temperatura T_1 a T_2 ,

$$\Delta\bar{S} = \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{IX-2})$$

y sustituyendo valores, alcanzamos el resultado

$$\Delta\bar{S} = \frac{3}{2} (1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}) \ln \frac{300}{100} = 3.274 \text{ u.e./mol}$$

b) Ahora emplearemos la ecuación

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_p}{T} dT - \frac{\bar{V}}{T} dP \quad (\text{IX-3})$$

válida también para un mol de sustancia.

Para la primera integral (etapa 1) como el proceso es isotérmico $\Delta E = 0$; además, como la expansión es contra una presión de oposición de cero el trabajo $W = 0$; de aquí que, usando la primera ley de la termodinámica $Q = 0$ y entonces $dQ = 0$. Para la segunda integral (etapa 2), como la compresión es isotérmica $\Delta E = 0$ y $Q = W$; como el gas es ideal podemos escribir:

$$\int_2^1 \frac{dQ}{T} = \int_2^1 \frac{dW}{T} = \int_2^1 \frac{PdV}{T} = \int_2^1 \frac{RTdV}{TV} =$$

$$\int_2^1 R \frac{dV}{V} = R \ln \frac{V_1}{V_2} = R \ln \frac{V_1}{2V_1} = -R \ln 2$$

de donde:

$$\int \frac{dQ}{T} = -R \ln 2$$

que es negativo. Entonces, de acuerdo con la ecuación (8-40) del texto de Castellan el ciclo es irreversible.

b) Usando la ecuación (8-39) del texto de Castellan la dS para la etapa 2 es simplemente:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

y entonces, al igual que en el inciso (a), tenemos:

$$\Delta S_2 = -R \ln 2$$

c) Si el $\Delta S_{ciclo} = 0$, entonces:

$$\Delta S_{ciclo} = 0 = \Delta S_1 + \Delta S_2; \Delta S_1 = -\Delta S_2$$

de donde, usando el resultado del inciso (b) tenemos:

$$\Delta S_1 = R \ln 2$$

d) Del inciso (c) sabemos que para la etapa 1:

$$\Delta S_1 = R \ln 2$$

y el cociente $Q/T = 0$ ya que $Q = 0$; entonces como:

$$R \ln 2 \neq 0$$

resulta que ΔS para la etapa 1 no es igual a Q (etapa 1)/ T .

Propiedades de la entropía y tercera ley de la termodinámica

- 9-1. ¿Cuál es la variación de entropía si la temperatura de un mol de gas ideal aumenta de 100°K a 300°K , $\bar{C}_v = (3/2)R$,
- si el volumen es constante?
 - si la presión es constante?
 - ¿Cuál sería la variación de la entropía si se utilizan tres moles en vez de uno?

a) Emplearemos la ecuación (9-45) del texto, expresada para un mol de sustancia:

$$d\bar{S} = \frac{C_v}{T} dT + \frac{P}{T} d\bar{V} \quad (\text{IX-1})$$

Si el volumen es constante, $d\bar{V} = 0$ y entonces (IX-1) se reduce a

$$d\bar{S} = \frac{C_v}{T} dT$$

Integrando esta expresión de la temperatura T_1 a T_2 ,

$$\Delta\bar{S} = \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{IX-2})$$

y sustituyendo valores, alcanzamos el resultado

$$\Delta\bar{S} = \frac{3}{2} (1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}) \ln \frac{300}{100} = 3.274 \text{ u.e./mol}$$

b) Ahora emplearemos la ecuación

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_p}{T} dT - \frac{\bar{V}}{T} dP \quad (\text{IX-3})$$

válida también para un mol de sustancia.

Si la presión es constante, $dP = 0$ y podemos integrar (IX-3) entre dos temperaturas T_1 y T_2 , resultando

$$\Delta \bar{S} = \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{IX-4})$$

Como para un gas ideal $C_p = C_v + R = (5/2)R$, sustituyendo las temperaturas del enunciado, obtenemos:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S} &= \frac{5}{2} (1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}) \ln \frac{300}{100} \\ \Delta \bar{S} &= 5.457 \text{ u.e./mol} \end{aligned}$$

c) La entropía es una propiedad extensiva de los sistemas, así que si el número de moles se triplica, ésta debe triplicarse. Para los casos de los incisos (a) y (b) tendríamos entonces:

$$\begin{aligned} \text{A volumen constante} \quad \Delta S &= 3\Delta \bar{S} = 9.82 \text{ u.e.} \\ \text{A presión constante} \quad \Delta S &= 3\Delta \bar{S} = 16.37 \text{ u.e.} \end{aligned}$$

9-2. Un sólido monoatómico tiene una capacidad calorífica $C_p = 6.2 \text{ cal grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Calcular el aumento de entropía de un mol de este sólido si la temperatura aumenta, a presión constante, de 300°K a 500°K .

Dado que la ecuación (IX-3) es válida para cualquier sustancia y no solo para un gas ideal, emplearemos su forma integrada a presión constante (ecuación (IX-4)) para la resolución de este problema. Sustituyendo en (IX-4) los datos, obtenemos

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S} &= (6.2 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}) \ln \frac{500}{300} \\ \Delta \bar{S} &= 3.167 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

9-3. Un mol de un gas ideal, $\bar{C}_v = (3/2)R$, se lleva desde 0°C y 2 atm a -40°C y 0.4 atm. Calcular ΔS para este cambio de estado.

Utilizando la ecuación (9-49) del texto de Castellan, es decir

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_p}{T} dT - \frac{R}{p} dp \quad (\text{IX-5})$$

la que podemos integrar del estado 1 (caracterizado por T_1 y P_1) al estado 2 (con T_2 y P_2), para obtener

$$\Delta \bar{S} = \bar{C}_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{IX-6})$$

Reemplazando en (IX-6) los datos del enunciado y el hecho de que $C_p = (5/2)R$ para un gas ideal, tenemos

$$\begin{aligned} \Delta \bar{S} &= \frac{5}{2} (1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}) \ln \frac{233.15}{273.15} - (1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}) \ln \frac{0.4}{2} \\ \Delta \bar{S} &= -0.786 + 3.198 = 2.412 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

- 9-4. Un mol de un gas ideal se expande isotérmicamente hasta duplicar su volumen inicial.
- Calcular ΔS .
 - ¿Cuál sería el valor de ΔS si se duplicaran isotérmicamente cinco moles de un gas ideal?

Empleando la ecuación (9-46) del texto de Castellan;

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_v}{T} dT + \frac{R}{V} dV \quad (\text{IX-7})$$

y simplificando, ya que T es constante, ésta puede integrarse de V_1 a V_2 para obtener

$$\Delta \bar{S} = R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{IX-8})$$

Y aprovechando que $V_2 = 2V_1$, obtenemos

$$\Delta \bar{S} = (1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}) (\ln 2) = 1.377 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

b) Para $n = 5$, puesto que S es una variable extensiva,

$$\Delta S = 5\Delta \bar{S} = 6.886 \text{ u.e.}$$

- 9-5. a) ¿Cuál es la variación de entropía si un mol de agua se calienta a presión constante desde 0°C hasta 100°C ; $C_p = 18.0 \text{ cal grad}^{-1}\text{mol}^{-1}$?
- b) La temperatura de fusión es 0°C y el calor de fusión es 1.4363 kcal/mol . La temperatura de ebullición es 100°C y el calor de vaporización 9.7171 kcal/mol . Calcular ΔS para la transformación: hielo (0°C , 1 atm) \rightarrow vapor (100°C , 1 atm).

a) Emplearemos nuevamente la ecuación (IX-3), que a presión constante integra a (IX-4). Tenemos entonces, para el agua líquida:

$$\Delta \bar{S} = \left(18 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}\right) \ln \frac{373.15}{273.15} = 5.615 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

b) La transformación completa

hielo (0°K , 1 atm) \rightarrow vapor (100°C , 1 atm)

puede escribirse en tres etapas:

- i) hielo (0°C , 1 atm) \rightarrow líquido (0°C , 1 atm)
- ii) líquido (0°C , 1 atm) \rightarrow líquido (100°C , 1 atm)
- iii) líquido (100°C , 1 atm) \rightarrow vapor (100°C , 1 atm)

En el inciso (a) se ha calculado el cambio de entropía para la etapa ii), restando calcular el correspondiente cambio para la fusión, i), y la vaporización, iii). Para la primera etapa emplearemos la ecuación (9-6) del texto, que es

$$\Delta \bar{S}_{fus} = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T_m} \quad (\text{IX-9})$$

Sustituyendo los datos para la temperatura y calor de fusión, obtenemos

$$\Delta \bar{S}_{fus} = \frac{1436.3 \text{ cal/mol}}{273.15^\circ\text{K}} = 5.258 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

Para la tercera etapa, usando la ecuación (9-5) del texto:

$$\Delta \bar{S}_{vap} = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{T_b} \quad (\text{IX-10})$$

y reemplazando los datos, tenemos

$$\Delta \bar{S}_{vap} = \frac{9717.1 \text{ cal/mol}}{373.15^\circ\text{K}} = 26.041 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

Finalmente, sumando los cambios de entropía para las tres etapas tenemos el $\Delta \bar{S}$ de la transformación completa, o sea

$$\Delta \bar{S} = 5.258 + 5.615 + 26.041$$

$$\Delta \bar{S} = 36.914 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

- 9-6. Si en la temperatura de ebullición, 35°C , el calor de vaporización del MoF_6 es 6.0 kcal/mol , calcular $\Delta \bar{S}_{vap}$.

Emplearemos nuevamente la ecuación (IX-10), reemplazando los datos,

$$\Delta \bar{S}_{vap} = \frac{6000 \text{ cal/mol}}{308.15^\circ\text{K}} = 19.471 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

- 9-7. a) A la temperatura de transición, 95.4°C , el calor de transición de azufre rómbico a monoclinico es 0.09 kcal/mol . ¿Cuál es la entropía de transición?
- b) En la temperatura de fusión, 119°C , el calor de fusión del azufre monoclinico es 0.293 kcal/mol . Calcular la entropía de fusión.
- c) Los valores dados en (a) y (b) son para un mol de S_8 , o sea, para 32 g ; sin embargo, la molécula de azufre cristalino y líquido es S_8 . Convertir los valores dados en (a) y (b) a los correspondientes para S_8 . Los valores resultantes son más representativos de las magnitudes comunes para las entropías de fusión y transición.

a) La entropía de transición está dada por la ecuación (9-7) del texto de Castellán, que indica

$$\Delta \bar{S} = \frac{\Delta \bar{H}}{T_s} \quad (\text{IX-11})$$

donde $\Delta \bar{H}$ es el calor molar de transición a T_s (temperatura de equilibrio). Reemplazando los datos en (IX-11), obtenemos

$$\Delta \bar{S}_{(\text{rómbico-monoclinico})} = \frac{90 \text{ cal/mol}}{368.55^\circ\text{K}} = 0.244 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol S}}$$

b) Empleando ahora (IX-9), tenemos

$$\Delta \bar{S}_{fus} = \frac{293 \text{ cal/mol}}{392.15^\circ\text{K}} = 0.747 \text{ u.e./mol S}$$

c) Ya que la masa de un mol de S_8 es ocho veces mayor que aquella de un mol de S, los resultados para las entropías de transición y fusión serán:

$$\Delta \bar{S} = 0.244 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol S}} \left(\frac{8 \text{ mol S}}{1 \text{ mol } S_8} \right) = 1.952 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol } S_8}$$

$$\Delta \bar{S}_{fus} = 0.747 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol S}} \left(\frac{8 \text{ mol S}}{1 \text{ mol } S_8} \right) = 5.976 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol } S_8}$$

9-8. Un mol de hidrógeno gaseoso es calentado a presión constante desde 300°K hasta 500°K . Calcular la variación de entropía para esta transformación con base en los datos de capacidades caloríficas de la tabla 7-2.

A presión constante, la ecuación (IX-3) se simplifica a

$$d\bar{S} = \frac{\bar{C}_p}{T} dT$$

de donde

$$\Delta \bar{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_p}{T} dT$$

De la tabla 7-2 del texto, tenemos, para el hidrógeno,

$$\bar{C}_p = 6.9469 - 0.1999 \times 10^{-3}T + 4.808 \times 10^{-7}T^2 \text{ (cal grad}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$$

lo que sustituido en la integral conduce al resultado

$$\Delta \bar{S} = \int_{300}^{500} \frac{6.9469}{T} dT - 0.1999 \times 10^{-3} \int_{300}^{500} dT + 4.808 \times 10^{-7} \int_{300}^{500} T dT$$

$$\Delta \bar{S} = 6.9469 \ln \frac{500}{300} - 0.1999 \times 10^{-3} (500 - 300) + 4.808 \times 10^{-7} \left(\frac{500^2}{2} - \frac{300^2}{2} \right)$$

$$\Delta \bar{S} = 3.547 \text{ u.e./mol}$$

9-9. Un mol de gas ideal, inicialmente a 25°C , se expande:

- isotérmicamente y reversiblemente desde 20 a 40 litros/mol, y
- isotérmicamente e irreversiblemente contra una presión de oposición cero (expansión de Joule) desde 20 a 40 litros/mol. Calcular ΔE , ΔS , Q y W para (a) y (b). Obsérvese la relación entre ΔS y Q en (a) y en (b).

a) Ya que la expansión es isotérmica,

$$\Delta E = 0$$

Empleando (IX-8) para el cálculo del cambio de entropía, obtenemos

$$\Delta S = \left(1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}} \right) \ln \frac{40}{20} = 1.377 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

Utilizando ahora la primera ley, puesto que $\Delta E = 0$, $Q = W$, y mediante la ecuación (7-6) del texto, se tiene

$$W = RT \ln \frac{V_2}{V_1} = \left(1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}} \right) (298.15^\circ\text{K}) \ln \frac{40}{20} = 410.64 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

y entonces

$$Q = 410.64 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta E = Q - W$$

Acerca de la relación entre ΔS y Q , puesto que éste es un proceso reversible, de la definición de entropía, $dS = dQ_{rev}/T$, debemos tener

$$\Delta S = Q_{rev}/T$$

como es el caso, pues

$$(410.64)/(298.15) = 1.377$$

b) Nuevamente, como la expansión es isotérmica,

$$\Delta E = 0$$

Además, en una expansión de Joule no se desarrolla trabajo

$$W = 0$$

y entonces, como por la primera ley $Q = \Delta E + W$,

$$Q = 0$$

El cambio de entropía para este proceso debe ser idéntico al del inciso (a) pues los estados inicial y final son los mismos y S es una función de estado, o sea que

$$\Delta S = 1.377 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

Este segundo proceso es irreversible, y debe satisfacer la desigualdad de Clausius,

$$\Delta \bar{S} > \frac{Q}{T}$$

como es el caso.

- 9-10. a) Un mol de gas ideal, $C_V = (3/2)R$, se expande adiabática y reversiblemente: estado inicial 300°K , 1 atm; estado final 0.5 atm. Calcular Q , W , ΔE y ΔS .
- b) El mismo gas, inicialmente a 300°K y 1 atm, se expande adiabáticamente contra una presión de oposición constante igual a la presión final, 0.5 atm. Calcular Q , W , ΔE y ΔS .

Puesto que la expansión es adiabática,

$$Q = 0$$

y el proceso es reversible, $\Delta S = Q_{rev}/T$, entonces

$$\Delta \bar{S} = 0$$

Empleando la ecuación integrada (IX-6) para obtener la temperatura final T_2 ,

$$\Delta \bar{S} = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0$$

de donde

$$\ln T_2 = \ln T_1 + \frac{1}{C_p} (\Delta S + R \ln \frac{p_2}{p_1})$$

Sustituyendo valores obtenemos

$$\ln T_2 = \ln 300 + \frac{2}{5(1.987)} (0 + 1.987 \ln \frac{0.5}{1}) = 5.4265 \quad ; \quad T_2 = 227.36^\circ\text{K}$$

y entonces ΔE puede calcularse como

$$\Delta \bar{E} = \bar{C}_V \Delta T = \frac{3}{2} \left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \right) (227.36^\circ\text{K} - 300^\circ\text{K}) = -216.5 \text{ cal/mol}$$

Finalmente, por la primera ley, tendremos

$$W = 216.5 \text{ cal/mol}$$

b) Por tratarse también de una expansión adiabática,

$$Q = 0$$

Aprovechando la primera ley, $\Delta E = -W$, pero en este caso

$$E = \bar{C}_V(T_2 - T_1) \quad \text{y} \quad W = p_{op}(\bar{V}_2 - \bar{V}_1)$$

o sea que

$$C_V(T_2 - T_1) = -p_{op}(\bar{V}_2 - \bar{V}_1) \quad (\text{IX-12})$$

En (IX-12) T_1 es conocida, pero \bar{V}_1 debe obtenerse de la ecuación de estado del gas ideal,

$$\bar{V}_1 = \frac{RT_1}{p_1} = \frac{0.082(300)}{1} = 24.6 \text{ lt/mol}$$

Sustituyendo los datos conocidos en la ecuación (IX-12), obtenemos, cuidando las unidades,

$$2.9805(T_2 - 300) = -0.5(\bar{V}_2 - 24.6) \left(24.22 \frac{\text{cal}}{\text{atm lt}} \right) \quad (\text{IX-13})$$

Por otra parte, ya que la presión final es conocida, podemos obtener una segunda relación entre T_2 y \bar{V}_2 de la ecuación del gas ideal, es decir

$$0.5 \bar{V}_2 = 0.082 T_2 \quad (\text{IX-14})$$

Resolviendo el sistema (IX-13) y (IX-14), el resultado para T_2 y \bar{V}_2 es:

$$T_2 = 239.96^\circ\text{K} \quad \bar{V}_2 = 39.35 \text{ lt/mol}$$

Con ello, ΔE se obtiene como

$$\Delta \bar{E} = \frac{3}{2} (1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}) (239.96 - 300)^\circ\text{K} = -178.95 \text{ cal/mol}$$

y por tanto,

$$W = 178.95 \text{ cal/mol}$$

El cambio de entropía para este proceso irreversible puede calcularse como aquel que ocurriría en un proceso reversible que tuviera los mismos estados inicial y final. Entonces, aprovechando la ecuación (IX-7) e integrándola entre los estados 1 y 2,

$$\Delta\bar{S} = \bar{C}_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{IX-15})$$

Sustituyendo valores, obtenemos

$$\Delta\bar{S} = \frac{3}{2} \left(1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}} \right) \ln \frac{239.96}{300} + \left(1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}} \right) \ln \frac{39.35}{24.6} = 0.268 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

de donde es claro que la desigualdad de Clausius se cumple.

9-11. De los datos para el grafito: $\bar{S}_{298.15}^\circ = 1.3609 \text{ ue/mol}$, $\bar{C}_p(\text{cal mol}^{-1} \text{ grad}^{-1}) = -1.265 + 14.008 \times 10^{-3}T - 103.31 \times 10^{-7}T^2 + 2.751 \times 10^{-9}T^3$. Calcular la entropía molar del grafito a 1500°K .

Al igual que en el problema 9-8, el cambio de entropía en el calentamiento del grafito debe calcularse con la ecuación

$$\Delta\bar{S} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{C}_v}{T} dT$$

Sustituyendo el \bar{C}_p en función de la temperatura, obtenemos

$$\Delta\bar{S} = 1.265 \int_{298.15}^{1500} \frac{dT}{T} + 14.008 \times 10^{-3} \int_{298.15}^{1500} dT - 103.31 \times 10^{-7} \int_{298.15}^{1500} T dT + 2.751 \times 10^{-9} \int_{298.15}^{1500} T^2 dT$$

El resultado de las integrales es pues,

$$\begin{aligned} \Delta\bar{S} &= -1.265 \ln \frac{1500}{298.15} + 14.008 \times 10^{-3}(1500 - 298.15) \\ &\quad - \frac{103.31 \times 10^{-7}}{2} (1500^2 - 298.15^2) + \frac{2.751 \times 10^{-9}}{3} (1500^3 - 298.15^3) \\ &= 6.6991 \text{ u.e./mol} \end{aligned}$$

Finalmente, la entropía molar del grafito a 1500°K será igual a aquella a 298.15°K más el cambio de entropía en el calentamiento, es decir

$$\bar{S}_{1500^\circ\text{K}} = \bar{S}_{298.15}^\circ + \Delta\bar{S} = 1.3609 + 6.6991$$

$$\bar{S}_{1500^\circ\text{K}} = 8.06 \text{ u.e./mol}$$

9-12. En el límite, $T = 0^\circ\text{K}$, se sabe empíricamente que el coeficiente de expansión térmica de los sólidos, $\alpha \rightarrow 0$. Demostrar que, como consecuencia, la entropía es independiente de la presión a 0°K , de tal manera que no son necesarias las especificaciones relativas a la presión en la formulación de la tercera ley.

La ecuación (9-41) del texto de Castellan indica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -V\alpha$$

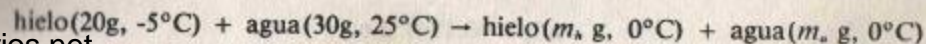
y, como $\alpha \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$, entonces

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T \rightarrow 0} = 0$$

lo cual indica que la entropía permanece constante aunque varíe la presión, en el límite $T \rightarrow 0^\circ\text{K}$, como quería demostrarse.

9-13. En una botella Dewar (aislamiento adiabático) se agregan 20 g de hielo a -5°C a 30 g de agua a 25°C . Si las capacidades caloríficas son $C_p(\text{liquido}) = 1.0 \text{ gbs/g}$ y $C_p(\text{hielo}) = 0.5 \text{ gbs/g}$, ¿cuál es el estado final del sistema? $H_{fus} = 80 \text{ cal/g}$; $1 \text{ gbs} = 1 \text{ cal/grad}$. Calcular ΔH y ΔS para la transformación.

Ya que las masas de hielo y agua líquida son semejantes y dado que el calor de fusión es mayor que los calores sensibles, es de esperarse que el estado final del sistema sea una mezcla de agua y hielo a 0°C . Si este es el caso, podemos escribir la transformación como



Escribiremos el proceso completo en tres etapas:

i) hielo (20 g, -5°C) \rightarrow hielo (20 g, 0°C)

$$\Delta H_1 = m_h C_{p_h} \Delta T_h = (20 \text{ g}) \left(0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \right) (5^{\circ}\text{C}) = 50 \text{ cal}$$

ii) agua (30 g, 25°C) \rightarrow agua (30 g, 0°C)

$$H_2 = m_{\text{liq}} C_{p_{\text{liq}}} \Delta T_{\text{liq}} = (30 \text{ g}) \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \right) (-25^{\circ}\text{C}) = -750 \text{ cal}$$

iii) hielo (20 g, 0°C) + agua (30 g, 0°C) \rightarrow hielo (m_h g, 0°C) + agua (m_a g, 0°C)

En este proceso se funden $(20 - m_h)$ gramos de hielo, así que

$$H_3 = (20 - m_h) \Delta H_{\text{fus}} = (20 - m_h)(80) \text{ cal.}$$

Ya que el proceso es adiabático y a presión constante,

$$Q = \Delta H = 0$$

Es decir,

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = 0$$

Sustituyendo los valores para los cambios parciales de entalpia, podemos obtener la masa de hielo al equilibrio, o sea

$$50 - 750 + (20 - m_h)80 = 0$$

$$m_h = \frac{900}{80} = 11.25 \text{ g}$$

Debido a que la masa total en el sistema es siempre de 50 g, la masa de agua líquida al equilibrio será

$$m_a = 50 - 11.25 = 38.75 \text{ g}$$

Por supuesto, de haber resultado falsa la hipótesis inicial de que el estado final sería una mezcla de hielo y agua, alguno de los resultados m_h ó m_a sería negativo, lo cual es falso.

Para calcular el ΔS de la transformación, emplearemos las mismas etapas:

$$i) \quad \Delta S_1 = m_h C_{p_h} \ln(T_2/T_1)_{\text{hielo}} = (20 \text{ g.}) \left(0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \right) \ln \frac{273.15}{268.15}$$

$$\Delta S_1 = 0.1847 \text{ u.e.}$$

$$ii) \quad S_2 = m_{\text{liq}} C_{p_{\text{liq}}} \ln(T_2/T_1)_{\text{liq}} = (30 \text{ g}) \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \right) \ln \frac{273.15}{298.15} = -2.6273 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_3 = (20 - m_h) (\Delta H_{\text{fus}}/T_m) = 8.75 \text{ g} \left(\frac{80 \text{ cal/g}}{273.15} \right) = 2.5627 \text{ u.e.}$$

Sumando los tres cambios de entropía obtenemos

$$\Delta S = 0.1847 - 2.6273 + 2.5627 = 0.12 \text{ u.e.}$$

9-14. ¿Cuántos gramos de agua a 25°C se necesitan en la botella Dewar del problema 9-13 para satisfacer las siguientes condiciones? Calcular la variación de entropía de cada caso.

- La temperatura final es -2°C ; el agua se congela en su totalidad.
- La temperatura final es 0°C ; la mitad del agua se congela.
- La temperatura final es 0°C ; la mitad del hielo se funde.
- La temperatura final es 10°C ; se funde el hielo en su totalidad.

a) Emplearemos las cuatro etapas siguientes:

i) hielo (20 g, -5°C) \rightarrow hielo (20 g, -2°C)

$$\Delta H_1 = 20 \text{ g} \left(0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \right) (3^{\circ}\text{C}) = 30 \text{ cal}$$

ii) agua (m_a g, 25°C) \rightarrow agua (m_a g, 0°C)

$$\Delta H_2 = m_a \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \right) (-25^{\circ}\text{C}) = -25m_a \text{ cal}$$

iii) agua (m_a g, 0°C) \rightarrow hielo (m_a g, 0°C)

$$\Delta H_3 = m_a (-\Delta H_{\text{fus}}) = -80m_a \text{ cal}$$

iv) hielo (m_a g, 0°C) \rightarrow hielo (m_a g, -2°C)

$$\Delta H_4 = m_a (0.5) (-2) = -m_a$$

De la igualdad $\Delta H_{\text{total}} = 0$, obtenemos la masa de agua, m_a como

$$0 = 30 + m_a (-25 - 80 - 1)$$

$$m_a = \frac{30}{106} = 0.283 \text{ g}$$

Con este dato, calculamos los cambios de entropía para cada etapa y, de su suma, el ΔS_{total} :

$$\Delta S_1 = 20 \text{ g} \left(0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) \ln \frac{271.15}{268.15} = 0.113 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_2 = 0.283 \text{ g} \left(1.0 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) \ln \frac{273.15}{298.15} = -0.0248 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_3 = 0.283 \text{ g} \left(-80 \frac{\text{cal}}{\text{g}}\right) / 273.15^\circ\text{K} = -0.0829 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_4 = 0.283 \text{ g} \left(0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) \ln \frac{271.15}{273.15} = -0.0010 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{total} = 0.0026 \text{ u.e.}$$

b) Ahora son suficientes tres etapas:

i) hielo (20 g, -5°C) \rightarrow hielo (20 g, 0°C)

$$\Delta H_1 = 50 \text{ cal (ver problema 9-13)}$$

ii) agua (m_a g, 25°C) \rightarrow agua (m_a g, 0°C)

$$\Delta H_2 = m_a \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) (-25^\circ\text{C}) = -25m_a \text{ cal}$$

iii) agua ($m_a/2$ g, 0°C) \rightarrow hielo ($m_a/2$ g, 0°C)

$$\Delta H_3 = \frac{m_a}{2} \left(-80 \frac{\text{cal}}{\text{g}}\right) = -40m_a$$

De $\Delta H_{total} = 0$, obtenemos m_a como

$$50 - m_a(25 + 40) = 0 \quad ; \quad m_a = \frac{50}{65} = 0.7692 \text{ g}$$

$$\Delta S_1 = 0.1847 \text{ u.e. (del problema 9-13)}$$

Los cambios parciales y total de entropía son, en este caso,

$$\Delta S_2 = 0.7692 \text{ g} \left(1.0 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) \ln \frac{273.15}{298.15} = -0.0674 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_3 = \frac{0.7692 \text{ g}}{2} \left(\frac{-80 \text{ cal/g}}{273.15^\circ\text{K}}\right) = -0.1126 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{total} = 0.0047 \text{ u.e.}$$

c) En esta ocasión, el tercer paso difiere de aquel del problema anterior, pues ahora

iii) hielo (10 g, 0°C) \rightarrow agua (10 g, 0°C)

$$\Delta H_3 = 10 \text{ g} (80 \text{ cal/g}) = 800 \text{ cal}$$

La masa de agua se obtiene nuevamente de la conservación de entalpia, o sea

$$50 - 25m_a + 800 = 0 \quad ; \quad m_a = \frac{850}{25} = 34 \text{ g}$$

En cuanto a los cambios de entropía, tenemos

$$\Delta S_1 = 0.1847 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_2 = 34 \text{ g} \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) \ln \frac{273.15}{298.15} = -2.9776 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_3 = 10 \text{ g} \left(\frac{80 \text{ cal/g}}{273.15}\right) = 2.9288 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{total} = 0.1359 \text{ u.e.}$$

d) Tenemos las cuatro etapas siguientes:

i) igual que los incisos anteriores, $\Delta H_1 = 50 \text{ cal}$

ii) hielo (20 g, 0°C) \rightarrow agua (20 g, 0°C)

$$\Delta H_2 = 20 \text{ g} \left(80 \frac{\text{cal}}{\text{g}}\right) = 1600 \text{ cal}$$

iii) agua (20 g, 0°C) \rightarrow agua (20 g, 10°C)

$$\Delta H_3 = 20 \text{ g} \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) (10^\circ\text{C}) = 200 \text{ cal}$$

iv) agua (m_a g, 25°C) \rightarrow agua (m_a g, 10°C)

$$\Delta H_4 = m_a \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}\right) (-15^\circ\text{C}) = -15m_a \text{ cal}$$

La masa de agua, m_a se obtiene ahora como

$$50 + 1600 + 200 - 15m_a = 0$$

$$m_a = \frac{1850}{15} = 123.33 \text{ g}$$

Finalmente, los cambios de entropía son:

$$\Delta S_1 = 0.1847 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_2 = 20 \text{ g} \left(\frac{80 \text{ cal/g}}{273.15} \right) = 5.8576 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_3 = 20 \text{ g} \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \right) \ln \frac{283.15}{273.15} = 0.7191 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_4 = 123.33 \text{ g} \left(1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}} \right) \ln \frac{283.15}{298.15} = -6.3664 \text{ u.e.}$$

$$\Delta S_{\text{total}} = 0.395 \text{ u.e.}$$

9-15. Para el agua líquida a 25°C , $\alpha = 2.0 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$; se puede tomar la densidad como 1 g/cm^3 . Se comprime isotérmicamente un mol de agua a 25°C desde 1 atm hasta 1000 atm. Calcular ΔS .

- a) Suponiendo que el agua es incompresible, esto es, $\beta = 0$.
 b) Suponiendo que $\beta = 4.53 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$.

a) La ecuación (9-41) del texto de Castellan indica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -V\alpha$$

Integrando esta expresión desde P_1 hasta P_2 tenemos

$$\Delta S = -V\alpha(p_2 - p_1) \quad (\text{IX-16})$$

Conociendo la densidad del agua, podemos calcular el volumen que ocupa una mol de agua como

$$V = \frac{18 \text{ g/mol}}{1 \text{ g/cm}^3} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

y entonces, sustituyendo valores en (IX-16) tenemos que para la compresión isotérmica el ΔS es

$$\Delta S = -18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} (2.0 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1})(1000 - 1) \text{ atm} \times 0.024218 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3\text{atm}}$$

$$\Delta S = -0.0871 \text{ u.e./mol}$$

b) Para este caso emplearemos la ecuación (9-32) del texto de Castellan que indica

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha}{\beta}$$

Integrando esta expresión desde el volumen V_1 hasta el volumen V_2 tenemos que el ΔS es

$$\Delta S = \frac{\alpha}{\beta} (V_2 - V_1) \quad (\text{IX-17})$$

Para calcular el volumen V_2 , podemos hacer uso de la ecuación (9-3) del texto de Castellan escrita como

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -V\beta$$

de donde, integrando obtenemos

$$\ln \frac{V_2}{V_1} = -\beta(p_2 - p_1) \quad (\text{IX-18})$$

Sustituyendo valores el volumen V_2 es entonces

$$\ln \frac{V_2}{18} = -4.53 \times 10^{-5} (1000 - 1) \quad ; \quad V_2 = 17.2035 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Empleando ahora este valor para V_2 y los datos del problema en (IX-17) tenemos que el cambio de entropía ΔS es

$$\Delta S = \frac{2.0 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}}{4.53 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}} (17.2035 - 18) \text{ cm}^3/\text{mol} \times 0.024218 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3\text{atm}}$$

$$\Delta S = -0.08512 \text{ u.e./mol}$$

9-16. Para el cobre, a 25°C , $\alpha = 0.492 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$ y $\beta = 0.78 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$; la densidad es 8.92 g/cm^3 . Calcular ΔS para la compresión de un mol de cobre desde 1 atm hasta 1000 atm bajo las mismas condiciones del problema 9-15.

a) Suponiendo que el cobre es incompresible, esto es, $\beta = 0$, el procedimiento a seguir es análogo al del problema 9-15 inciso (a); el volumen que ocupa una mol de cobre es

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{63.54 \text{ g/mol}}{8.92 \text{ g/cm}^3} = 7.1233 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

y sustituyendo valores en (IX-16), el ΔS es

$$\Delta S = -7.1233 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} (0.492 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1})(1000 - 1) \text{ atm} \times 0.024218 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3 \text{ atm}}$$

$$\Delta S = -0.008479 \text{ u.e./mol}$$

b) De la misma manera que en el problema 9-15 inciso (b), podemos calcular el volumen V_2 empleando (IX-18):

$$\ln \frac{V_2}{7.1233} = -0.78 \times 10^{-6} (1000 - 1) \quad ; \quad V_2 = 7.1177 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

y sustituyendo valores en (IX-17) tenemos

$$\Delta S = \frac{0.492 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}}{0.78 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}} (7.1177 - 7.1233) \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \times 0.024218 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3 \text{ atm}}$$

$$\Delta S = -0.008475 \text{ u.e./mol}$$

9-17. Demostrar que $(\partial\alpha/\partial p)_T = -(\partial\beta/\partial T)_p$.

Este problema es idéntico al problema 5-8, por lo que se remite al lector a la solución proporcionada en el capítulo V.

9-18. Considere la expresión:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - V\alpha dp$$

Supóngase que para el agua $\beta = 4.53 \times 10^{-5} \text{ atm}^{-1}$, $\bar{V} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $C_p = 18 \text{ cal/grad.mol}$, y $\alpha = 2.0 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$. Calcular la disminución de temperatura si el agua a 25°C y 1000 atm de presión es llevada reversible y adiabáticamente a 1 atm de presión.

Para un proceso reversible la diferencial de entropía es:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Si además, el proceso es adiabático tenemos que $dQ_{rev} = 0$ y entonces $dS = 0$; con ello, la expresión del enunciado se reduce a

$$\frac{C_p}{T} dT = V\alpha dp$$

que, integrando da

$$C_p \ln \frac{T_2}{T_1} = V\alpha(p_2 - p_1)$$

Sustituyendo valores, la temperatura T_2 es:

$$18 \frac{\text{cal}}{\text{grad mol}} \ln \frac{T_2}{298.15} = 18 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} \times 2.0 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1} (1 - 1000) \text{ atm} \\ \times 0.024218 \frac{\text{cal}}{\text{cm}^3 \text{ atm}} \quad T_2 = 296.709 \text{ }^\circ\text{K}$$

de donde podemos calcular la disminución de temperatura que ocurre en el proceso como:

$$\Delta T = 298.15 - 296.709$$

$$\Delta T = 1.441^\circ\text{K}$$

9-19. Para el zinc metálico se dan en la tabla los valores de \bar{C}_p como una función de la temperatura. Calcular S^0 para el zinc a 100°K .

T ($^\circ\text{K}$)	\bar{C}_p (cal/grad.mol)	T ($^\circ\text{K}$)	\bar{C}_p (cal/grad.mol)	T ($^\circ\text{K}$)	\bar{C}_p (cal/grad.mol)
1	0.000172	10	0.0391	50	2.671
2	0.000437	15	0.172	60	3.250
3	0.000906	20	0.406	70	3.687
4	0.00172	25	0.766	80	4.031
6	0.00453	30	1.187	90	4.328
8	0.0150	40	1.953	100	4.578

Utilizando la expresión (9-55) del texto de Castellan para $T = 100^\circ\text{K}$ tenemos

$$S_{100^\circ\text{K}}^\circ = \int_0^{100} \frac{\bar{C}_p}{T} dT \quad (\text{IX-19})$$

Como solo se tienen datos de \bar{C}_p desde 1°K , conviene escribir (IX-19) como:

$$S_{100^\circ\text{K}}^\circ = \int_0^1 = \frac{\bar{C}_p}{T} dT = \int_1^{100} \frac{\bar{C}_p}{T} dT \quad (\text{IX-20})$$

y utilizar la ley cúbica de las temperaturas de Debye (ecuación (9-58) del texto de Castellan) para evaluar la primera integral; la ley "cúbica T " de Debye indica

$$\bar{C}_v = aT^3$$

pero entre 0°K y 1°K , $C_p = C_v$, y entonces

$$C_p = aT^3 \quad (\text{IX-21})$$

de donde la constante a será

$$a = \frac{(C_p)_{1^\circ\text{K}}}{1^3} = 0.000172$$

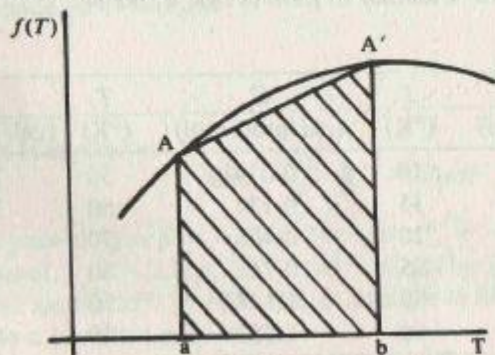
Con ello (IX-21) es

$$C_p = 0.000172 T^3$$

y la primera integral en (IX-20) se convierte en:

$$\int_0^1 \frac{\bar{C}_p}{T} dT = 0.000172 \int_0^1 T^2 dT = 0.000172 \left(\frac{1^3}{3}\right) = 0.00005733 \text{ u.e.}$$

La segunda integral en (IX-20) debe evaluarse gráficamente ó numéricamente; si representamos C_p/T v.s. T , la evaluación gráfica será la medición del área bajo la curva; la evaluación numérica, siempre más precisa que la gráfica, se realiza utilizando uno de los muchos métodos numéricos que existen para ello; usaremos aquí uno de los más sencillos, conocido como la Regla del Trapecio; en este procedimiento se aproxima el área bajo la curva desde un punto "a" hasta un punto "b" como el área del trapecio indicado en la figura:



es decir, la integral de $f(T)$ entre "a" y "b" se aproxima como:

$$\int_a^b f(T) dT \cong \frac{1}{2} (b - a) [f(a) + f(b)] \quad (\text{IX-22})$$

La expresión (IX-22) se conoce como la Regla del Trapecio.

En nuestro caso $f(T)$ es \bar{C}_p/T , y entonces es necesario construir la siguiente tabla:

$f(T) = C_p/T$	0.000172	0.000218	0.000453	0.000430	
$T(^\circ\text{K})$	1	2	3	4	
0.000755	0.001875	0.00391	0.011467	0.0203	0.03064
6	8	10	15	20	25
0.03956	0.04882	0.05342	0.05416	0.05267	0.05038
30	40	50	60	70	80
0.04808	0.04578				
90	100				

Usando, ahora, la Regla del Trapecio (IX-22), la integral desde 1°K hasta 2°K es

$$\int_1^2 \frac{C_p}{T} dT \cong \frac{1}{2} (2 - 1) [f(1) + f(2)] = \frac{1}{2} (0.000172 + 0.000218) = 0.000195 \text{ u.e.}$$

De la misma manera, la integral desde 2°K hasta 3°K es:

$$\int_2^3 \frac{C_p}{T} dT \cong \frac{1}{2} (3 - 2) [f(2) + f(3)] = \frac{1}{2} (0.000218 + 0.000453) = 0.0003355 \text{ u.e.}$$

Siguiendo este mismo procedimiento tendremos que la segunda integral en (IX-20) puede escribirse como la suma de integrales

$$S_{100^\circ\text{K}}^\circ = 0.00005733 + \int_1^2 \frac{C_p}{T} dT + \int_2^3 \frac{C_p}{T} dT + \dots + \int_{90}^{100} \frac{C_p}{T} dT$$

cada una de las cuales se evalúa usando (IX-22). Con ello (IX-19) es finalmente:

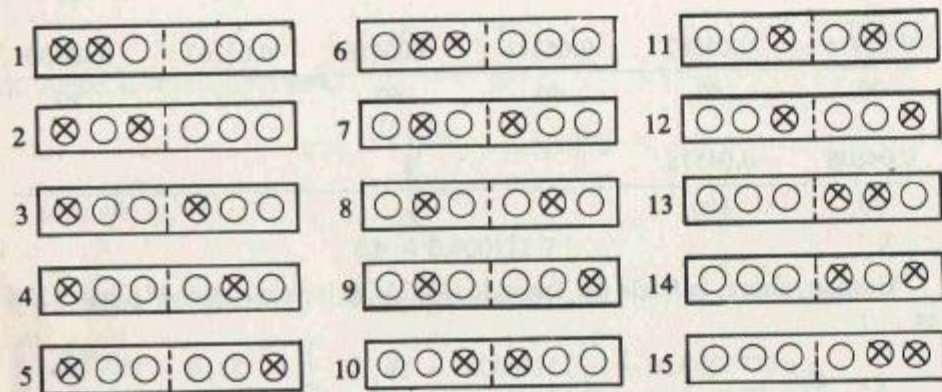
$$S_{100^\circ\text{K}}^\circ = 0.00005733 + 0.000195 + 0.0003355 + \dots$$

$$S_{100^\circ\text{K}}^\circ = 3.933 \text{ u.e.}$$

9-20. Esquematizar las posibles disposiciones indistinguibles de:

- dos bolas en seis celdas;
- cuatro bolas en seis celdas.
- ¿Cuál es la probabilidad de distribución uniforme en cada caso?

a) Indicando por un círculo vacío una celda vacía y por un círculo cruzado una celda ocupada, podemos construir las siguientes disposiciones indistinguibles:



Por tanto, el número de disposiciones indistinguibles de dos bolas en cuatro celdas es de 15. Este resultado puede también obtenerse empleando la ecuación (9-69) del texto de Castellan que establece

$$\Omega = \frac{N!}{N_s!(N - N_s)!} \quad (\text{IX-23})$$

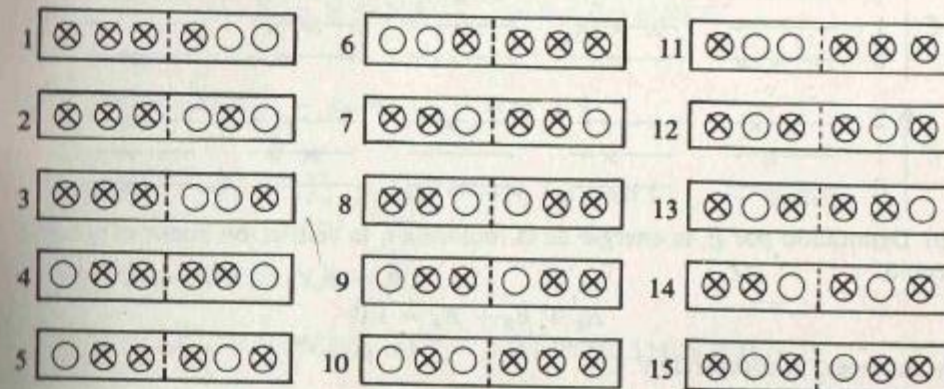
Sustituyendo $N =$ número de celdas como 6, y $N_s =$ número de bolas como 2, la ecuación (IX-23) establece que el número de disposiciones indistinguibles es:

$$\Omega = \frac{6!}{2!4!} = 15$$

b) En este caso, empleamos de nuevo la ecuación (IX-23), ahora con $N = 6$ celdas y $N_s = 4$ bolas; con ello:

$$\Omega = \frac{6!}{4!2!} = 15$$

es decir, que en este caso, el número de disposiciones indistinguibles de 4 bolas en seis celdas es también de 15; esquemáticamente estas disposiciones son:



c) Una disposición uniforme es aquella donde existen un mismo número de bolas en cada mitad de la caja; de esta manera, para el inciso (a), existen nueve disposiciones uniformes (marcadas como 3,4,5,7,8,9,10,11, y 12), por lo que la probabilidad de una ocupación uniforme será el cociente del número de disposiciones uniformes entre el número de disposiciones totales, es decir:

$$\text{probabilidad de distribución uniforme} = 9/15 = 3/5$$

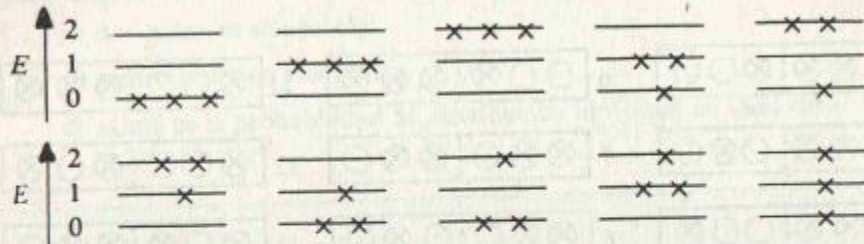
Para el inciso (b), el número de disposiciones uniformes es también de nueve, y por tanto

$$\text{probabilidad de distribución uniforme} = 9/15 = 3/5$$

9-21. Supongamos que tres moléculas indistinguibles se distribuyen en tres niveles de energía. La energía de los niveles es 0, 1, 2, unidades.

- ¿Cuántas compleciones son posibles si no existe restricción para la energía de las tres moléculas?
- ¿Cuántas compleciones son posibles si la energía total de las partículas es un valor fijo de una unidad?
- Calcular el número de compleciones si la energía total es de dos unidades y determinar el aumento de entropía que acompaña a este aumento de energía de una a dos unidades.

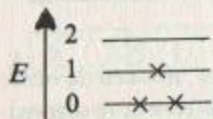
a) Indicando a cada molécula por X , el número de compleciones posibles si no existe restricción para la energía de las tres moléculas es:



b) Denotando por E_i la energía de la molécula i , la restricción puede expresarse como:

$$E_1 + E_2 + E_3 = 1.0$$

y entonces, la compleción

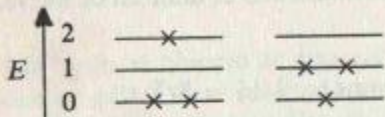


es la única posible.

c) En este caso la restricción es

$$E_1 + E_2 + E_3 = 2.0$$

y entonces:



son las 2 únicas compleciones posibles. El aumento de entropía que acompaña el aumento de energía total de una unidad (inciso a) a dos unidades (inciso b) es, utilizando la ecuación (9-63) del texto de Castellan igual a:

$$\Delta S = K \ln 2 - K \ln 1$$

$$\Delta S = K \ln 2$$

9-22. El orto-hidrógeno puro puede existir en cualquiera de los nueve estados cuánticos en el cero absoluto. Calcular la entropía de la mezcla de las nueve "clases" de orto-hidrógeno si cada clase tiene una fracción molar de 1/9.

La entropía de mezcla está dada por la generalización de la expresión (9-75) del texto de Castellan, es decir:

$$\Delta S_{mez} = -N_0 k \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (\text{un mol})$$

y, en este caso $x_1 = x_2 = x_3 = \dots = x_9 = 1/9$

$$\Delta S_{mez} = -N_0 k \sum_{i=1}^9 x_i \ln x_i = -N_0 k (x_1 \ln x_1 + \dots + x_9 \ln x_9)$$

de donde, (usando que $N_0 k = R$)

$$\Delta S_{mez} = -9N_0 k (x_1 \ln x_1) = -9(1.987)(0.111 \ln 0.111)$$

$$\Delta S_m = 4.365 \text{ u.e./mol}$$

9-23. La entropía de una mezcla binaria con respecto a sus componentes puros está dada por la ecuación (9-74). Como $x_a + x_b = 1$, determinar la entropía en términos sólo de x_a ó x_b y demostrar que la entropía es un máximo cuando $x_a = x_b = 1/2$. Calcular los valores de S_{mezcla} para $x_a = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1$. Representar estos valores de S_{mezcla} como función de x_a .

La ecuación (9-74) del texto de Castellan es

$$S_{mez} = -Nk(x_a \ln x_a + x_b \ln x_b)$$

y como $x_b = 1 - x_a$, entonces esta expresión puede reescribirse como:

$$S_{mez} = -Nk(x_a \ln x_a + (1 - x_a) \ln(1 - x_a))$$

$$S_{mez} = -Nk(x_a \ln x_a + \ln(1 - x_a) - x_a \ln(1 - x_a))$$

$$S_{mez} = -Nk(x_a \ln \frac{x_a}{1 - x_a} + \ln(1 - x_a)) \quad (\text{IX-24})$$

expresión que proporciona S_{mez} como una función sólo de x_a .

Para obtener el máximo de (IX-24), calculamos su derivada y la igualamos a cero, es decir:

$$\frac{\partial S_{mez}}{\partial x_a} = -Nk \left[\ln \frac{x_a}{1-x_a} + x_a \left[\frac{(1-x_a)}{x_a} \left(\frac{1}{1-x_a} + \frac{x_a}{(1-x_a)^2} \right) - \frac{-1}{1-x_a} \right] \right] = 0$$

de donde

$$\ln \frac{x_a}{1-x_a} + 1 + \frac{x_a}{1-x_a} - \frac{1}{1-x_a} = 0$$

es decir

$$\ln \frac{x_a}{1-x_a} = 0 \quad ; \quad x_a = 1 - x_a \quad ; \quad x_a = \frac{1}{2} = x_b$$

que es lo que queríamos demostrar.

Por último, utilizando (IX-24), y considerando un mol total, podemos calcular S_{mez} para los distintos valores de x_a como:

$$x_a = 0.0 \quad S_{mez} = -N_a k (0 \ln 0 + \ln 1) = 0.0 \text{ u.e./mol}$$

$$x_a = 0.2 \quad S_{mez} = -Nk (0.2 \ln \frac{2}{8} + \ln .8) = -R (0.2 \ln 0.25 + \ln .8) = 0.994 \text{ u.e./mol}$$

$$x_a = 0.4 \quad S_{mez} = -R (0.4 \ln \frac{4}{6} + \ln .6) = 1.337 \text{ u.e./mol}$$

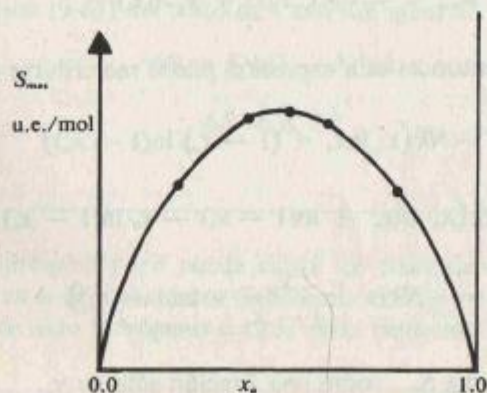
$$x_a = 0.5 \quad S_{mez} = 1.377 \text{ u.e./mol}$$

$$x_a = 0.6 \quad S_{mez} = 1.337 \text{ u.e./mol}$$

$$x_a = 0.8 \quad S_{mez} = 0.994 \text{ u.e./mol}$$

$$x_a = 1.0 \quad S_{mez} = 0.0 \text{ u.e./mol}$$

En la figura puede observarse que el S_{mez} va aumentando conforme x_a aumenta hasta llegar a un máximo en $x_a = 1/2$ y, a partir de este valor disminuye hasta cero para $x_a = 1.0$



Espontaneidad y equilibrio

10-1. Usando la ecuación de Van der Waals y la ecuación termodinámica de estado, calcular $(\partial E / \partial V)_T$ para un gas de Van der Waals.

La ecuación termodinámica de estado es la ecuación (10-31) del texto de Castellan que indica:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (\text{X-1})$$

Usando la ecuación de Van der Waals

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

la ecuación (X-1) se transforma a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \quad ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{TR}{V-b} - p$$

Sustituyendo en esta ecuación la p según Van der Waals alcanzamos finalmente

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$$

10-2. Por las propiedades puramente matemáticas de la diferencial exacta

$$dE = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

Para obtener el máximo de (IX-24), calculamos su derivada y la igualamos a cero, es decir:

$$\frac{\partial S_{mez}}{\partial x_a} = -Nk \left[\ln \frac{x_a}{1-x_a} + x_a \left[\frac{(1-x_a)}{x_a} \left(\frac{1}{1-x_a} + \frac{x_a}{(1-x_a)^2} \right) - \frac{-1}{1-x_a} \right] \right] = 0$$

de donde

$$\ln \frac{x_a}{1-x_a} + 1 + \frac{x_a}{1-x_a} - \frac{1}{1-x_a} = 0$$

es decir

$$\ln \frac{x_a}{1-x_a} = 0 \quad ; \quad x_a = 1 - x_a \quad ; \quad x_a = \frac{1}{2} = x_b$$

que es lo que queríamos demostrar.

Por último, utilizando (IX-24), y considerando un mol total, podemos calcular S_{mez} para los distintos valores de x_a como:

$$x_a = 0.0 \quad S_{mez} = -N_a k (0 \ln 0 + \ln 1) = 0.0 \text{ u.e./mol}$$

$$x_a = 0.2 \quad S_{mez} = -Nk (0.2 \ln \frac{2}{8} + \ln .8) = -R (0.2 \ln 0.25 + \ln .8) = 0.994 \text{ u.e./mol}$$

$$x_a = 0.4 \quad S_{mez} = -R (0.4 \ln \frac{4}{6} + \ln .6) = 1.337 \text{ u.e./mol}$$

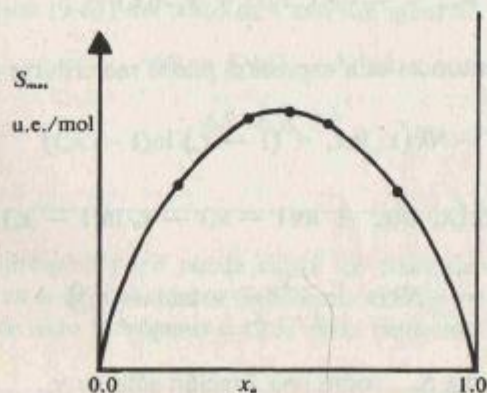
$$x_a = 0.5 \quad S_{mez} = 1.377 \text{ u.e./mol}$$

$$x_a = 0.6 \quad S_{mez} = 1.337 \text{ u.e./mol}$$

$$x_a = 0.8 \quad S_{mez} = 0.994 \text{ u.e./mol}$$

$$x_a = 1.0 \quad S_{mez} = 0.0 \text{ u.e./mol}$$

En la figura puede observarse que el S_{mez} va aumentando conforme x_a aumenta hasta llegar a un máximo en $x_a = 1/2$ y, a partir de este valor disminuye hasta cero para $x_a = 1.0$



Espontaneidad y equilibrio

10-1. Usando la ecuación de Van der Waals y la ecuación termodinámica de estado, calcular $(\partial E / \partial V)_T$ para un gas de Van der Waals.

La ecuación termodinámica de estado es la ecuación (10-31) del texto de Castellan que indica:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (\text{X-1})$$

Usando la ecuación de Van der Waals

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

la ecuación (X-1) se transforma a

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \quad ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{TR}{V-b} - p$$

Sustituyendo en esta ecuación la p según Van der Waals alcanzamos finalmente

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{RT}{V-b} - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{a}{V^2}$$

10-2. Por las propiedades puramente matemáticas de la diferencial exacta

$$dE = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T dV$$

demostrar que si $(\partial E/\partial V)_T$ es función sólo del volumen, entonces C_v solo es función de la temperatura.

Como tenemos una diferencial exacta podemos aplicar la regla de las derivadas cruzadas (ecuación (9-17) del texto) y con ello:

$$dE = C_v dT + g(V) dV$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial g(V)}{\partial T}\right)_V$$

pero como $g(V)$ es sólo función del volumen entonces:

$$\left(\frac{\partial g(V)}{\partial T}\right)_V = 0$$

es decir, el C_v sólo depende de la temperatura T :

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = 0 \Rightarrow C_v = C_v(T)$$

10-3. Mediante integración de la diferencial total dE para un gas de Van der Waals, demostrar que si C_v es una constante, $E' = E + C_v T - a/V$, donde E' es una constante de integración (es necesaria la respuesta del problema 10-1).

La diferencial total de E es:

$$dE = C_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T dV$$

pero, usando el resultado obtenido en el problema 10-1, tenemos:

$$dE = C_v dT + \frac{a}{V^2} dV$$

Integrando se obtiene:

$$\int dE = \int C_v dT + \int \frac{a}{V^2} dV \quad ; \quad E = C_v T - \frac{a}{V} + E'$$

donde E' es la constante de integración.

10-4. Calcular ΔE para la expansión isotérmica de un mol de gas de Van der Waals desde 20 lt/mol hasta 80 lt/mol; si " a " = 1.39 lt² atm.mol⁻² (nitrógeno) y si " a " = 31.5 lt² atm.mol⁻² (heptano).

La variación de la energía E con el volumen a temperatura constante está dada por el resultado del problema 10-1:

$$dE = \frac{a}{V^2} dV$$

que, integrando entre V_1 y V_2 proporciona la expresión para ΔE :

$$\int_{V_1}^{V_2} dE = \Delta E = a \int_{V_1}^{V_2} d\bar{V} = a \left[\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_2} \right] \quad ; \quad \Delta E = a \left[\frac{1}{20} - \frac{1}{80} \right]$$

Para el nitrógeno, sustituyendo el valor de " a " tenemos:

$$\Delta E = 1.39 \frac{\text{lt}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2} \left[\frac{1}{20} - \frac{1}{80} \right] \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \quad \Delta E = 0.05212 \frac{\text{lt atm}}{\text{mol}}$$

y para el heptano

$$\Delta E = 31.5 \frac{\text{lt}^2 \text{atm}}{\text{mol}^2} \left[\frac{1}{20} - \frac{1}{80} \right] \frac{\text{mol}}{\text{lt}} \quad \Delta E = 1.1812 \frac{\text{lt atm}}{\text{mol}}$$

10-5. Integrando la ecuación (10-39), deducir una expresión para la función trabajo de

- un gas ideal
- el gas de Van der Waals (¡no olvidar la constante de integración!)

a) La expresión (10-39) del texto es:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p \quad (X-2)$$

Como el gas es ideal $p = RT/\bar{V}$, entonces (X-2) se modifica a:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = \frac{-RT}{\bar{V}}$$

Integrando esta expresión tenemos

$$dA = \frac{-RT}{\bar{V}} dV$$

$$\int_{A_0}^A dA = A - A_0 = -RT \int_{\bar{V}_0 = RT/p_0}^{\bar{V}} \frac{dV}{V} = -RT(\ln \bar{V} - \ln RT) = -RT \ln \bar{V} + RT \ln RT$$

$$A = A_0 + RT \ln RT - RT \ln \bar{V}; \quad A = f(T) - RT \ln \bar{V}$$

b) Utilizando la expresión para p del gas de Van der Waals en (X-2) tenemos:

$$dA = \frac{-RT}{\bar{V} - b} dV + \frac{a}{\bar{V}^2} dV$$

que, integrando

$$A - A_0 = \int_{\bar{V}_0 = RT/p_0}^{\bar{V}} \frac{-RT}{\bar{V} - b} dV + \int_{\bar{V}_0 = RT/p_0}^{\bar{V}} \frac{a}{\bar{V}^2} dV$$

$$A - A_0 = -RT \ln(\bar{V} - b) + RT \ln(RT - b) - \frac{a}{\bar{V}} + \frac{a}{RT}$$

$$A = f(T) - RT \ln(\bar{V} - b) - a/\bar{V}$$

10-6. a) Hallar el valor de $(\partial S/\partial V)_T$ para el gas de Van der Waals.

b) Deducir una expresión para la variación de entropía en la expansión isotérmica de un mol de gas de Van der Waals desde V_1 hasta V_2 .

c) Comparar el resultado de (b) con la expresión para un gas ideal. Para el mismo aumento del volumen ¿será el aumento de entropía mayor para el gas de Van der Waals que para el gas ideal.

a) Utilizando la ecuación termodinámica de estado (10-27) del texto

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (\text{X-3})$$

podemos despejar $(\partial S/\partial V)_T$ y obtenemos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{p}{T} \quad (\text{X-4})$$

pero para el gas de Van der Waals $(\partial E/\partial V)_T = a/\bar{V}^2$ (problema 10-1), y entonces, usando p de Van der Waals:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{\bar{V}^2} + \frac{p}{T}; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{R}{\bar{V} - b}$$

b) Integrando el resultado obtenido en el inciso (a) tenemos:

$$dS = \frac{R}{\bar{V} - b} dV$$

$$\Delta S = R \int_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2} \frac{d\bar{V}}{\bar{V} - b} = R [\ln(\bar{V} - b)]_{\bar{V}_1}^{\bar{V}_2}$$

$$\Delta S_w = R \ln \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_1 - b} \quad (\text{X-5})$$

que proporciona la variación de entropía para una expansión isotérmica de un gas de Van der Waals.

c) Utilizando la ecuación (10-31) del texto de Castellan:

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

para un gas ideal, tenemos que

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{RT}{\bar{V}} \right] = \frac{R}{\bar{V}}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{R}{\bar{V}}\right) - p = \frac{TR}{\bar{V}} - \frac{TR}{\bar{V}} = 0$$

Con ello, la ecuación (X-4) se transforma para el caso de un gas ideal en:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{p}{T}$$

Integrando esta expresión:

$$dS = \frac{p}{T} dV \quad p = \frac{RT}{\bar{V}}$$

$$\Delta S = R \int \frac{dV}{\bar{V}} \quad \Delta S_i = R \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \quad (\text{X-6})$$

que proporciona el cambio de entropía para una expansión isotérmica de un gas

Restando (X-6) a (X-5) tenemos:

$$\Delta S_w - \Delta S_i = R \left[\ln \frac{\bar{V}_2 - b}{\bar{V}_2 - b} - \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \right] \quad (\text{X-7})$$

Ahora, como la constante $b > 0$, se tiene:

$$\bar{V}_2 - b = \bar{V}'_2 \quad \bar{V}'_2 < \bar{V}_2 \quad \bar{V}'_2 > \bar{V}'_1$$

$$\bar{V}_1 - b = \bar{V}'_1 \quad \bar{V}'_1 < \bar{V}_1 \quad \bar{V}_2 > \bar{V}_1$$

de donde

$$\frac{\bar{V}'_2}{\bar{V}'_1} > \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1} \Rightarrow \ln \frac{\bar{V}'_2}{\bar{V}'_1} > \ln \frac{\bar{V}_2}{\bar{V}_1}$$

y entonces vemos que (X-7) tiene la característica

$$\Delta S_w - \Delta S_i > 0$$

$$\Delta S_w > \Delta S_i$$

es decir, el aumento de entropía para un gas de Van der Waals es mayor que para un gas ideal.

10-7. Tomando en la ecuación (10-23) el recíproco de ambos miembros, obtenemos $(\partial S/\partial p)_v = -(\partial V/\partial T)_s$. Con esta ecuación y la relación cíclica entre V, T y S demostrar que $(\partial S/\partial p)_v = \beta C_v/\alpha T$.

La relación cíclica entre V, T y S es siguiendo la ecuación (9-22) del texto:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = -1$$

de donde

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s = 1 / \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (\text{X-8})$$

Usando ahora la relación de Maxwell (10-25) y la expresión (9-23) vemos que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{\alpha}{\beta} \quad (\text{X-9})$$

Por otra parte, la expresión (9-44) del texto indica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{C_v}{T}$$

de donde

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_v = \frac{T}{C_v} \quad (\text{X-10})$$

Usando (X-10) y (X-9) en (X-8) obtenemos:

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_s = \frac{1}{\left(\frac{\alpha}{\beta} \right) \left(\frac{T}{C_v} \right)} = \frac{\beta C_v}{\alpha T}$$

y, entonces la ecuación del enunciado (recíproco de (10-23)) es:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = \frac{\beta C_v}{\alpha T}$$

como queríamos demostrar.

10-8. a) Expresar la ecuación termodinámica de estado para una sustancia que cumple con la ley de Joule.

b) Integrando la ecuación diferencial obtenida en (a), demostrar que, a volumen constante, la presión es proporcional a la temperatura absoluta de tal sustancia.

a) Si la sustancia sigue la ley de Joule, entonces:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0$$

y la ecuación termodinámica de estado (10-27) se transforma a:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = 0 = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad ; \quad p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad (\text{X-11})$$

Usando la relación de Maxwell (10-25) del texto

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

la expresión (X-11) toma la forma:

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (\text{X-12})$$

b) La ecuación (X-12) puede escribirse como:

$$\frac{dp}{p} = \frac{dT}{T} \quad V = \text{cte.}$$

c) integrando obtenemos

$$\int_1^p \frac{dp}{p} = \int_{V/R}^T \frac{dT}{T} ; \ln p = \ln T - \ln \frac{V}{R} ; p = T / (\bar{V}/R)$$

es decir:

$$p = Tf(\bar{V})$$

10-9. En una primera aproximación, el factor de compresibilidad del gas de Van der Waals está dado por

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \left[b - \frac{a}{RT} \right] \left(\frac{p}{RT} \right)$$

Calcular la fugacidad del gas de Van der Waals.

La fugacidad está dada por la ecuación (10-5f) del texto como:

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{(z-1)}{p} dp$$

de donde, usando la expresión del enunciado:

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{pb/RT - ap/R^2T^2}{p} dp$$

De esta expresión obtenemos:

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{b}{RT} dp - \int_0^p \frac{a}{R^2T^2} dp$$

$$\ln f = \ln p + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \left(\frac{p}{RT} \right)$$

10-10. Por la definición de fugacidad y la ecuación de Gibbs-Helmholtz, demostrar que la entalpía molar \bar{H} para un gas real está relacionada con la entalpía molar de un gas ideal \bar{H}° mediante

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ - RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p$$

La ecuación de Gibbs-Helmholtz (ecuación (10-54) del texto) indica:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = - \frac{H}{T^2} \quad (\text{X-13})$$

Para un gas real, usando la expresión (10-48) tenemos:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln f$$

$$n\mu = n\mu^\circ + nRT \ln f \quad n\mu = G$$

$$G = G^\circ + nRT \ln f$$

$$\frac{G}{T} = \frac{G^\circ}{T} + nR \ln f \quad (\text{X-14})$$

Derivando (X-14) respecto a T obtenemos:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = - \frac{G^\circ}{T^2} + nR \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p$$

pero por (X-13)

$$\bar{H} = G^\circ - RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T} \right)_p \quad (\text{X-15})$$

que proporciona la entalpía molar para un gas real.
Para un gas ideal

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln p$$

$$\frac{G}{T} = \frac{G^\circ}{T} + nR \ln p$$

cuya derivada respecto a T es:

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{G^\circ}{T^2} + nR\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p$$

pero $(\partial \ln p / \partial T)_p = 0$, y entonces usando (X-13):

$$-\frac{H^\circ}{T^2} = -\frac{G^\circ}{T^2} \quad ; \quad \bar{H}^\circ = \bar{G}^\circ \quad (\text{X-16})$$

Finalmente, sustituyendo (X-16) en (X-15) encontramos la relación deseada entre la entalpía molar de un gas real y la entalpía molar de un gas ideal:

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ - RT^2 \left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p$$

10-11. Combinando los resultados de los problemas 10-9 y 10-10, demostrar que la entalpía de un gas de Van der Waals es:

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ + \left(b - \frac{2a}{RT}\right)_p$$

Del problema 10-9 tenemos que:

$$\ln f = \ln p + \left(b - \frac{a}{RT}\right) \left(\frac{p}{RT}\right)$$

cuya derivada respecto a la temperatura T es:

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial T}\right)_p = \frac{-bp}{RT^2} + \frac{2ap}{R^2T^3}$$

Sustituyendo esta expresión en el resultado del problema 10-10 alcanzamos:

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ - RT^2 \left[\frac{-bp}{RT^2} + \frac{2ap}{R^2T^3} \right]$$

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ + \left(b - \frac{2a}{RT}\right)_p$$

que es lo que deseamos demostrar.

10-12. a) Demostrar que la ecuación (10-28) se puede expresar en la forma

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2 \left[\frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right]_V = - \left[\frac{\partial(p/T)}{\partial(1/T)} \right]_V$$

b) Demostrar que la ecuación (10-30) se puede expresar en la forma

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T^2 \left[\frac{\partial(V/T)}{\partial T} \right]_p = \left[\frac{\partial(V/T)}{\partial(1/T)} \right]_p$$

a) La ecuación (10-28) del texto indica que:

$$p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T \quad (\text{X-17})$$

de donde

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (\text{X-18})$$

Si ahora hacemos la derivada de p/T a volumen constante encontramos:

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{p}{T} \right) \right]_V = \frac{-p}{T^2} + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad ; \quad T^2 \left[\frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right]_V = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

cuyo lado derecho es (X-18), entonces:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2 \left[\frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right]_V \quad (\text{X-19})$$

Por otro lado, si hacemos

$$d\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{-1}{T^2} dT \quad ; \quad dT = -T^2 d\left(\frac{1}{T}\right)$$

la ecuación (X-19) se puede escribir como:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_T = T^2 \left[\frac{\partial(p/T)}{\partial T} \right]_V = \frac{T^2}{T^2} \left[\frac{\partial(p/T)}{\partial(1/T)} \right]_V = - \left[\frac{\partial(p/T)}{\partial(1/T)} \right]_V$$

b) La ecuación (10-30) del texto es:

$$V = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

de donde

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

Siguiendo un procedimiento análogo al del inciso (a) encontramos:

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)\right]_p &= \frac{-V}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)\right]_p &= V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

y por otro lado:

$$\begin{aligned} dT &= -T^2 d(1/T) \\ \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= \frac{-T^2}{-T^2} \left[\frac{\partial(V/T)}{\partial(1/T)}\right]_p = \left[\frac{\partial(V/T)}{\partial(1/T)}\right]_p \end{aligned}$$

10-13. Demostrar para el gas real: $Cp\mu_{JT} = (RT^2/p)(\partial Z/\partial T)_p$ donde μ_{JT} es el coeficiente de Joule Thomson, $Z = p\bar{V}/RT$ es el factor de compresibilidad del gas (comparar el resultado con la ecuación (7-50)).

Utilizando las expresiones (7-49) y (7-33) para el coeficiente de Joule Thomson y el Cp respectivamente:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \quad Cp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

el producto $Cp\mu_{JT}$ es

$$Cp\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (X-20)$$

Usando ahora la regla cíclica:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial H}\right)_T = -1$$

la ecuación (X-20) es:

$$\mu_{JT} Cp = - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (X-21)$$

Por otra parte la variación del factor de compresibilidad Z respecto a la temperatura a presión constante es:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \frac{-p\bar{V}}{RT^2} + \frac{p}{RT} \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p$$

Multiplicando por $-RT^2/p$:

$$\frac{-RT^2}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \bar{V} - T \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_p$$

que es igual a la ecuación termodinámica de estado (10-29) con (10-26). Con ello (X-21) se transforma a:

$$\mu_{JT} Cp = \left(\frac{-\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{RT^2}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$$

10-14. Usando el valor de Z dado en el problema 10-9 para el gas de Van der Waals, calcular el valor de μ_{JT} . Demostrar que en la temperatura de inversión $T_{inv} = 2a/Rb$, μ_{JT} cambia de signo.

Del problema 10-9 Z tiene la forma:

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \left[b - \frac{a}{RT}\right] \frac{RT}{p} \quad (X-22)$$

y por otra parte del problema 10-13 sabemos que

$$\mu_{JT} = \frac{RT^2}{Cp} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p \quad (X-23)$$

Usando (X-22) en (X-23) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \frac{-bp}{RT^2} + \frac{2ap}{R^2T^3}$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \frac{RT^2}{p} \left[\frac{-bp}{RT^2} + \frac{2ap}{R^2T^2} \right]$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{2a}{RT} - b \right]$$

Usando (X-24) para la temperatura de inversión, el coeficiente μ_{JT} toma el valor:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{2a}{R(2a/Rb)} - b \right]$$

$$\mu_{JT} = 0$$

10-15. Dado $dE = C_v dT + [(\alpha T - \beta p)/\beta] dV$, demostrar que $dE = [C_v + (TV\alpha^2/\beta - pV\alpha)] dT + V(p\beta - T\alpha) dp$. (Sugerencia: desarrollar dV en términos de dT y dp .)

Considerando $V = V(T, p)$, la diferencial dV es:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (X-25)$$

Usando, ahora, las definiciones de α y β en (X-25) tenemos:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$dV = \alpha V dT - \beta V dp \quad (X-26)$$

Sustituyendo (X-26) en la expresión para dE del enunciado se alcanza:

$$dE = C_v dT + [(\alpha T - \beta p)/\beta](\alpha V dT - \beta V dp)$$

y finalmente,

$$dE = [C_v + (TV\alpha^2/\beta) - PV\alpha] dT + V(p\beta - T\alpha) dp$$

10-16. Basado en el resultado del problema 10-15 y en los datos para el tetracloruro de carbono a 20°C: $\alpha = 12.4 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}$; $\beta = 103 \times 10^{-6} \text{ atm}^{-1}$.

densidad = 1.5942 g/cm³ y $M = 153.8$; demostrar que para valores aproximados a 1 atm de presión $(\partial E/\partial p)_T \approx -VT\alpha$. Calcular la variación en la energía molar por atm a 20°C en cal/atm.

Empleando el resultado del problema 10-15, vemos que a $T = \text{cte}$, dE queda como:

$$dE = V(p\beta - T\alpha) dp$$

es decir:

$$\left(\frac{dE}{dp} \right)_T = V(p\beta - T\alpha) \quad (X-27)$$

Si $P = 1 \text{ atm}$ para el tetracloruro de carbono se tiene que:

$$p\beta = 1 \text{ atm}(103 \times 10^{-6}) \text{ atm}^{-1} = 103 \times 10^{-6}$$

$$\alpha T = 12.4 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1}(293.15 \text{ grad}) = 0.3635$$

es decir

$$\alpha T \gg p\beta \Rightarrow p\beta - T\alpha \approx -T\alpha$$

y entonces la ecuación (X-27) se transforma a:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T \approx -VT\alpha$$

Tomando la ecuación (X-28), y sustituyendo los valores para el tetracloruro de carbono:

$$\frac{\partial E}{\partial p} = -V\alpha T = \frac{-m}{\rho} \alpha T = \frac{-153.8 \text{ g}}{1.5942 \text{ g/cm}^3} (12.4 \times 10^{-4} \text{ grad}^{-1})(293.15 \text{ grad})$$

$$\frac{\partial E}{\partial p} = -35.069 \text{ cm}^3 \times \frac{0.024218 \text{ cal/atm}}{1 \text{ cm}^3} = -0.8493 \frac{\text{cal}}{\text{atm}}$$

10-17. Usando los valores aproximados del factor de compresibilidad dado en el problema 10-9, demostrar que para un gas de Van der Waals:

- a) $C_p - C_v = R + 2ap/RT^2$
 b) $(\partial E/\partial p)_T = -a/RT$
 c) $(\partial E/\partial T)_p = C_v + ap/RT^2$

a) Para el gas de Van der Waals

$$Z = \frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \left[b - \frac{a}{RT} \right] \left(\frac{p}{RT} \right) \quad (\text{X-29})$$

Por otra parte, la ecuación (7-39) del texto de Castellan indica que:

$$C_p - C_v = \left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{X-30})$$

Como

$$dE = C_v dT + [(\alpha T - \beta p)/\beta] dV$$

a $T = \text{cte}$, $dT = 0$ y entonces

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T = \frac{\alpha T}{\beta} - p$$

de donde

$$\left[p + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] = \frac{\alpha}{\beta} T \quad (\text{X-31})$$

Usando la definición de α y la expresión (X-29)

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

$$\bar{V} = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT} \quad ; \quad \left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2}$$

$$\alpha = \frac{R}{pV} + \frac{a}{RVT^2} \quad (\text{X-32})$$

Además, usando la definición de β y la ecuación (X-29)

$$\beta = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

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

$$\beta = \frac{RT}{p^2 V} \quad (\text{X-33})$$

Sustituyendo (X-32) y (X-33) en (X-31) se alcanza:

$$\frac{\alpha}{\beta} T = \frac{(R^2 T^2 + ap)/pRT^2 V}{RT/p^2 V} = p + \frac{ap^2}{R^2 T^2} \quad (\text{X-34})$$

Finalmente, utilizando (X-34) y $(\partial V/\partial T)_p$ obtenido más arriba, en (X-30) obtenemos la expresión para $C_p - C_v$

$$C_p - C_v = \left(p + \frac{ap^2}{R^2 T^2} \right) \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \right)$$

$$C_p - C_v = R + \frac{2ap}{RT^2} + \frac{a^2 p^2}{R^3 T^4}$$

que a primera aproximación es:

$$C_p - C_v = R + \frac{2ap}{RT^2}$$

b) Del problema 10-15

$$dE = [C_v + TV\alpha^2/\beta - pV\alpha] dT + V(p\beta - T\alpha) dp$$

que, a $T = \text{cte}$ se modifica a:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = V(p\beta - T\alpha) \quad (\text{X-35})$$

Para el gas de Van der Waals, usando α y β obtenidas en el inciso (a):

$$\alpha = \frac{R}{pV} + \frac{a}{RVT^2} \quad \beta = \frac{RT}{p^2 V}$$

Sustituyendo estas expresiones en (X-35) encontramos:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = V \left(\frac{pRT}{Vp^2} - \frac{RT}{pV} - \frac{aT}{RT^2 V} \right) \quad ; \quad \left(\frac{\partial E}{\partial p} \right)_T = \frac{-a}{RT}$$

c) Utilizando la expresión para dE obtenida en el problema 10-15

$$dE = [Cv + TV\alpha^2/\beta - pV\alpha] dT + V(p\beta - T\alpha) dp$$

a $P = \text{cte}$ se tiene que:

$$dE = \left[Cv + \frac{TV\alpha^2}{\beta} - pV\alpha \right] dT \quad (\text{X-36})$$

Usando los valores de α y β obtenidos más arriba tenemos:

$$\frac{\alpha^2}{\beta} = \frac{R}{TV} + \frac{2ap}{RT^2V} + \frac{a^2p^2}{R^2T^3V} \quad ; \quad \frac{TV\alpha^2}{\beta} = R + \frac{2ap}{RT^2} + \frac{a^2p^2}{R^2T^3}$$

$$-pV\alpha = -R - ap/RT^2$$

Sustituyendo en (X-36)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = Cv + R + \frac{2ap}{RT^2} + \frac{a^2p^2}{R^2T^3} - R - \frac{ap}{RT^2}$$

que a primera aproximación es:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p = Cv + \frac{ap}{RT^2}$$

10-18. Sabiendo que $dS = (Cp/T)dT - V\alpha dp$, demostrar que:

a) $(\partial S/\partial p)_v = \beta Cv/T\alpha$

b) $(\partial S/\partial V)_p = Cp/TV\alpha$

c) $-(1/V)(\partial V/\partial p)_s = \beta/\gamma$ donde $\gamma = Cp/Cv$

a) Considerando $T = T(V,p)$, la diferencial total dT es:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp \quad (\text{X-37})$$

que a $V = \text{cte}$ se modifica a:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp \quad (\text{X-38})$$

Sustituyendo (X-38) en la expresión para dS del enunciado tenemos:

$$dS = \frac{Cp}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp - V\alpha dp$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = \frac{Cp}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v - V\alpha$$

Usando ahora (9-23), encontramos:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v = \beta/\alpha$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = \frac{Cp\beta}{\alpha T} - V\alpha \quad (\text{X-39})$$

Con (10-36) la variación de la entropía respecto a la p a volumen constante puede expresarse también como:

$$Cp\beta = Cv\beta + TV\alpha^2$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = \frac{Cv\beta + TV\alpha^2}{\alpha T} - V\alpha \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_v = \frac{Cv\beta}{T\alpha} \quad (\text{X-40})$$

b) Utilizando la expresión para dS del enunciado a $P = \text{cte}$ encontramos:

$$dS = \frac{Cp}{T} dT \quad (\text{X-41})$$

Por otra parte, la expresión (X-37) a $P = \text{cte}$ es:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV$$

que sustituida en (X-41) nos conduce a:

$$dS = \frac{Cp}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV \quad (\text{X-42})$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \frac{Cp}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

Para hallar $(\partial T/\partial V)_p$, podemos hacer uso de la relación de Maxwell (10-26)

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

y por (10-29)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - \frac{V}{T}$$

pero por (10-33)

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T &= V(1 - \alpha T) \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= \frac{V}{T}(1 - \alpha T) - \frac{V}{T} = -V\alpha \end{aligned}$$

y entonces, sustituyendo esta última expresión en (X-42) alcanzamos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{Cp}{TV\alpha}$$

c) A $S = \text{cte}$, la expresión en el enunciado se transforma a:

$$dS = 0 = \frac{Cp}{T} dT - V\alpha dp \quad ; \quad \frac{Cp}{T} dT = V\alpha dp$$

Sustituyendo en esta expresión la diferencial total dT :

$$\frac{Cp}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + \frac{Cp}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_p dp = V\alpha dp$$

Dividiendo entre dp

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \left(V\alpha - \frac{Cp}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_p\right) / \frac{Cp}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \quad (\text{X-43})$$

pero

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

de donde (X-43) se modifica a:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{V\alpha - Cp\beta/T\alpha}{Cp/TV\alpha} = \frac{V^2T\alpha^2}{Cp} - \beta V \quad (\text{X-44})$$

Por (10-36) $TV\alpha^2 = \beta Cp - \beta Cv$ y entonces (X-44) es:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{V(\beta Cp - \beta Cv)}{Cp} - \beta V = -V\beta \frac{Cv}{Cp} \quad (\text{X-45})$$

pero como $Cv/Cp = 1/\gamma$ (X-45) es finalmente:

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \beta/\gamma$$

10-19. Usando las ecuaciones diferenciales fundamentales y las definiciones de funciones, determinar la forma funcional de \bar{S} , \bar{V} , \bar{H} , \bar{E} para:

a) un gas ideal, dado que $\mu = \mu^\circ(T) = RT \ln p$.

b) un gas de Van der Waals, dado que $\mu = \mu^\circ(T) + RT \ln p + (b - a/RT)P$.

Las ecuaciones diferenciales fundamentales son:

$$dE = TdS - pdV \quad (\text{X-46})$$

$$dH = TdS + Vdp \quad (\text{X-47})$$

$$dA = -pdV - SdT \quad (\text{X-48})$$

$$dG = Vdp - SdT \quad (\text{X-49})$$

Por otra parte:

$$E = E(S, V) \quad dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV \quad (\text{X-50})$$

$$H = H(S, P) \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad (\text{X-51})$$

$$A = A(V, T) \quad dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT \quad (\text{X-52})$$

$$G = G(P, T) \quad dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT \quad (\text{X-53})$$

Comparando (X-46) a (X-49) con (X-50) a (X-53) tenemos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V = T & \quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -p & \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T & \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_s = V \\ \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p & \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S & \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V & \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \end{aligned} \quad (\text{X-54})$$

a) Para el gas ideal, usando (X-54) y la expresión para μ encontramos:

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p ; \quad \bar{S} = -\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_p ; \quad \bar{G} = \mu ; \quad \bar{G} = \bar{G}^\circ(T) + RT \ln p$$

de donde:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial \bar{G}^\circ(T)}{\partial T} + R \ln p$$

$$\bar{S} = \bar{S}^\circ(T) - R \ln p$$

Para \bar{V} , usando (X-54):

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T ; \quad \bar{V} = \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} ; \quad \bar{V} = \frac{RT}{p}$$

Para \bar{H} , usando la definición de \bar{G} y (X-54) tenemos:

$$\bar{G} = \bar{H} - T\bar{S} ; \quad \bar{H} = \bar{G} + T\bar{S}$$

$$\bar{H} = \bar{G}^\circ(T) + RT \ln p + T(\bar{S}^\circ(T) - R \ln p)$$

$$\bar{H} = \bar{G}^\circ(T) + T\bar{S}^\circ(T) = \bar{H}^\circ(T)$$

Finalmente para \bar{E} :

$$\bar{E} = \bar{H} - P\bar{V}$$

$$\bar{E} = \bar{H}^\circ(T) - p(RT/p) = \bar{H}^\circ(T) - RT$$

$$\bar{E} = \bar{E}^\circ(T)$$

b) Para el gas de Van der Waals, usando (X-54) y la expresión para μ del enunciado:

$$\bar{G} = \bar{G}^\circ(T) + RT \ln p + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p$$

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial \bar{G}^\circ(T)}{\partial T} + R \ln p + \frac{ap}{RT^2}$$

de donde:

$$\bar{S} = \bar{S}^\circ(T) - R \ln p - \frac{ap}{RT^2}$$

Para \bar{V} , siguiendo el mismo procedimiento que en gas ideal:

$$\left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p} + \left(b - \frac{a}{RT}\right) ; \quad \left(\frac{\partial \bar{G}}{\partial p}\right)_T = \bar{V} = \frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}$$

Para \bar{H} :

$$\begin{aligned} \bar{H} = \bar{G} + T\bar{S} &= \bar{G}^\circ(T) + RT \ln p + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p \\ &+ T\left(\bar{S}^\circ(T) - R \ln p - \frac{ap}{RT^2}\right) \end{aligned}$$

$$\bar{H} = \bar{H}^\circ(T) + \left(b - \frac{2a}{RT}\right)p$$

Por último para \bar{E} tenemos:

$$\bar{E} = \bar{H} - P\bar{V}$$

$$\bar{E} = \bar{H}^\circ(T) + \left(b - \frac{2a}{RT}\right)p - p\left(\frac{RT}{p} + b - \frac{a}{RT}\right)$$

$$\bar{E} = \bar{E}^\circ(T) - \frac{ap}{RT}$$

10-20. Demostrar que si $Z = 1 + B(T)p$ entonces $f = p e^{Z-1}$ y esto implica que a presiones bajas moderadas $f \approx p Z$ y que $p = (fp_{ideal})^{1/2}$. La última relación dice que la presión es la media geométrica de la presión ideal y la fugacidad.

Usando la expresión (10-51) con Z dada en el enunciado:

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{(Z-1)}{p} dp$$

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{B(T)p}{p} dp = \ln p + B(T) \int_0^p dp$$

de donde:

$$\ln f = \ln p + B(T)p = \ln p + Z - 1$$

$$f = pe^{Z-1} \quad (\text{X-55})$$

La exponencial e^{Z-1} puede desarrollarse como:

$$e^{Z-1} = 1 + (Z-1) + \frac{(Z-1)^2}{2!} + \frac{(Z-1)^3}{3!} + \dots \quad (\text{X-56})$$

A presiones bajas moderadas $Z-1$ es negativo (para gases bajo la temperatura de Boyle) y entonces despreciando en (X-56) a partir del término cuadrático:

$$e^{Z-1} \cong 1 + Z - 1 \quad ; \quad e^{Z-1} \cong Z$$

y entonces (X-55) es:

$$f \cong pZ$$

Por definición

$$p_{real} = Zp_{ideal}$$

pero a presiones bajas y moderadas

$$Z = f/p$$

de donde

$$p_{real} = \frac{f}{p_{real}} p_{ideal} \quad ; \quad p_{real}^2 = fp_{ideal}$$

que es la media geométrica de la presión ideal y la fugacidad.

XI

Sistemas de composición variable; equilibrio químico

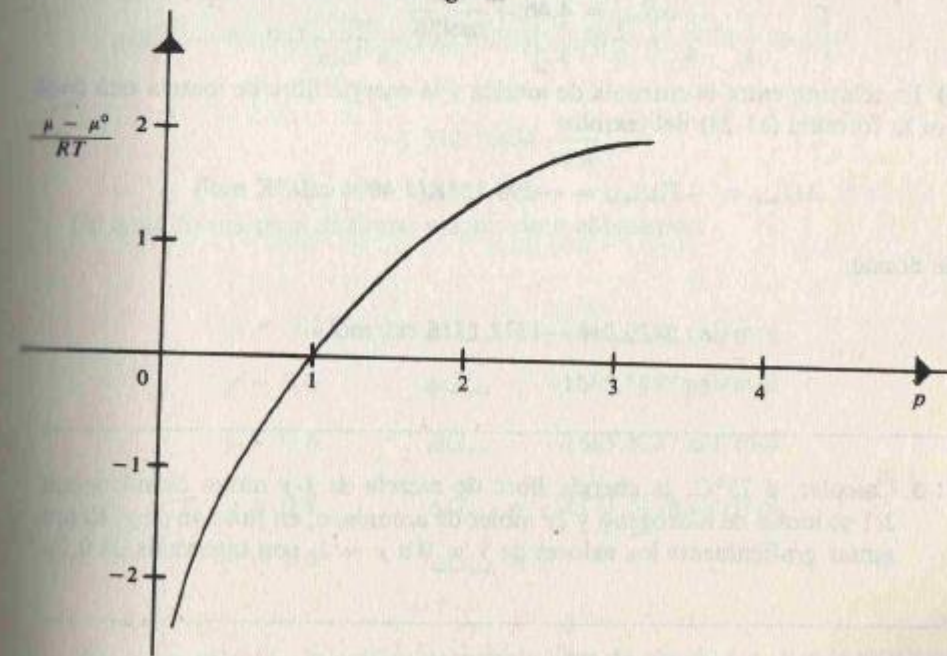
En todos los problemas se supone que los gases son ideales.

11-1. Representar gráficamente el valor de $(\mu - \mu^0)/RT$ en función de la presión, para un gas ideal.

De la ecuación (11-11) del texto de Castellan para un gas ideal puro:

$$\frac{\mu - \mu^0}{RT} = \ln p$$

Según esta ecuación, a una temperatura específica, la presión determina la energía libre de un gas ideal; mientras más grande sea la presión más grande es $(\mu - \mu^0)/RT$ como puede verse en la figura:



Usando la expresión (10-51) con Z dada en el enunciado:

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{(Z-1)}{p} dp$$

$$\ln f = \ln p + \int_0^p \frac{B(T)p}{p} dp = \ln p + B(T) \int_0^p dp$$

de donde:

$$\ln f = \ln p + B(T)p = \ln p + Z - 1$$

$$f = pe^{Z-1} \quad (\text{X-55})$$

La exponencial e^{Z-1} puede desarrollarse como:

$$e^{Z-1} = 1 + (Z-1) + \frac{(Z-1)^2}{2!} + \frac{(Z-1)^3}{3!} + \dots \quad (\text{X-56})$$

A presiones bajas moderadas $Z-1$ es negativo (para gases bajo la temperatura de Boyle) y entonces despreciando en (X-56) a partir del término cuadrático:

$$e^{Z-1} \cong 1 + Z - 1 \quad ; \quad e^{Z-1} \cong Z$$

y entonces (X-55) es:

$$f \cong pZ$$

Por definición

$$p_{\text{real}} = Zp_{\text{ideal}}$$

pero a presiones bajas y moderadas

$$Z = f/p$$

de donde

$$p_{\text{real}} = \frac{f}{p_{\text{real}}} p_{\text{ideal}} \quad ; \quad p_{\text{real}}^2 = fp_{\text{ideal}}$$

que es la media geométrica de la presión ideal y la fugacidad.

XI

Sistemas de composición variable; equilibrio químico

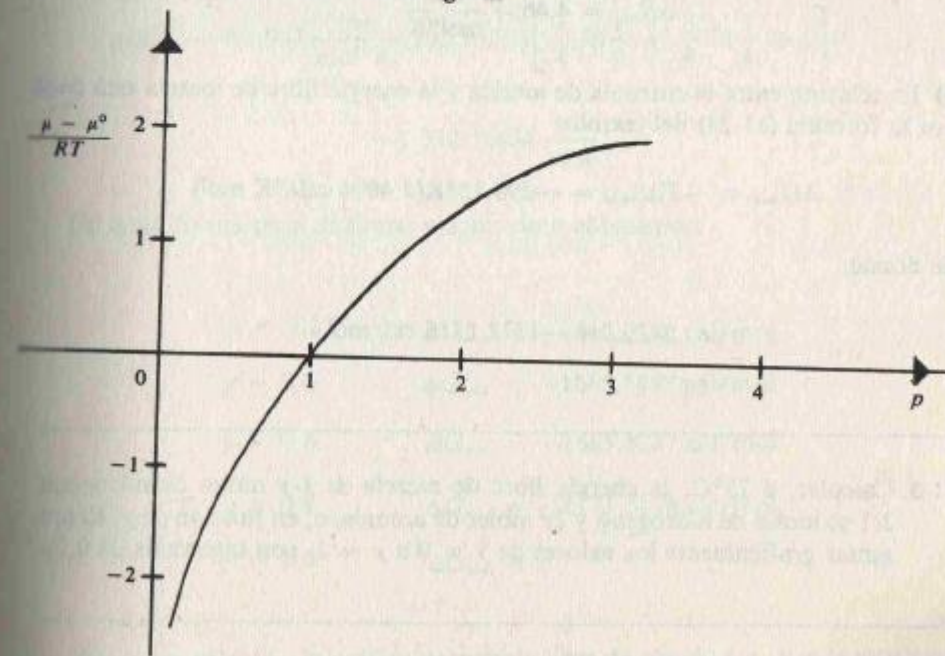
En todos los problemas se supone que los gases son ideales.

11-1. Representar gráficamente el valor de $(\mu - \mu^0)/RT$ en función de la presión, para un gas ideal.

De la ecuación (11-11) del texto de Castellan para un gas ideal puro:

$$\frac{\mu - \mu^0}{RT} = \ln p$$

Según esta ecuación, a una temperatura específica, la presión determina la energía libre de un gas ideal; mientras más grande sea la presión más grande es $(\mu - \mu^0)/RT$ como puede verse en la figura:



- 11-2. a) Calcular la entropía de mezcla de 3 moles de hidrógeno con un mol de nitrógeno.
b) Calcular la energía libre de mezcla a 25°C.

a) La entropía de mezcla es, según la ecuación (11-19) del texto:

$$\Delta S_{mez} = -NR \sum_i x_i \ln x_i \quad (XI-1)$$

Como el número total de moles es cuatro, las fracciones mol del hidrógeno y del nitrógeno son:

$$x_{H_2} = \frac{3}{4} = 0.75 \quad x_{N_2} = 0.25$$

Sustituyendo en (XI-1), la entropía de mezcla será:

$$\Delta S_{mez} = -4(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}})(0.75 \ln 0.75 + 0.25 \ln 0.25)$$

$$\Delta S_{mez} = 4.4694 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}}$$

b) La relación entre la entropía de mezcla y la energía libre de mezcla está dada por la fórmula (11-23) del texto:

$$\Delta G_{mez} = -T\Delta S_{mez} = -298.15^\circ\text{K}(4.4694 \text{ cal}/^\circ\text{K mol})$$

de donde:

$$\Delta G_{mez} = -1332.5516 \text{ cal/mol}$$

- 11-3. Calcular, a 25°C, la energía libre de mezcla de 1-y moles de nitrógeno, 3(1-y) moles de hidrógeno y 2y moles de amoníaco, en función de y. Representar gráficamente los valores de y = 0 a y = 1, con intervalos de 0.2.

La energía libre de mezcla es según la expresión (11-16) del texto

$$\Delta G_{mez} = NRT \sum x_i \ln x_i \quad (XI-2)$$

donde N, el número total de moles, es para este caso:

$$N = (1 - y) + 3(1 - y) + 2y = 1 - y + 3 - 3y + 2y = 4 - 2y$$

de donde las fracciones mol de cada especie son:

$$x_{N_2} = \frac{1 - y}{4 - 2y} \quad x_{H_2} = \frac{3(1 - y)}{4 - 2y} \quad x_{NH_3} = \frac{2y}{4 - 2y}$$

Sustituyendo en (XI-2), la energía libre de mezcla es:

$$\Delta G_{mez} = NRT \left(\frac{1 - y}{4 - 2y} \ln \frac{1 - y}{4 - 2y} + \frac{3(1 - y)}{4 - 2y} \ln \frac{3(1 - y)}{4 - 2y} + \frac{2y}{4 - 2y} \ln \frac{2y}{4 - 2y} \right) \quad (XI-3)$$

Cuando y = 0.0, la expresión (XI-3) toma el valor:

$$\Delta G_{mez} = 4(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}})(298.15^\circ\text{K}) \left[\frac{1}{4} \ln \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \ln \frac{3}{4} + 0 \right] = -1332.56434 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

De igual forma para distintos valores de y obtenemos:

$$y = 0.2 \quad \Delta G_{mez} = -1810.0142 \text{ cal/mol}$$

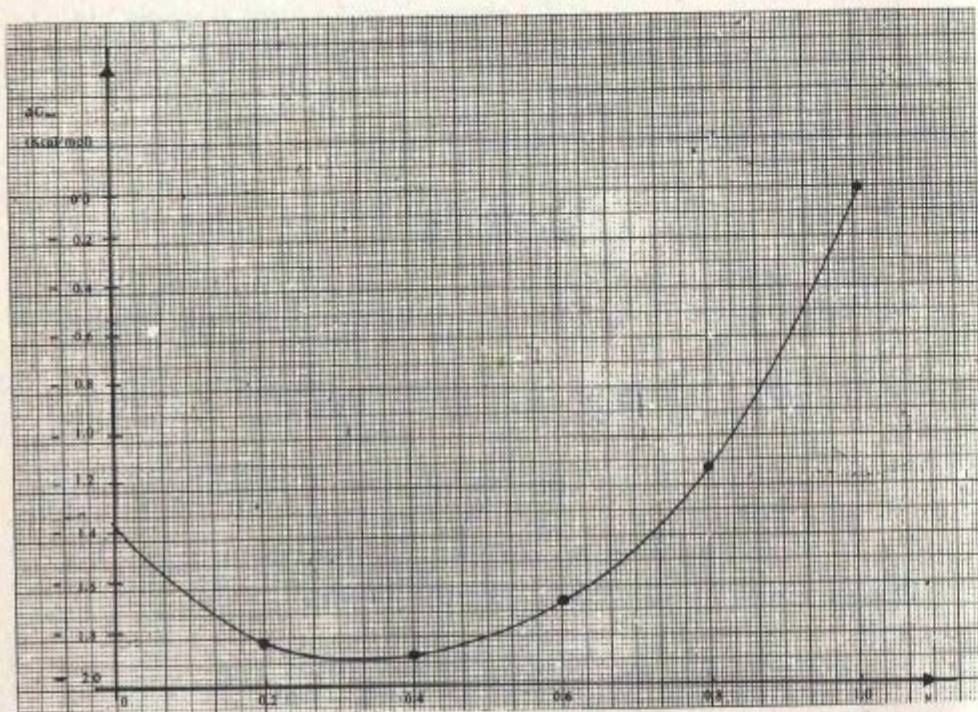
$$y = 0.4 \quad \Delta G_{mez} = -1865.5888 \text{ cal/mol}$$

$$y = 0.6 \quad \Delta G_{mez} = -1665.8247 \text{ cal/mol}$$

$$y = 0.8 \quad \Delta G_{mez} = -1171.5198 \text{ cal/mol}$$

$$y = 1.0 \quad \Delta G_{mez} = 0$$

Con estos cálculos, la gráfica de energía libre de mezcla v.s. y es la siguiente:



- 11-4. Considérense dos gases puros, A y B , cada uno a 25°C y 1 atm de presión. Calcular la energía libre con relación a los gases sin mezclar de:
- una mezcla de 10 moles de A y 10 moles de B .
 - una mezcla de 10 moles de A y 20 moles de B .
 - Calcular el cambio de energía libre si se añaden 10 moles de B a una mezcla de 10 moles de A con 10 de B .

a) En este caso $N = 20$ moles, y $x_A = 0.5 = x_B$. Usando (XI-2) la energía libre de mezcla será:

$$\Delta G_{mez} = 20(1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}})(298.15^\circ\text{K})[0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5]$$

$$\Delta G_{mez} = -8212.7411 \text{ cal/mol}$$

b) De igual manera, para este caso:

$$\Delta G_{mez} = 30(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}})(298.15^\circ\text{K})\left[\frac{1}{3} \ln \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \ln \frac{2}{3}\right]$$

$$\Delta G_{mez} = -11312.5844 \text{ cal/mol}$$

c) Para este caso

$$\begin{aligned} \Delta G_{mez} &= -11312.5844 \text{ cal/mol} - (-8212.7411 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}) = \\ &= -3099.8433 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \end{aligned}$$

puesto que la energía libre de mezclado de 10 moles de A y 20 de B menos la energía libre de mezclado de 10 moles de A con 10 de B equivale al cambio de energía libre que se produce si se añaden 10 moles de B a la mezcla de 10 de A y 10 de B .

11-5. La energía libre estándar convencional del amoniaco a 25°C es -3976 cal/mol. Calcular el valor de energía libre molar a $1/2$, 2 , 10 y 100 atm.

La energía libre molar puede calcularse utilizando la ecuación (11-12) del texto:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p_i \quad (\text{XI-4})$$

A $p = 0.5$ atm, sustituyendo valores en (XI-4) tenemos:

$$\mu = -3976 \text{ cal/mol} + (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}})(298.15^\circ\text{K}) \ln 0.5$$

$$\mu = -4386.6370 \text{ cal/mol}$$

Para las demás presiones, usando (XI-4) encontramos:

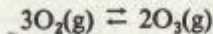
$$p = 2 \text{ atm}$$

$$\mu = -3565.3629 \text{ cal/mol}$$

$$p = 10 \text{ atm} \quad \mu = -2611.8932 \text{ cal/mol}$$

$$p = 100 \text{ atm} \quad \mu = -1247.7864 \text{ cal/mol}$$

11-6. Para el ozono a 25°C , $\Delta G^\circ = 39.06 \text{ kcal/mol}$. Calcular la constante de equilibrio K_p para la reacción:



a 25°C . Suponiendo que el avance en el equilibrio, ξ_e , es mucho menor que la unidad, demostrar que $\xi_e = (3/2)\sqrt{pK_p}$ (Supóngase que el número original de moles de O_2 es tres y que el de O_3 es cero).

La relación entre la constante de equilibrio y el cambio de energía libre ΔG° queda establecido por la expresión (11-42) del texto:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (\text{XI-5})$$

de donde:

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G^\circ}{RT}$$

Sustituyendo valores:

$$K_p = e^{-\frac{39060 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K} (298.15^\circ\text{K})}} \quad ; \quad K_p = 2.3220 \times 10^{-29}$$

Para la reacción $3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{O}_3(\text{g})$, el número de moles en equilibrio es:

$$n_{\text{O}_2} = 3 - \xi_e \quad n_{\text{O}_3} = 2\xi_e$$

De aquí que el número total de moles será:

$$n = 3 - \xi_e + 2\xi_e = 3 + \xi_e$$

y las fracciones mol son:

$$x_{\text{O}_2} = \frac{3 - \xi_e}{3 + \xi_e} \quad x_{\text{O}_3} = \frac{2\xi_e}{3 + \xi_e}$$

Sustituyendo en la constante de equilibrio K_p obtenemos

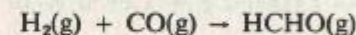
$$K_p = \frac{p_{\text{O}_3}^2}{p_{\text{O}_2}^3} = \frac{p^{\frac{2}{3}} \left(\frac{2\xi_e}{3 + \xi_e} \right)^2}{p^{\frac{3}{3}} \left(\frac{3 - \xi_e}{3 + \xi_e} \right)^3} = \frac{4\xi_e^2 (3 + \xi_e)^2}{p_r (3 + \xi_e)^2 (3 - \xi_e)^3} = \frac{4\xi_e^2 (3 + \xi_e)}{p_r (3 - \xi_e)^3} \quad (\text{XI-6})$$

Si en el equilibrio $\xi_e \ll 1$, entonces $3 + \xi_e \approx 3$ y $3 - \xi_e \approx 3$, con lo que (XI-6) se modifica a:

$$K_p = \frac{12 \xi_e^2}{27p} = \frac{4 \xi_e^2}{9p} \quad ; \quad \xi_e = \frac{9 p K_p}{4} \quad ; \quad \xi_e = \frac{3}{2} \sqrt{p K_p}$$

11-7. Se mezclan cantidades equimolares de H_2 y CO . Empleando los datos de la tabla 11-1, calcular la fracción molar en equilibrio del formaldehído, $\text{HCHO}(\text{g})$ a 25°C , en función de la presión total; valorar esta fracción molar para una presión total de 1 atm y para 10 atm.

La reacción es:



Usando la tabla 11-1 del texto el ΔG° es:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_p - \Delta G^\circ_r = -26.3 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} - (0 - 32.8079 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}})$$

$$\Delta G^\circ = 6.5079 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

Usando ahora la ecuación (XI-5), la constante de equilibrio a 25°C será:

$$K = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-6507.9 \text{ cal/mol} / 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} (298.15^\circ\text{K})} ;$$

$$K = 1.6950 \times 10^{-5}$$

Si ξ es el avance de la reacción en el equilibrio, el número de moles de cada especie en el equilibrio será:

$$n_{\text{H}_2} = 1 - \xi = n_{\text{CO}}$$

$$n_{\text{HCHO}} = \xi$$

de donde el número total de moles, y las fracciones mol puede escribirse en función de ξ como:

$$n_T = 2(1 - \xi) + \xi = 2 - \xi \quad x_{H_2} = \frac{1 - \xi}{2 - \xi} = x_{CO} \quad x_{HCHO} = \frac{\xi}{2 - \xi} \quad (XI-7)$$

Por otra parte la constante de equilibrio K_p para esta reacción puede escribirse como:

$$K_p = \frac{p_{HCHO}}{p_{CO} p_{H_2}} = \frac{p \left(\frac{\xi}{2 - \xi} \right)}{p \left(\frac{1 - \xi}{2 - \xi} \right) p \left(\frac{1 - \xi}{2 - \xi} \right)} = \frac{(2 - \xi)^2 \xi}{(1 - \xi)^2 (2 - \xi) p}$$

$$K_p = (2 - \xi) \xi / (1 - \xi)^2 p = (2\xi - \xi^2) / (1 - 2\xi + \xi^2) p$$

de donde:

$$\xi^2(pK_p + 1) - \xi(2pK_p + 2) + pK_p = 0 \quad (XI-8)$$

A $p = 1$ atm, la expresión (XI-8) es:

$$1.000016 \xi^2 - 2.000032 \xi + 1.6950 \times 10^{-5} = 0$$

cuya solución es:

$$\xi = 8.475 \times 10^{-6}$$

Sustituyendo en la expresión para la fracción mol del formaldehído (XI-7) tenemos:

$$x_{HCHO} = \frac{8.475 \times 10^{-6}}{2 - 8.475 \times 10^{-6}} \quad x_{HCHO} = 4.2375 \times 10^{-6}$$

Por otra parte si $p = 10$ atm, usando (XI-8):

$$\xi^2 - 2\xi + 1.6950 \times 10^{-4} = 0$$

cuya solución es:

$$\xi = 8.475 \times 10^{-5}$$

y entonces la fracción mol del formaldehído en el equilibrio a una presión total de 10 atm es, empleando (XI-7):

$$x_{HCHO} = 4.2375 \times 10^{-5}$$

11-8. Considérese el equilibrio: $2NO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2NOCl(g)$. A $25^\circ C$, para $NOCl(g)$, $\Delta G_f^\circ = 15.86$ kcal/mol (para el valor de $NO(g)$ ver la tabla 11-1). Si NO y Cl_2 se mezclan en la relación molar 2:1, demostrar que en el equilibrio, $x_{NO} = (2/pK_p)^{1/3}$ y $x_{NOCl} = 1 - (3/2)(2/pK_p)^{1/3}$ (Supóngase que $x_{NOCl} \approx 1$). Obsérvese cómo depende de la presión cada una de las cantidades. Valorar x_{NO} a 1 atm y a 10 atm.

Usando los datos de la tabla 11-1 para la reacción indicada en el enunciado, ΔG° toma el valor:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_p^\circ - \Delta G_r^\circ = 2 \left(15.86 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right) - \left(20.719 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right)$$

$$\Delta G^\circ = -9.718 \text{ Kcal/mol}$$

Usando (XI-5), la constante K_p es:

$$K_p = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{9718 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} / (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ K})(298.15^\circ K)}$$

$$K_p = 1.3306 \times 10^7$$

Esta constante K_p puede expresarse también como:

$$K_p = \frac{p_{NOCl}^2}{p_{NO}^2 p_{Cl_2}} = \frac{p^2 x_{NOCl}^2}{(p^2 x_{NO}^2) p x_{Cl_2}} = \frac{x_{NOCl}^2}{p x_{NO}^2 x_{Cl_2}} \quad (XI-9)$$

pero como la relación molar entre NO y Cl_2 es 2:1, $2x_{Cl_2} = x_{NO}$, y entonces (XI-9) es:

$$K_p = \frac{2x_{NOCl}^2}{p x_{NO}^3} \quad (XI-10)$$

Suponiendo que $x_{NOCl} \approx 1$, (XI-10) se reduce a:

$$x_{NO} = (2/pK_p)^{1/3} \quad (XI-11)$$

Para calcular x_{NOCl} podemos hacer uso de:

$$x_{Cl_2} + x_{NO} + x_{NOCl} = 1$$

de donde, usando (XI-11) y $x_{NO} = 2x_{Cl_2}$:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{2}{pK_p} \right)^{1/3} + \left(\frac{2}{pK_p} \right)^{1/3} + x_{NOCl} = 1 \quad x_{NOCl} = 1 - \frac{3}{2} \left(\frac{2}{pK_p} \right)^{1/3}$$

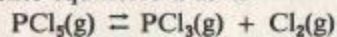
A una presión de 1 atm (XI-11) toma el valor:

$$x_{NO} = \left[\frac{2}{1(1.3306 \times 10^7)} \right]^{1/3} \quad x_{NO} = 0.0053$$

Y a 10 atm de presión:

$$x_{NO} = \left[\frac{2}{1.3306 \times 10^8} \right]^{1/3} \quad x_{NO} = 0.00246$$

11-9. Considérese el siguiente equilibrio a 25°C



- A partir de los datos de las tablas 7-1 y 11-1, calcular ΔG° y ΔG° , a 25°C.
- Calcular el valor de K_p a 600°K.
- Calcular, a 600°K, el grado de disociación α a 1 atm y a 5 atm de presión total.

a) Usando la tabla 11-1:

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_p - \Delta G^\circ_r = -68.2 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} - (-77.59 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}})$$

$$\Delta G^\circ = 9.17 \text{ Kcal/mol}$$

Usando la tabla 7-1:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_p - \Delta H^\circ_r = -73.22 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} - (-95.35 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}})$$

$$\Delta H^\circ = 22.13 \text{ Kcal/mol}$$

b) Utilizando (XI-5), la constante de equilibrio a 25° es para este caso:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_p)_o$$

$$\ln(K_p)_o = \frac{-9170 \text{ cal/mol}}{1.987 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}} (298.15^\circ\text{K})} = -15.47$$

$$(K_p)_o = 1.895 \times 10^{-7}$$

Para calcular la constante de equilibrio a otra temperatura podemos hacer uso de la ecuación (11-57) del texto que indica:

$$\ln K_p = \ln(K_p)_o + \int_T^T \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

Sustituyendo valores, la constante de equilibrio a 600°K es:

$$\ln K_p = -15.47 + \int_{298.15}^{600.15} \frac{\Delta H^\circ}{R} \frac{dT}{T^2} = -15.47 + 11137.393 \text{ } ^\circ\text{K} \times \left[-\frac{1}{600.15^\circ\text{K}} + \frac{1}{298.15^\circ\text{K}} \right]$$

$$\ln K_p = 3.3273 \quad K_p(600^\circ\text{K}) = 27.8630$$

c) Si n es el número de moles iniciales de PCl_5 , el número de moles que reaccionan y el número de moles en el equilibrio para cada especie es:

	PCl_5	$=$	PCl_3	$+$	Cl_2	}
iniciales	n		0		0	
reaccionan	$n\alpha$		$n\alpha$		$n\alpha$	
equilibrio	$n - n\alpha$		$n\alpha$		$n\alpha$	

Con ello, el número total de moles es:

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

Podemos ahora escribir la constante K_p en términos de α como:

$$K_p = \frac{p_{PCl_3} p_{Cl_2}}{p_{PCl_5}} = \frac{p \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right) p \left(\frac{\alpha}{1+\alpha} \right)}{p \left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right)} = \frac{\alpha^2 (1+\alpha) p}{(1+\alpha)^2 (1-\alpha)}$$

$$K_p = \frac{\alpha^2 p}{(1+\alpha)(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 p}{1-\alpha^2}$$

$$\alpha^2 = \frac{K_p}{K_p + p} \quad (XI-12)$$

A $p = 1$ atm, usando (XI-12) el grado de disociación es:

$$\alpha = \left(\frac{27.8630}{27.863 + 1} \right)^{1/2} \quad \alpha = 0.9825$$

A $p = 5$ atm:

$$\alpha = \left(\frac{27.8630}{27.863 + 5} \right)^{1/2} \quad \alpha = 0.9208$$

11-10 Considérese la reacción $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$.

- a) Si hay un mol de H_2 , un mol de I_2 y cero de HI presentes antes de iniciarse la reacción, expresar la energía libre de la mezcla reaccionante en función del avance ξ .
- b) ¿Qué forma tendrá la expresión para G , si el yodo estuviese presente como sólido?.

a) Considerando las moles iniciales y la reacción, el número de moles que reaccionan y las que están presentes en el equilibrio en función del avance ξ son:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	\rightarrow	$HI(g)$
iniciales	1		1		0
reaccionan	ξ		ξ		2ξ
equilibrio	$1-\xi$		$1-\xi$		2ξ

de donde el número total de moles es:

$$n_T = 1 - \xi + 1 - \xi + 2\xi = 2$$

y las fracciones mol en el equilibrio son:

$$x_{H_2} = \frac{1-\xi}{2} = x_{I_2} \quad x_{HI} = \xi$$

La energía libre de la mezcla reaccionante puede calcularse utilizando la ecuación (11-34) del texto que indica:

$$G = G_{pura} + \Delta G_{mez} \quad (XI-13)$$

El ΔG_{mez} es, utilizando (XI-2):

$$\begin{aligned} \Delta G_{mez} &= NRT \sum_i x_i \ln x_i = 2RT \left[\frac{1}{2} (1-\xi) \ln \frac{1}{2} (1-\xi) + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{2} (1-\xi) \ln \frac{1}{2} (1-\xi) + \xi \ln \xi \right] \\ \Delta G_{mez} &= 2RT \left[1-\xi \ln \frac{1}{2} (1-\xi) + \xi \ln \xi \right] \quad (XI-14) \end{aligned}$$

Por otra parte, G_{pura} es:

$$G_{pura} = \sum_i n_i \mu_i^0(T, P) = (1-\xi) \mu_{H_2}^0(T, P) + (1-\xi) \mu_{I_2}^0(T, P) + 2\xi \mu_{HI}^0(T, P) \quad (XI-15)$$

Usando ahora (11-14a) para cada especie en la fórmula (XI-15) encontramos:

$$\begin{aligned} G_{pura} &= (1-\xi) (\mu_{H_2} - RT \ln \frac{1-\xi}{2}) + (1-\xi) (\mu_{I_2} - RT \ln \frac{1-\xi}{2}) + \\ &\quad 2\xi (\mu_{HI} - RT \ln \xi) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_{pura} &= \mu_{H_2} + \mu_{I_2} - \xi (\mu_{H_2} + \mu_{I_2} - 2\mu_{HI}) + \xi \left[RT \ln \frac{(1-\xi)^2}{\xi^2} \right] \\ &\quad - 2RT \ln \frac{1-\xi}{2} \quad (XI-16) \end{aligned}$$

La expresión (XI-16) puede reducirse si consideramos que en el equilibrio $\mu_{H_2} + \mu_{I_2} - 2\mu_{HI} = 0$ y que el penúltimo término puede expresarse como:

$$\xi \left[RT \ln \frac{(1-\xi)^2}{\xi^2} \right] = -\xi RT \ln K_r$$

Aplicando ahora (11-46) vemos que para esta reacción:

$$K_x = K_p/p^{\Delta\nu} ; \Delta\nu = 2 - (1 + 1) = 0 ; K_x = K_p$$

y entonces:

$$-\xi RT \ln K_x = -\xi RT \ln K_p = \xi \Delta G^\circ$$

Con estas simplificaciones la ecuación (XI-16) queda como:

$$G_{\text{pura}} = \mu_{H_2} + \mu_{I_2} + \xi \Delta G^\circ - 2RT \ln \frac{1-\xi}{2} \quad (\text{XI-17})$$

Usando ahora (11-12); para μ_{H_2} y μ_{I_2}

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i = \mu_i + RT \ln x_i p$$

(XI-17) cambia a:

$$G_{\text{pura}} = \mu_{H_2}^\circ + RT \ln \frac{1-\xi}{2} p + \mu_{I_2}^\circ + RT \ln \frac{1-\xi}{2} p + \xi \Delta G^\circ - 2RT \ln \frac{1-\xi}{2}$$

$$G_{\text{pura}} = \mu_{H_2}^\circ + \mu_{I_2}^\circ + 2RT \ln p + \xi \Delta G^\circ \quad (\text{XI-18})$$

Finalmente, usando (XI-18) y (XI-14) en (XI-13), la energía libre de la mezcla reaccionante es:

$$G = \mu_{H_2}^\circ + \mu_{I_2}^\circ + 2RT \ln p + \xi \Delta G^\circ + 2RT \left[(1-\xi) \ln \frac{1}{2} (1-\xi) + \xi \ln \xi \right]$$

b) Si el I_2 está presente como sólido, el balance de moles en fase gas que se hizo en el inciso (a) cambia a:

	$H_2(g)$	+	$I_2(s)$	-	$2HI(g)$
iniciales	1		0		0
reaccionan	ξ		0		2ξ
equilibrio	$1-\xi$		—		2ξ

Con ello, el número total de moles en fase gas, y las fracciones mol son:

$$n_T = 1 - \xi + 2\xi = 1 + \xi$$

$$x_{H_2} = \frac{1-\xi}{1+\xi} ; \quad x_{HI} = \frac{2\xi}{1+\xi}$$

El ΔG_{mez} es ahora:

$$\Delta G_{\text{mez}} = NRT \sum x_i \ln x_i = RT(1-\xi) \ln(1-\xi) - RT(1-\xi) \ln(1+\xi) + 2\xi RT \ln 2\xi - 2\xi RT \ln(1+\xi)$$

$$\Delta G_{\text{mez}} = RT [(1-\xi) \ln(1-\xi) + 2\xi \ln 2\xi - (1+\xi) \ln(1+\xi)] \quad (\text{XI-19})$$

G_{pura} es, en este caso:

$$G_{\text{pura}} = (1-\xi) \mu_{H_2}^\circ(T,P) + 2\xi \mu_{HI}(T,P) + \mu_{I_2}^\circ(T,P)$$

Usando (11-14a):

$$G_{\text{pura}} = (1-\xi) \left[\mu_{H_2} - RT \ln \frac{1-\xi}{1+\xi} \right] + 2\xi \left[\mu_{HI} - RT \ln \frac{2\xi}{1+\xi} \right] + \mu_{I_2}^\circ(s)$$

$$G_{\text{pura}} = \mu_{H_2}^\circ + \xi(\mu_{H_2} - \mu_{HI}) + \xi \left[RT \ln \frac{1-\xi}{1+\xi} - 2RT \ln \frac{2\xi}{1+\xi} \right] - RT \ln \frac{1-\xi}{1+\xi} + \mu_{I_2}^\circ(s) \quad (\text{XI-20})$$

Esta expresión puede simplificarse al notar que $\mu_{H_2(s)} - \mu_{HI(s)} = 0$ en el equilibrio. Además:

$$\xi \left[RT \ln \frac{1-\xi}{\left(\frac{2\xi}{1+\xi} \right)^2} \right] = -\xi RT \ln K_x$$

Empleando (11-46) para la reacción con el I_2 como sólido:

$$K_x = \frac{K_p}{p^{\Delta\nu}} ; \quad \Delta\nu = 2 - 1 = 1 ; \quad K_x = \frac{K_p}{p}$$

de donde

$$-\xi RT \ln K_x = -\xi RT \ln \frac{K_p}{p} = -\xi RT \ln K_p + \xi RT \ln p = \xi \Delta G^\circ + \xi RT \ln p$$

Por último, como:

$$\mu_{H_2} = \mu_{H_2}^{\circ} + RT \ln p_{H_2} = \mu_{H_2}^{\circ} + RT \ln \frac{1 - \xi}{1 + \xi} p$$

la fórmula (XI-20) se reduce a:

$$G_{\text{mixta}} = \mu_{H_2}^{\circ} + \mu_{I_2(s)}^{\circ} + \xi \Delta G^{\circ} + (1 + \xi) RT \ln p \quad (\text{XI-21})$$

Sustituyendo (XI-19) y (XI-21) en (XI-13), la energía libre de la mezcla reaccionante cuando el yodo está presente como sólido es:

$$G = \mu_{H_2}^{\circ} + \mu_{I_2(s)}^{\circ} + \xi \Delta G^{\circ} + (1 + \xi) RT \ln p + RT[(1 - \xi) \ln(1 - \xi) + 2\xi \ln 2\xi - (1 + \xi) \ln(1 + \xi)]$$

11-11A partir de los datos de la tabla 11-1, calcular K_p a 25°C, para la reacción $H_2(g) + S(\text{rombico}) \rightleftharpoons H_2S(g)$ ¿Cuál es la fracción molar de H_2 en la fase gaseosa del equilibrio?

Utilizando los datos de la tabla 11-1 para la reacción del enunciado:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_p^{\circ} - \Delta G_r^{\circ} = -7.892 \text{ Kcal/mol}$$

de donde la constante de equilibrio usando (XI-5) es:

$$K_p = e^{-\Delta G^{\circ}/RT} = e^{7892 \text{ cal/mol} / (1.9872 \text{ cal/}^{\circ}\text{K mol} (298.15^{\circ}\text{K}))} = 6.102 \times 10^5$$

Esta constante de equilibrio puede expresarse como:

$$K_p = 6.102 \times 10^5 = \frac{P_{H_2S}}{P_{H_2}} \quad (\text{XI-22})$$

En el equilibrio, las moles de cada especie, las moles totales, y las fracciones molares son:

$$n_{H_2} = 1 - \xi \quad n_{H_2S} = \xi \quad n_T = 1 - \xi + \xi = 1 \quad ; \quad x_{H_2} = 1 - \xi \quad x_{H_2S} = \xi$$

Usando estas expresiones en (XI-22):

$$6.102 \times 10^5 = \frac{\xi}{1 - \xi} \quad ; \quad \xi = 0.9999$$

de donde la fracción mol de H_2 es:

$$x_{H_2} = 1 - \xi = 1.638 \times 10^{-6}$$

11-12. Considérese la reacción $Ag_2O(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + 1/2O_2(g)$, para la cual $\Delta G^{\circ} = 7740 + 4.14 T \log_{10} T - 27.84 T \text{ cal}$.

- ¿A qué temperatura será la presión de equilibrio de oxígeno igual a una atm?
- Expresar $\log_{10} K_p$, ΔH° y ΔS° como función de la temperatura.

a) Para la reacción indicada en el enunciado:

$$K_p = p_{O_2}^{1/2}$$

y entonces empleando (XI-5)

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln p_{O_2}^{1/2} \quad (\text{XI-23})$$

Como en el equilibrio la presión del O_2 es 1 atm, entonces (XI-23) es:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln 1 = 0$$

Como $\Delta G^{\circ} = 0$ cuando $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$, la expresión:

$$7740 + 4.14 T \log_{10} T - 27.84 T = 0 \quad (\text{XI-24})$$

nos permite calcular la temperatura T a la cual $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$. Como no es posible despejar T de (XI-24) emplearemos un método numérico para hallar la solución de (XI-24). Emplearemos en este caso el método de punto fijo. Este método consiste, a grandes rasgos, en lo siguiente: dada una función $f(x)$ de la cual se desea obtener una raíz, se construye otra función $g(x)$ tal que $g(x) = x$ (a esta función $g(x)$ se le conoce como función de iteración). La función $g(x)$ puede construirse fácilmente a partir de $f(x)$; por ejemplo si $f(T)$ es (XI-24) podemos construir una función $g(T)$ de la forma $f(T) = T$; esta sería:

$$T = \frac{7740 + 4.14 T \log_{10} T}{27.84} = g(T) \quad (\text{XI-25})$$

Una vez construida $g(x) = x$, el método de punto fijo consiste en suponer una raíz inicial x_0 con la cual puede calcularse la siguiente aproximación a la raíz x_1 como $x_1 = g(x_0)$; con este valor x_1 puede calcularse la segunda aproximación a la raíz x_2 como $x_2 = g(x_1)$ y así sucesivamente. El proceso termina cuando para alguna aproximación a la raíz x_i se cumpla que $|f(x_i)| < \epsilon$, donde ϵ es una cantidad muy pequeña y positiva. En nuestro caso, suponiendo como aproximación inicial a la raíz de (XI-24) a $T_0 = 298$, la segunda aproximación T_1 será, usando (XI-25)

$$T_1 = g(T_0) = g(298) = \frac{7740 + 4.14(298) \log_{10}(298)}{27.84} = 387.66 \text{ }^\circ\text{K}$$

Para probar si 387.66 es una buena aproximación a la raíz de (XI-24) (con $\epsilon = 0.05$) hacemos:

$$f(387.66) = 7740 + 4.14(387.66) \log_{10}(387.66) - 27.84(387.66) = 1101.78$$

$$|f(387.66)| = 1101.78 > \epsilon$$

de donde es necesario continuar con el proceso. Con T_1 podemos calcular T_2 como:

$$T_2 = g(T_1) = \frac{7740 + 4.14(387.66) \log_{10} 387.66}{27.84} = 427.23 \text{ }^\circ\text{K};$$

$$f(T_2) = 498.86 > \epsilon$$

Continuando en la misma forma:

	i = 3	i = 4	i = 5	i = 6	i = 7	i = 8	
$T_i = g(T_{i-1})$	445.14	453.33	457.09	458.82	459.62	459.98	
$f(T_i)$	228.16	104.81	48.27	22.28	10.26	9.85	
	i = 9	i = 10	i = 11	i = 12	i = 13	i = 14	i = 15
	460.15	460.23	460.27	460.29	460.296	460.3	460.301
	2.3	1.10	0.5	0.2	0.11	0.5	0.03

Por lo tanto, cuando $T = 460.301 \text{ }^\circ\text{K}$, la presión del O_2 es 1 atm.

b) Sustituyendo la relación entre la energía libre y la temperatura del enunciado en la ecuación (XI-5) tenemos:

$$\ln(K_p)_0 = -\Delta G^\circ / RT$$

$$\log_{10}(K_p)_0 = \frac{-7740}{2.303 RT} - \frac{4.14}{2.303 R} \log_{10} T + \frac{27.84}{2.303 R}$$

$$\log_{10}(K_p)_0 = (-1691.41/T) + 6.083 - 0.904 \log_{10} T \quad (\text{XI-26})$$

Para expresar ΔH° como función de la temperatura, podemos emplear la fórmula (11-54) del texto:

$$\frac{d \log_{10} K_p}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 RT^2} \quad (\text{XI-27})$$

Derivando (XI-26) respecto a T y sustituyendo en (XI-27) obtenemos:

$$\frac{d \log_{10} K_p}{dT} = \frac{1691.41}{T^2} - \frac{0.904}{2.303 T} = \frac{\Delta H^\circ}{2.303 RT^2}$$

$$\Delta H^\circ = \frac{1691.41(2.303 RT^2)}{T^2} - \frac{0.904 RT^2}{T}$$

$$\Delta H = 7740 - 1.79T \quad (\text{XI-28})$$

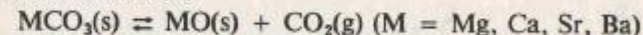
Para el ΔS° , usando (XI-28) y el ΔG° del enunciado en (11-56) obtenemos:

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ}{T} - \frac{\Delta G^\circ}{T}$$

$$\Delta S^\circ = \frac{7740}{T} - 1.79T - 7740 - 4.14 \log_{10} T + 27.84$$

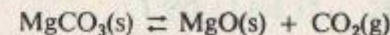
11-13

A partir de los datos de las tablas 7-1 y 11-1, hallar los valores de ΔG° y ΔH° para las reacciones:



Bajo la suposición temeraria de que ΔH° para estas reacciones no depende de la temperatura, calcular las temperaturas a las cuales la presión de equilibrio del CO_2 en los sistemas óxido-carbonato alcanza 1 atm (esta es la temperatura de descomposición del carbonato).

Si $\text{M} = \text{Mg}$, usando las tablas 7-1 y 11-1:



$$\Delta H^\circ = \Delta H_p^\circ - \Delta H_r^\circ = -94.0518 - 143.84 - (-266) = 28.108 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta G_p^\circ - \Delta G_r^\circ = -94.2594 - 136.13 - (-246) = 15.61 \text{ Kcal/mol}$$

de donde la constante de equilibrio a 25°C es:

$$\ln(K_p)_o = -\Delta G^\circ/RT = -15610 \text{ cal/mol}/1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} (298.15^\circ\text{K}) = -26.349$$

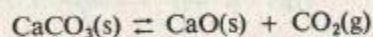
Usando ahora (11-58):

$$\ln(K_p)_T = \ln p_{\text{CO}_2} = \ln 1 = 0 = \ln(K_p)_o + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right]$$

$$-26.349 + \frac{28108 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right)^\circ\text{K}^{-1}; \quad -26.349 + 47.445 - \frac{1445.94}{T} = 0 \quad ; \quad T = 670.52^\circ\text{K}$$

Siguiendo el mismo procedimiento para los demás metales:

Si M = Ca:



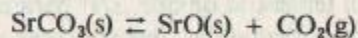
$$\Delta H^\circ = 94.05 - 151.9 - (-288.45) = 42.5 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ = -94.26 - 144.4 - (-269.78) = 31.12 \text{ Kcal/mol}$$

$$\ln(K_p)_o = -31120/1.987(298.15) = -52.53$$

$$-52.53 + 71.74 - \frac{21389}{T} = 0 \quad T = 1113.43^\circ\text{K}$$

Si M = Sr:

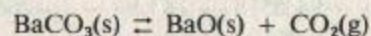


$$\Delta H^\circ = 56.05 \text{ Kcal/mol} \quad \Delta G^\circ = 43.84 \text{ Kcal/mol}$$

$$\ln(K_p)_o = -74.0$$

$$-74.0 + 94.61 - \frac{28208.35}{T} = 0 \quad T = 1368.67^\circ\text{K}$$

Si M = Ba:



$$\Delta H^\circ = 63.84 \text{ Kcal/mol} \quad \Delta G^\circ = 51.64 \text{ Kcal/mol}$$

$$\ln(K_p)_o = -87.16$$

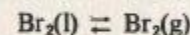
$$-87.16 + 107.76 - \frac{32128.83}{T} = 0$$

$$T = 1559.65^\circ\text{K}$$

11-14

El bromo ebulle a 58.2 °C; la presión de vapor a 9.3 °C es 100 mm. Calcular la energía libre estandar del Br₂(g) a 25 °C.

Considerando la transformación:



las constantes de equilibrio a 58.2 y 9.3°C son:

$$p_{\text{Br}_2} = 1 \text{ atm} \quad K_p = p_{\text{Br}_2} = 1 \quad \ln K_p(331.35^\circ\text{K}) = 0$$

$$p_{\text{Br}_2} = 0.1315 \text{ atm} \quad K_p = p_{\text{Br}_2} = 0.1315 \quad \ln K_p(282.45^\circ\text{K}) = -2.0287$$

Empleando (11-58), podemos calcular el ΔH° de la transformación como:

$$\ln K_p(282.45^\circ\text{K}) = \ln K_p(331.35^\circ\text{K}) + \frac{\Delta H^\circ}{1.987} \left[\frac{1}{331.35} - \frac{1}{282.45} \right]$$

$$\Delta H^\circ = 7713.49 \text{ cal/mol}$$

Suponiendo que este ΔH° permanece constante en todo el intervalo de temperatura, usando (11-58) podemos calcular la constante de equilibrio a 25°C.

$$\ln(K_p)_o = \ln K_p(282.45) - \frac{7713.49}{1.987} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{282.45} \right) = -1.30497$$

Usando ahora (XI-5), la energía libre estandar del Br₂(g) a 25°C es:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_p)_o = -1.987(298.15)(-1.30497)$$

$$\Delta G^\circ = 773.09 \text{ cal/mol}$$

11-15.

El fósforo blanco sólido tiene una energía libre estándar convencional de cero a 25°C. El punto de fusión es 44.2°C; y $\Delta H_{fus}^{\circ} = 150$ cal/mol. La presión de vapor del fósforo blanco líquido tiene los valores:

p mm	1	10	100
$T^{\circ}\text{C}$	76.6	128.0	197.3

- a) Calcular ΔH_{vap}° del fósforo líquido.
- b) Calcular la temperatura de ebullición del líquido.
- c) Calcular la presión de vapor en la temperatura de fusión.
- d) Suponiendo que el fósforo sólido, el líquido y el gaseoso se encuentran en equilibrio en la temperatura de fusión, calcular la presión de vapor del fósforo blanco sólido a 25°C.
- e) Calcular la energía libre estándar del fósforo gaseoso a 25°C.

a) Para calcular el ΔH_{vap}° podemos usar la ecuación de Clausius-Clapeyron (ecuación (11-62) del texto) que indica:

$$d \ln p = \frac{\Delta H}{RT^2} dT$$

Integrando esta expresión:

$$\ln p = \frac{-\Delta H}{RT} + B \quad (\text{XI-29})$$

donde B es una constante. La fórmula (XI-29) es la ecuación de una recta ($\ln p$ v.s. $1/T$) con pendiente $-\Delta H/R$. Construyendo la tabla:

$\ln p$	0	2.3025	4.60517
$1/T$	0.00286	0.00249	0.2126

y empleando una regresión lineal como la descrita en el problema 5-9, la pendiente (V-24) y la ordenada al origen (V-25) toman los valores:

$$\frac{-\Delta H}{R} = -6273.933 \quad B = 17.9372 \quad (\text{XI-30})$$

De aquí que el ΔH_{vap}° del fósforo líquido sea:

$$\Delta H_{vap}^{\circ} = 6273.933(1.987) = 12.466 \text{ Kcal/mol}$$

b) Empleando los valores (XI-30) en (XI-29) obtenemos:

$$\ln p = \frac{-6273.933}{T} + 17.9372 \quad (\text{XI-31})$$

La temperatura de ebullición normal del líquido puede calcularse con esta expresión sustituyendo $p = 760$ mm:

$$\ln 760 = \frac{-6273.933}{T_{eb}} + 17.9372$$

$$T_{eb} = 555^{\circ}\text{K}$$

c) Para conocer la presión de vapor a la temperatura de fusión 317.35°K empleamos (XI-31):

$$\ln p = \frac{-6273.933}{317.35} + 17.9372$$

$$p = 0.16 \text{ mm}$$

d) Suponiendo que la ecuación (XI-31) es válida a 25°C tenemos:

$$\ln p = \frac{-6273.933}{298.15} + 17.9372$$

$$p = 0.0448 \text{ mm}$$

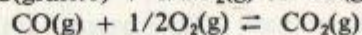
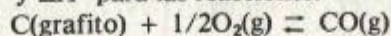
e) Con la presión de vapor a 25°C y la ecuación (XI-5), la energía libre estándar del fósforo gaseoso es:

$$(K_p)_{25} = p_{P(g)} = \frac{.0448 \text{ mm}}{760 \text{ mm/atm}} = 5.893 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

$$\Delta G^{\circ} = -1.987 \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{K mol}} (298.15^{\circ}\text{K}) \ln(5.893 \times 10^{-5}) = 5.769 \text{ Kcal/mol}$$

11-16.

Los valores de ΔG° y ΔH° para las reacciones:



pueden obtenerse de las tablas 7-1 y 11-1.

- Suponiendo que los valores del ΔH° no varían con la temperatura, calcular la composición (% en mol) de los gases en equilibrio con el grafito a 600°K y 1000°K si la presión total es 1 atm. Cualitativamente, ¿cómo cambiará la composición si se incrementa la presión?
- Empleando los datos de capacidad calorífica de la tabla 7-2, calcular la composición a 600°K y 1000°K (1 atm) y comparar con los resultados de (a).
- Empleando las constantes de equilibrio de (b), calcular la composición a 1000°K y 10 atm de presión.

a) Denominando a la reacción: $\text{C(grafito)} + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$ la reacción número 1, y a la reacción $\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2$ la reacción número 2, podemos, empleando las tablas 7-1 y 11-1, calcular los cambios ΔH° y ΔG° para cada reacción:

$$\Delta H_1^\circ = -26.4157 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_1^\circ = -32.8079 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_2^\circ = -94.0518 - (-26.4157) = -67.6361 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta G_2^\circ = -94.2598 - (-32.8079) = -61.4519 \text{ Kcal/mol} \quad (\text{XI-32})$$

Utilizando (XI-5) podemos calcular la constante de equilibrio a 25°C para cada reacción:

$$(K_{p_0})_1 = e^{-\Delta G_1^\circ/RT} = e^{32807.9/1.987(298.15)} = 1.1241 \times 10^{24}$$

$$(K_{p_0})_2 = e^{61451.9/1.987(298.15)} = 1.1199 \times 10^{45}$$

Empleando la ecuación (11-57), las constantes de equilibrio para ambas reacciones a 600°K son:

$$\ln K_{p_1}(600^\circ\text{K}) = \ln(K_{p_0})_1 = \frac{-26415.7}{1.987} \left(-\frac{1}{600} + \frac{1}{298.15} \right) = 32.947$$

$$K_{p_1}(600^\circ\text{K}) = 2.0356 \times 10^{14}$$

$$\ln K_{p_2}(600^\circ\text{K}) = \ln(K_{p_0})_2 - \frac{67636.1}{1.987} - \left(\frac{1}{600} + \frac{1}{298.15} \right) = 46.2933$$

$$K_{p_2}(600^\circ\text{K}) = 1.2733 \times 10^{20}$$

Por otra parte las constantes de equilibrio pueden también escribirse como:

$$K_{p_1} = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{p_T x_{\text{CO}}}{p_T^{1/2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$p_T = 1 \text{ atm}; \quad K_{p_1} = \frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{O}_2}^{1/2}} = 2.0356 \times 10^{14} \quad (\text{XI-33})$$

$$K_{p_2} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}} p_{\text{O}_2}^{1/2}} = \frac{p_T x_{\text{CO}_2}}{p_T x_{\text{CO}} p_T^{1/2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$p_T = 1 \text{ atm}; \quad K_{p_2} = x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CO}} x_{\text{O}_2}^{1/2} = 1.2733 \times 10^{20} \quad (\text{XI-34})$$

Las ecuaciones (XI-33) y (XI-34) junto con la expresión:

$$x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{O}_2} = 1.0 \quad (\text{XI-35})$$

constituyen un sistema de tres ecuaciones con tres incógnitas: x_{CO_2} , x_{CO} , x_{O_2} . Despejando x_{O_2} de (XI-35)

$$x_{\text{O}_2} = 2.4133 \times 10^{-29} x_{\text{CO}_2}^2 \quad (\text{XI-36})$$

Despejando x_{CO_2} de (XI-34) y usando (XI-36) tenemos:

$$x_{\text{CO}_2} = 6.2551 \times 10^5 x_{\text{CO}}^2 \quad (\text{XI-37})$$

Sustituyendo (XI-36) y (XI-37) en (XI-35) obtenemos:

$$6.2551 \times 10^5 x_{\text{CO}}^2 + x_{\text{CO}} + 2.4133 \times 10^{-29} x_{\text{CO}}^2 = 1.0;$$

$$6.2551 \times 10^5 x_{\text{CO}}^2 + x_{\text{CO}} - 1 = 0$$

cuya solución es:

$$x_{\text{CO}} = 0.001263 \quad x_{\text{CO}_2} = 0.1263\%$$

Usando (XI-37) y (XI-36) las otras fracciones mol son:

$$x_{\text{CO}_2} = 6.2551 \times 10^5 (.001263)^2 \quad x_{\text{CO}_2} = 0.99872 \quad x_{\text{O}_2} = 99.872\%$$

$$x_{O_2} = 2.4133 \times 10^{-29} (.001263)^2 \quad x_{O_2} = 3.8496 \times 10^{-35}$$

$$x_{O_2} = 3.8496 \times 10^{-33} \%$$

A 1000°K, siguiendo un procedimiento análogo encontramos:

$$\ln K_{p_1}(1000^\circ\text{K}) = \ln(K_{p_0})_1 - \frac{26415.7}{1.987} \left(-\frac{1}{1000} + \frac{1}{298.15} \right) = 24.0841$$

$$K_{p_1}(1000^\circ\text{K}) = 2.8815 \times 10^{10}$$

$$\ln K_{p_2}(1000^\circ\text{K}) = \ln(K_{p_0})_2 - \frac{67636.1}{1.987} \left(-\frac{1}{1000} + \frac{1}{298.15} \right) = 23.60$$

$$K_{p_2}(1000^\circ\text{K}) = 1.7765 \times 10^{10}$$

El sistema de tres ecuaciones es ahora:

$$\frac{x_{CO}}{x_{O_2}^2} = 2.8815 \times 10^{10}$$

$$\frac{x_{CO_2}}{x_{O_2}^{1/2} x_{CO}} = 1.7765 \times 10^{10}$$

$$x_{CO} + x_{CO_2} + x_{O_2} = 1.0$$

Resolviendo este sistema:

$$0.616519 x_{CO}^2 + x_{CO} - 1 = 0$$

de donde las fracciones mol toman los valores:

$$x_{CO} = 0.69887 \quad x_{CO} = 69.88 \%$$

$$x_{CO_2} = 0.30111 \quad x_{CO_2} = 30.111 \%$$

$$x_{O_2} = 5.882 \times 10^{-22} \quad x_{O_2} = 5.882 \times 10^{-20} \%$$

Observando las ecuaciones (XI-33) y (XI-34) vemos que si la presión total aumenta x_{CO_2} y x_{O_2} deben aumentar mientras que x_{CO} debe disminuir.

b) En el inciso (a) se supuso que el ΔH° era constante en el intervalo de temperaturas (298,1000). En este inciso no se hará esta aproximación sino que se usarán expresiones de ΔH° en función de la temperatura.

Para obtener el ΔH° como función de la temperatura usaremos la ecuación (7-72) del texto:

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT \quad (\text{XI-38})$$

Usando la tabla 7-2 para la reacción 1 el $\Delta C_{p_1}^\circ$ es:

$$\Delta C_{p_1}^\circ = 6.3424 + 1.8363 \times 10^{-3}T - 2.801 \times 10^{-7}T^2 -$$

$$[(-1.265 + 14.008 \times 10^{-3}T - 103.31 \times 10^{-7}T^2 + 2.751 \times 10^{-9}T^3)]$$

$$+ \frac{1}{2} (6.0954 + 3.2533 \times 10^{-3}T - 10.171 \times 10^{-7}T^2)]$$

$$\Delta C_{p_1}^\circ = 4.5597 - 1.379835 \times 10^{-2}T + 1.055945 \times 10^{-5}T^2 - 2.751 \times 10^{-9}T^3$$

Sustituyendo en (XI-38) e integrando obtenemos:

$$\Delta H_1^\circ(T) = -26415.7 + 4.5597(T - T_0) - \frac{1.379835 \times 10^{-2}}{2} (T^2 - T_0^2) +$$

$$+ \frac{1.055945 \times 10^{-5}}{3} (T^3 - T_0^3) - \frac{2.751 \times 10^{-9}}{4} (T^4 - T_0^4)$$

$$\Delta H_1^\circ(T) = -27249.736 + 4.5597T - 6.8991 \times 10^{-3}T^2$$

$$+ 3.5198 \times 10^{-6}T^3 - 6.8875 \times 10^{-10}T^4 \quad (\text{XI-39})$$

Usando ahora la expresión (XI-39) en la ecuación (11-57), la constante de equilibrio de la reacción 1 a 600°K es:

$$\ln K_{p_1}(600^\circ\text{K}) = \ln(K_{p_0})_1 + \int_{298.15}^{600} \frac{\Delta H_1^\circ(T)}{RT^2} dT$$

$$\ln K_{p_1}(600^\circ\text{K}) = 55.379 - \frac{27249.736}{1.987} \left[-\frac{1}{600} + \frac{1}{298.15} \right] +$$

$$\frac{4.5597}{1.987} \ln \frac{600}{298.15} - \frac{6.8991 \times 10^{-3}}{1.987} (600 - 298.15) + \frac{3.5198 \times 10^{-6}}{1.987(2)}$$

$$\times (600^2 - 298.15^2) - \frac{6.8875 \times 10^{-10}}{3(1.987)} (600^3 - 298.15^3) = 33.0136$$

$$K_{p_1}(600^\circ\text{K}) = 2.1759 \times 10^{14} \quad (\text{XI-40})$$

Para la reacción 2:

$$\Delta C_{p_2}^\circ = -3.0211 + 6.63705 \times 10^{-3}T - 2.61635 \times 10^{-5}T^2$$

$$\Delta H_2^\circ(T) = \Delta H_2^\circ(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_{p_2}^\circ dT$$

$$\Delta H_2^\circ(T) = -67007.726 - 3.0211T + 3.318525 \times 10^{-3}T^2 - 8.71166 \times 10^{-7}T^3$$

$$\ln K_{p_2}(600^\circ\text{K}) = \ln(K_{p_0})_2 + \int_{298.15}^{600} \frac{\Delta H_2^\circ(T)}{RT^2} dT$$

$$\ln K_{p_2}(600) = 103.729 - \frac{67007.726}{1.987} \left[-\frac{1}{600} + \frac{1}{298.15} \right] - \frac{3.0211}{1.987} \times$$

$$\ln \frac{600}{298.15} + \frac{3.318525 \times 10^{-3}}{1.987} (600 - 298.15) - \frac{8.71166 \times 10^{-7}}{2(1.987)} \times (600^2 - 298.15^2)$$

$$\ln K_{p_2}(600^\circ\text{K}) = 46.2078$$

$$K_{p_2}(600^\circ\text{K}) = 1.1689 \times 10^{20} \quad (\text{XI-41})$$

Al igual que en el inciso (a), podemos escribir las constantes de equilibrio para ambas reacciones a 600°K como:

$$\frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{O}_2}^{1/2}} = 2.1759 \times 10^{14}$$

$$\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}x_{\text{O}_2}^{1/2}} = 1.1689 \times 10^{20}$$

que junto con la ecuación:

$$x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{O}_2} = 1.0$$

constituyen un sistema cuya solución (con el mismo procedimiento de (a)) es:

$$x_{\text{CO}} = 0.001363$$

$$x_{\text{CO}} = 0.1363\%$$

$$x_{\text{CO}_2} = 0.99863$$

$$x_{\text{CO}_2} = 99.863\%$$

$$x_{\text{O}_2} = 3.9263 \times 10^{-35}$$

$$x_{\text{O}_2} = 3.9263 \times 10^{-33}\%$$

Las constantes de equilibrio a 1000°K serán:

$$\ln K_{p_1}(1000^\circ\text{K}) = \ln(K_{p_0})_1 + \int_{298.15}^{1000} \frac{\Delta H_1^\circ(T)}{RT^2} dT$$

$$\ln K_{p_1}(1000^\circ\text{K}) = 24.355$$

$$K_{p_1}(1000^\circ\text{K}) = 3.78 \times 10^{10}$$

$$\ln K_{p_2}(1000^\circ\text{K}) = \ln(K_{p_0})_2 + \int_{298.15}^{1000} \frac{\Delta H_2^\circ(T)}{RT^2} dT$$

$$\ln K_{p_2}(1000^\circ\text{K}) = 23.476$$

$$K_{p_2}(1000^\circ\text{K}) = 1.5698 \times 10^{10}$$

El sistema de tres ecuaciones es ahora:

$$\frac{x_{\text{CO}}}{x_{\text{O}_2}^{1/2}} = 3.78 \times 10^{10}$$

$$\frac{x_{\text{CO}_2}}{x_{\text{CO}}x_{\text{O}_2}^{1/2}} = 1.5698 \times 10^{10}$$

$$x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{O}_2} = 1.0$$

cuya solución son las fracciones mol:

$$x_{\text{CO}} = 0.76$$

$$x_{\text{CO}} = 76.0\%$$

$$x_{\text{CO}_2} = 0.23992$$

$$x_{\text{CO}_2} = 23.992\%$$

$$x_{\text{O}_2} = 4.04327 \times 10^{-22}$$

$$x_{\text{O}_2} = 4.0432 \times 10^{-20}\%$$

Como puede verse de estos resultados, tanto a 600°K como a 1000°K , el cálculo de las fracciones mol suponiendo que el ΔH° es independiente de la temperatura comparado con aquel de donde si se usó la dependencia de ΔH° con T , no es significativo.

c) Usando los valores para las constantes de equilibrio de ambas reacciones calculados en el inciso (b), tenemos que a 10 atm:

$$K_{p_1} = 3.78 \times 10^{10} = \frac{p_T x_{\text{CO}}}{p_T^{1/2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$K_{p_2} = 1.3698 \times 10^{10} = \frac{p_T x_{\text{CO}_2}}{p_T x_{\text{CO}} p_T^{1/2} x_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

$$\frac{x_{CO}}{x_{O_2}} = 1.1953 \times 10^{10}$$

$$\frac{x_{CO_2}}{x_{CO}x_{O_2}} = 4.9641 \times 10^{10}$$

Empleando

$$x_{CO} + x_{CO_2} + x_{O_2} = 1.0$$

las tres ecuaciones tienen como solución:

$$x_{CO} = 0.38486 \quad x_{CO} = 38.486\%$$

$$x_{CO_2} = 0.61513 \quad x_{CO_2} = 61.513\%$$

$$x_{O_2} = 1.0366 \times 10^{-21} \quad x_{O_2} = 1.0366 \times 10^{-19}\%$$

11-17.

Demostrar que en una mezcla ideal ternaria se obtiene el mínimo de energía libre si $x_1 = x_2 = x_3 = 1/3$.

Para una mezcla ternaria, el ΔG_{mez} (ecuación (11-16)) toma la forma:

$$\Delta G_{mez} = NRT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + x_3 \ln x_3)$$

Las condiciones que deben cumplirse en el mínimo son:

$$\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial x_1} = NRT(\ln x_1 + 1) = 0 \quad (XI-42)$$

$$\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial x_2} = NRT(\ln x_2 + 1) = 0 \quad (XI-43)$$

$$\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial x_3} = NRT(\ln x_3 + 1) = 0 \quad (XI-44)$$

Restando (XI-43) de (XI-42) se obtiene:

$$\ln x_2 + 1 - \ln x_1 - 1 = 0$$

$$\ln x_2 = \ln x_1 ; \quad x_1 = x_2$$

De igual forma, restando (XI-44) de (XI-43):

$$\ln x_2 + 1 - \ln x_3 - 1 = 0$$

$$\ln x_2 = \ln x_3 ; \quad x_2 = x_3$$

Como, por otra parte:

$$x_1 + x_2 + x_3 = 1.0$$

entonces

$$3x_1 = 1 \quad ; \quad x_1 = \frac{1}{3} = x_2 = x_3$$

11-18.

Demostrar que si se establecen dos o más equilibrios en un sistema, cada uno está regido por una condición de equilibrio del tipo de la ecuación (11-33a).

Considerando los equilibrios:

$$\alpha A + \beta B \rightleftharpoons \gamma C + \delta D \quad \text{avance} = \xi$$

$$\gamma' C + \delta' D \rightleftharpoons \epsilon E + \phi F \quad \text{avance} = \xi'$$

el número de moles de cada especie después de que han transcurrido ξ un dades de reacción es:

$$n_A = n_A^0 - \alpha \xi \quad n_C = n_C^0 + \gamma \xi - \gamma' \xi' \quad n_E = n_E^0 + \epsilon \xi'$$

$$n_B = n_B^0 - \beta \xi \quad n_D = n_D^0 + \delta \xi - \delta' \xi' \quad n_F = n_F^0 + \phi \xi'$$

de donde:

$$dn_A = -\alpha d\xi \quad dn_C = \gamma d\xi - \gamma' d\xi' \quad dn_E = \epsilon d\xi'$$

$$dn_B = -\beta d\xi \quad dn_D = \delta d\xi - \delta' d\xi' \quad dn_F = \phi d\xi' \quad (\text{XI-45})$$

Para cualquier composición la energía libre tiene la forma:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (T \text{ y } p \text{ constantes})$$

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_C dn_C + \mu_D dn_D + \mu_E dn_E + \mu_F dn_F$$

Sustituyendo (XI-45) en esta expresión:

$$dG = d\xi(-\mu_A\alpha - \mu_B\beta + \mu_C\gamma + \mu_D\delta) + d\xi'(-\mu_C\gamma' - \mu_D\delta' + \mu_E\epsilon + \mu_F\phi)$$

En el equilibrio, $(dG/d\xi)_{T,p} = 0$ y $(dG/d\xi')_{T,p} = 0$, entonces:

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 = (\mu_C\gamma + \mu_D\delta - \mu_A\alpha - \mu_B\beta) + \frac{d\xi}{d\xi} (\mu_E\epsilon + \mu_F\phi - \gamma'\mu_C - \delta'\mu_D)$$

$$\frac{dG}{d\xi'} = 0 = \frac{d\xi}{d\xi'} (\mu_C\gamma + \mu_D\delta - \mu_A\alpha - \mu_B\beta) + (\mu_E\epsilon + \mu_F\phi - \mu_C\gamma' - \mu_D\delta')$$

pero como en el equilibrio $d\xi'/d\xi = 0$ y $d\xi/d\xi' = 0$, tenemos

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad \sum_i \mu_i \nu'_i = 0$$

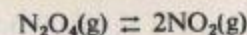
es decir, el segundo equilibrio está regido al igual que el primero, por una condición del tipo (11-33a).

11-19

Considérese la disociación de tetraóxido de nitrógeno: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ a 25°C . Supóngase que un mol de N_2O_4 está encerrado en una vasija bajo una atmósfera de presión. Empleando los datos de la tabla 11-1.

- Calcular el grado de disociación.
- Si se introducen 5 moles de argón y se somete a la mezcla a una presión total de 1 atm, ¿Cuál es el grado de disociación?
- Si el volumen de la vasija determinado por las condiciones especificadas en (a) se mantiene constante y se introducen 5 moles de argón, ¿Cuál será el grado de disociación?

a) Si α es el grado de disociación en el equilibrio el número de moles es:



$$(1 - \alpha) \quad 2\alpha$$

de donde el número total de moles será:

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

Con ello, las fracciones mol de cada especie son:

$$x_{\text{N}_2\text{O}_4} = (1 - \alpha)/(1 + \alpha) \quad x_{\text{NO}_2} = 2\alpha/1 + \alpha$$

La constante de equilibrio K_p a $p = 1$ atm es entonces:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{p^2 x_{\text{NO}_2}^2}{p x_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{x_{\text{NO}_2}^2}{x_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$K_p = \frac{(2\alpha/1 + \alpha)^2}{(1 - \alpha)/(1 + \alpha)} = \frac{4\alpha^2(1 + \alpha)}{(1 + \alpha)^2(1 - \alpha)} = \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \quad (\text{XI-46})$$

Por otra parte empleando la tabla 11-1:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_p^\circ - \Delta G_r^\circ = 2(12.39) - 23.491 = 1.289 \text{ Kcal/mol}$$

de donde el K_p toma el valor de:

$$K_p = e^{-1289/1.987(298.15)} = 0.113516 \quad (\text{XI-47})$$

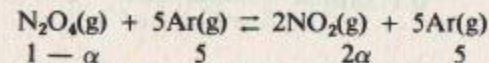
Sustituyendo en (XI-46) y resolviendo para α :

$$0.113516 = \frac{4\alpha}{1 - \alpha^2}$$

$$4.113516 \alpha^2 = 0.113516; \alpha = 0.16612$$

Es decir, se disocia el 16.61% del $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$.

b) Como el argón es un gas inerte, el número de moles en el equilibrio es:



de donde el número total de moles es:

$$n_T = (1 - \alpha) + 5 + 2\alpha = 6 + \alpha$$

Las fracciones mol y la constante de equilibrio son entonces:

$$x_{N_2O_4} = \frac{1 - \alpha}{6 + \alpha} \quad x_{NO_2} = \frac{2\alpha}{6 + \alpha}$$

$$K_p = \frac{x_{NO_2}^2}{x_{N_2O_4}} = \frac{[2\alpha/(6 + \alpha)]^2}{(1 - \alpha)/(6 + \alpha)} = \frac{4\alpha^2(6 + \alpha)}{(6 + \alpha)^2(1 - \alpha)} = \frac{4\alpha^2}{6 - 5\alpha - \alpha^2}$$

Usando ahora (XI-47), el grado de disociación es:

$$0.113516 = \frac{4\alpha^2}{6 - 5\alpha - \alpha^2}$$

$$4.113516\alpha^2 + 0.56758\alpha - 0.681096 = 0$$

$$\alpha = 0.3437$$

es decir, con la presencia de un gas inerte a la misma presión, la disociación del $N_2O_4(g)$ aumenta a 34.37%.

c) El volumen de la vasija a las condiciones de (a) es:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol}(0.82 \text{ l atm}/95 \text{ mol})(298.15 \text{ °K})}{1 \text{ atm}} = 24.448 \text{ l}$$

Al introducir 5 moles de argón la presión se modifica a:

$$p = \frac{6 \text{ mol}(.082 \text{ l atm}/\text{°K mol})(298.15 \text{ °K})}{24.448 \text{ l}} = 6 \text{ atm}$$

Entonces la constante K_p cambia a:

$$K_p = \frac{p^2 x_{NO_2}^2}{p x_{N_2O_4}} = \frac{p(4\alpha^2)}{6 - 5\alpha - \alpha^2} = \frac{24\alpha^2}{6 - 5\alpha - \alpha^2}$$

y el grado de disociación es:

$$0.113516 = \frac{24\alpha^2}{6 - 5\alpha - \alpha^2}$$

$$24.113516\alpha^2 + 0.567558\alpha - 0.681069 = 0$$

$$\alpha = 0.1567$$

11-20. El grado de disociación del N_2O_4 es una función de la presión. Demostrar que si la mezcla permanece en equilibrio, a medida que la presión cambia, la compresibilidad aparente es $(-1/V)(\partial V/\partial p)_T = (1/p)[1 + \frac{1}{2}\alpha(1 - \alpha)]$.

Demostrar que esta cantidad tiene un valor máximo en $p = (1/4)K_p$.

Si consideramos un mol de N_2O_4 , el número total de moles es $(1 + \alpha)$ (ver problema anterior). Suponiendo comportamiento ideal para la mezcla gaseosa, la expresión para el volumen es:

$$V = \frac{n_T RT}{p} = \frac{(1 + \alpha)RT}{p} \quad (\text{XI-48})$$

de la cual podemos obtener la derivada con respecto a la presión, a temperatura constante, como

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -(1 + \alpha) \frac{RT}{p^2} + \frac{RT}{p} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T \quad (\text{XI-49})$$

Para obtener la derivada de α con respecto a p , aprovecharemos el resultado alcanzado en el problema anterior,

$$K_p = \frac{4\alpha^2 p}{1 - \alpha^2} \quad (\text{XI-50})$$

para despejar el valor de α , es decir

$$\alpha = \left(\frac{K_p}{K_p + 4p}\right)^{1/2} \quad (\text{XI-51})$$

La derivada buscada es, entonces

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{-4K_p}{(K_p + 4p)^2}\right) = -\frac{2\alpha^3}{K_p} \quad (\text{XI-52})$$

Sustituyendo esta última expresión en (XI-49), podemos obtener la compresibilidad aparente aprovechando también la ecuación (XI-48) para el volumen, y obtenemos

$$\beta = (-1/V) \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{p} + \frac{2\alpha^3}{(1+\alpha)K_p} \quad (\text{XI-53})$$

Sustituyendo ahora el valor de K_p de la ecuación (XI-50) obtenemos, mediante un poco de manejo algebraico,

$$\beta = (1/p) \left[1 - \frac{\alpha(1-\alpha)}{2} \right] \quad (\text{XI-54})$$

que es la expresión deseada.

Procederemos ahora a tratar de demostrar que esta cantidad presenta un máximo para $p = (1/4)K_p$.

Para empezar, simplificaremos la ecuación (XI-51) para alfa, multiplicando y dividiendo entre K_p , dentro del radical, para obtener

$$\alpha = \left(\frac{1}{1 + 4p/K_p} \right)^{1/2}$$

Sea

$$f = \frac{4p}{K_p} \quad (\text{XI-55})$$

lo que sustituido en la ecuación anterior lleva a que

$$\alpha = \left(\frac{1}{1+f} \right)^{1/2} \quad (\text{XI-56})$$

Con esto, es claro que el coeficiente de compresibilidad aparente ha quedado reducido a una expresión que depende de f (y de K_p , aunque éste no depende de la presión). Ya que el grado de disociación es una cantidad entre 0 y 1, f sólo puede tomar valores positivos. Procederemos a encontrar los valores extremos de β igualando su derivada con respecto a f a cero. Para ello, sustituiremos también $p = (4/fK_p)$, de (XI-55), en (XI-54).

$$\frac{d\beta}{df} = 0 = \frac{4}{fK_p} \frac{d \left[1 + \frac{\alpha}{2} (1-\alpha) \right]}{d\alpha} \frac{d\alpha}{df} - \frac{4}{f^2 K_p} \left[1 + \frac{\alpha}{2} (1-\alpha) \right]$$

$$0 = \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \frac{d\alpha}{df} - \frac{1}{f} \left(1 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{2} \right) \quad (\text{XI-57})$$

Para obtener $(d\alpha/df)$, emplearemos (XI-56), siendo el resultado

$$\frac{d\alpha}{df} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{1+f} \right)^{-3/2} \left(-\frac{1}{(1+f)^2} \right) = -\frac{1}{2} \alpha^3$$

el cual sustituiremos en (XI-57), para alcanzar la expresión, empleando así mismo (XI-55) con K_p de (XI-50),

$$0 = \left(\alpha - \frac{1}{2} \right) \left(-\frac{1}{2} \alpha^3 \right) + \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} \left(1 - \frac{\alpha}{2} + \frac{\alpha^2}{2} \right) \quad (\text{XI-58})$$

Reduciendo, podemos llegar al siguiente polinomio en α , del cual es necesario conocer sus raíces, pues esos son los valores de α para los cuales la compresibilidad presenta un extremo

$$2\alpha^4 - \alpha^3 - 4\alpha^2 + 3\alpha - 4 = 0$$

Las raíces de (XI-58) pueden obtenerse mediante un procedimiento numérico común, por ejemplo el método de Newton-Raphson descrito en el problema 19-11, o el de punto fijo, ocho problemas atrás de este capítulo. El resultado es que el polinomio en alfa tiene dos raíces reales (una positiva y otra negativa) y dos complejas. El polinomio puede escribirse factorizado como sigue,

$$(\alpha + 1.67)(\alpha - 1.63)(2\alpha^2 - 1.08\alpha + 1.4875) = 0$$

Como las raíces reales son $\alpha_1 = 1.63$ y $\alpha_2 = -1.67$, y no tienen significado físico, resulta ser que la compresibilidad aparente no presenta un punto extremo para $0 \leq \alpha \leq 1$, contra lo que indica el enunciado. Es más, para valores adecuados de alfa, la derivada (XI-57) resulta ser siempre negativa, es decir, que la compresibilidad aparente decrece conforme f crece (mientras tanto α decrece). Para cerciorarnos de lo anterior, hemos tabulado a β contra f y α , donde resulta claro que no existe el valor extremo citado:

f	α	$\beta \times K_p$
0.0	1.0
0.1	0.9534	39.11
0.3	0.377	12.61
0.6	0.7906	6.115
1.0	0.7071	3.586
2.0	0.5773	1.756
5.0	0.4083	0.703

15.0	0.25	0.242
24.0	0.2	0.153
99.0	0.1	0.039

11-21.

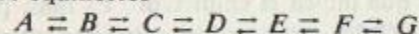
A 25°C, los diversos isómeros del C_5H_{10} en la fase gaseosa tiene las siguientes energías libres y entalpías de formación (todos los valores en kcal/mol)

	A	B	C	D
ΔH_f°	-5.000	-6.710	-7.590	-8.680
ΔG_f°	18.787	17.173	16.575	15.509
$\log_{10}K_f$	-13.7704	-12.5874	-12.1495	-11.3680

	E	F	G
ΔH_f°	-6.92	-10.17	-18.46
ΔG_f°	17.874	14.267	9.23
$\log_{10}K_f$	-13.1017	-10.4572	-6.7643

- A = 1-pentano B = cis-2-penteno
 C = trans-2-penteno D = 2-metil-1-buteno
 E = 3-metil-1-buteno F = 2-metil-2-buteno
 G = ciclopentano

Considere los equilibrios



que podrían establecerse utilizando un catalizador apropiado.

- Calcular las relaciones molares: (A/G) ; (B/G) , . . . , (F/G) presentes en el equilibrio a 25°C.
- ¿Dependen estas relaciones de la presión total?
- Calcular el porcentaje molar de las diversas especies de la mezcla en equilibrio.
- Calcular la composición de la mezcla en equilibrio a 500°K.

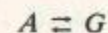
- a) Considerando el equilibrio $A \rightleftharpoons G$, con los datos del enunciado ΔG° es:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_p^\circ - \Delta G_r^\circ = 9230 - 18787 = -9557 \text{ cal/mol}$$

de donde la constante K_p será:

$$K_p = e^{9557/1.987(298.15)} = 1.01402 \times 10^7$$

Considerando que el número total de moles es de uno, en el equilibrio las moles de cada especie son:



$$1 - \alpha \quad \alpha$$

$$n_T = 1 - \alpha + \alpha = 1 \quad x_A = 1 - \alpha \quad x_G = \alpha$$

de donde K_p puede escribirse como:

$$K_p = \frac{p_G}{p_A} = \frac{px_G}{px_A} = \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Con ello α toma el valor:

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = 1.01402 \times 10^7 \quad \alpha = 0.999999$$

y entonces las fracciones mol al equilibrio y la relación molar A/G son:

$$x_A = 9.861 \times 10^{-8} \quad x_G = 0.999999$$

$$A/G = x_A/x_G = 9.86 \times 10^{-8}$$

Siguiendo el mismo procedimiento para los demás equilibrios encontramos:

Equilibrio $B \rightleftharpoons G$

$$\Delta G^\circ = 9230 - 17173 = -7943 \text{ cal/mol}$$

$$K_p = e^{7943/298.15(1.987)} = 6.6505 \times 10^5$$

$$K_p = \frac{\alpha}{1 - \alpha} = 6.6505 \times 10^5 \quad ; \quad \alpha = 0.999998$$

$$x_B = 1.5 \times 10^{-6} \quad x_G = 0.999998$$

$$B/G = x_B/x_G = 1.5 \times 10^{-6}$$

Equilibrio $C \rightleftharpoons G$

$$\Delta G^\circ = -7345 \text{ cal/mol}$$

$$K_p = 2.4236 \times 10^5$$

$$K_p = \frac{\alpha}{1-\alpha} = 2.4236 \times 10^5 \quad ; \quad \alpha = 0.999995$$

$$x_C = 4.125 \times 10^{-6} \quad x_G = 0.999995 \quad C/G = 4.126 \times 10^{-6}$$

Equilibrio $D \rightleftharpoons G$

$$\Delta G^\circ = -6279 \text{ cal/mol}$$

$$K_p = 4.0087 \times 10^4$$

$$K_p = \frac{\alpha}{1-\alpha} = 4.0087 \times 10^4 \quad ; \quad \alpha = 0.999975$$

$$x_D = 2.494 \times 10^{-5} \quad x_G = 0.999975 \quad D/G = 2.49 \times 10^{-5}$$

Equilibrio $E \rightleftharpoons G$

$$\Delta G^\circ = -8644 \text{ cal/mol}$$

$$K_p = 2.1714 \times 10^6$$

$$K_p = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad ; \quad \alpha = 0.999999$$

$$x_E = 4.6 \times 10^{-7} \quad x_G = 0.999999 \quad E/G = 4.6 \times 10^{-7}$$

Equilibrio $F \rightleftharpoons G$

$$\Delta G^\circ = -5037 \text{ cal/mol}$$

$$K_p = 4.926 \times 10^3$$

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = 4.926 \times 10^3 \quad ; \quad \alpha = 0.99979$$

$$x_F = 2.029 \times 10^{-4} \quad x_G = 0.99979 \quad ; \quad F/G = 2.029 \times 10^{-4}$$

b) Como puede verse de, los resultados del inciso (a), las relaciones molares calculadas no dependen de la presión.

c) El porcentaje molar del compuesto A es simplemente, usando los resultados en (a):

$$n_T = 1 \text{ mol} \quad x_A = \frac{n_A}{n_T} \quad x_A = n_A \frac{9.86 \times 10^{-8} \text{ moles}}{1 \text{ mol}} \times 100$$

$$\%A = 9.86 \times 10^{-6}$$

y de igual forma para los demás isómeros:

$$\%B = 1.5 \times 10^{-4}$$

$$\%C = 4.125 \times 10^{-4}$$

$$\%D = 2.494 \times 10^{-3}$$

$$\%E = 4.6 \times 10^{-5}$$

$$\%F = 2.029 \times 10^{-2}$$

$$\%G = 99.979$$

d) Para el equilibrio $A \rightleftharpoons G$, podemos calcular la constante de equilibrio a 500°K usando la ecuación (11-58) del texto:

$$\ln K_p(500^\circ\text{K}) = \ln(K_p)_0 + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

donde, usando los datos del enunciado:

$$\Delta H^\circ = -18460 + 5000 = -13460 \text{ cal/mol}$$

Con ello,

$$\ln K_p(500^\circ\text{K}) = \ln 1.01402 \times 10^7 - \frac{13460}{1.987} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{500} \right)$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_G}{x_A} = 1053.495$$

(XI-59a)

Empleando el mismo procedimiento para los demás equilibrios:

$B \rightleftharpoons G$

$$\Delta H^\circ = -11750$$

$$\ln K_p(500^\circ\text{K}) = \ln 6.6505 \times 10^5 - \frac{11750}{1.987} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{500} \right)$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_A}{x_B} = 221.567 \quad (\text{XI-59b})$$

$C \rightleftharpoons G$

$$\Delta H^\circ = -10870$$

$$\ln K_p(500^\circ\text{K}) = \ln 2.4236 \times 10^5 - \frac{10870}{1.987} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{500} \right) \quad (\text{XI-59c})$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_G}{x_C} = 147.076$$

$D \rightleftharpoons G$

$$D \rightleftharpoons G \quad \Delta H^\circ = -9780$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_G}{x_D} = 51.128 \quad (\text{XI-59d})$$

$E \rightleftharpoons G$

$$\Delta H^\circ = -11540$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_G}{x_E} = 834.717 \quad (\text{XI-59e})$$

$F \rightleftharpoons G$

$$\Delta H^\circ = -8290$$

$$K_p(500^\circ\text{K}) = \frac{x_G}{x_F} = 17.342 \quad (\text{XI-59f})$$

Usando las ecuaciones (XI-59) junto con:

$$x_A + x_B + x_C + x_D + x_E + x_F + x_G = 1.0$$

obtenemos:

$$1.090681 x_G = 1.0$$

$$x_G = 0.91685 \quad \% \text{mol } G = 91.685$$

Usando este resultado en (XI-59), los demás porcentajes son:

$$\%F = 5.2869$$

$$\%E = 0.10983$$

$$\%D = 1.7932$$

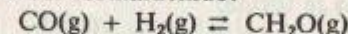
$$\%C = 0.62338$$

$$\%B = 0.4138$$

$$\%A = 0.087$$

11-22.

Considérese la síntesis del formaldehído:



A 25°C , $\Delta G^\circ = 6.5 \text{ kcal}$ y $\Delta H^\circ = -1.3 \text{ kcal}$. Para $\text{CH}_2\text{O(g)}$ tenemos: $C_p = 4.498 + 13.953 \times 10^{-3} T - 3.73 \times 10^{-6} T^2 \text{ cal/grad.mol}$. Las capacidades caloríficas de $\text{H}_2\text{(g)}$ y CO(g) se encuentran en la tabla 7-2.

- Calcular el valor de K_p a 1000°K , suponiendo que ΔH° es independiente de la temperatura.
- Calcular el valor de K_p a 1000°K , teniendo en cuenta la variación de ΔH° con la temperatura y comparar con el resultado de (a).
- A 1000°K comparar el valor de K_p a 1 atm, con el correspondiente a 5 atm.

a) La constante de equilibrio K_p a 1000°K puede calcularse empleando (11-58) como:

$$\ln K_p(1000^\circ\text{K}) = \ln K_{p0} + \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)$$

La constante de 25°C es:

$$\ln(K_p)_0 = -6500/298.15(1.987) = -10.97187$$

de donde a 1000°K

$$\Delta H^\circ = -1300$$

$$\ln K_p(1000^\circ\text{K}) = -10.97187 - \frac{1300}{1.987} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{1000} \right)$$

$$K_p(1000^\circ\text{K}) = 3.682 \times 10^{-6}$$

b) Si el ΔH° no es independiente a la temperatura, usando (7-72)

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H^\circ + \int_{T_0}^T \Delta C_p^\circ dT$$

podemos calcular el ΔH° como función de T . Empleando la tabla 7-2 y el C_p para $\text{CH}_2\text{O}(\text{g})$ del enunciado, el ΔC_p° es:

$$\Delta C_p^\circ = C_{p\text{CH}_2\text{O}(\text{g})}^\circ - C_{p\text{CO}(\text{g})}^\circ - C_{p\text{H}_2(\text{g})}^\circ$$

$$\Delta C_p^\circ = -8.7913 + 1.23166 \times 10^{-2}T - 3.9307 \times 10^{-6}T^2$$

de donde el $\Delta H^\circ(T)$ toma la forma:

$$\Delta H_T^\circ = -1300 - 8.7913(T - T_0) + \frac{1.23166 \times 10^{-2}}{2} (T^2 - T_0^2) - \frac{3.9307 \times 10^{-6}}{3} (T^3 - T_0^3)$$

$$\Delta H_T^\circ = 808.419 - 8.7913T + 6.1583 \times 10^{-3}T^2 - 1.310233 \times 10^{-6}T^3$$

Empleando ahora (11-57) del texto, la constante de equilibrio a 1000°K es:

$$\ln K_p(1000^\circ\text{K}) = \ln K_{p_0} + \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

$$\ln K_p(1000^\circ\text{K}) = -10.97187 + \frac{808.419}{1.987} \left(-\frac{1}{1000} + \frac{1}{298.15} \right) - \frac{8.7913}{1.987}$$

$$\ln \frac{1000}{298.15} + \frac{6.1583 \times 10^{-3}}{1.987} (1000 - 298.15)$$

$$\frac{1.319233 \times 10^{-6}}{2(1.987)} (1000^2 - 298.15^2) \quad K_p(1000^\circ\text{K}) = 1.3799 \times 10^{-6}$$

c) Usando la expresión (11-46) del texto, la relación entre K_p y K_x es:

$$K_p = K_x p^{\Delta \nu}$$

donde para nuestra reacción:

$$\Delta \nu = 1 - (1 + 1) = -1$$

y entonces:

$$K_p = K_x p^{-1} \quad ; \quad K_x = p K_p$$

A 1000°K y 1 atm de presión:

$$(K_x)_{1 \text{ atm}} = (1)K_p = 1.3799 \times 10^{-6} \quad (\text{XI-60})$$

A 1000°K y 5 atm de presión:

$$(K_x)_{5 \text{ atm}} = 5K_p = 6.8995 \times 10^{-6} \quad (\text{XI-61})$$

Comparando (XI-60) y (XI-61) encontramos:

$$5(K_x)_{1 \text{ atm}} = (K_x)_{5 \text{ atm}}$$

11-23.

En un campo gravitatorio, el potencial químico de una especie se aumenta en la energía potencial requerida para elevar un mol de material, del nivel del suelo a la altura z . Entonces: $\mu_i(T, p, z) = \mu_i(T, p) + M_i g z$, en la cual $\mu_i(T, p)$ es el valor de μ_i al nivel del suelo, M_i es el peso molecular y g la aceleración gravitatoria.

a) Demostrar que si deseamos que el potencial químico sea el mismo en cualquier parte de la columna isotérmica de un gas ideal, esta forma de potencial químico da la ley de distribución barométrica: $p_i = p_0 \exp(-M_i g z / RT)$.

b) Demostrar que la condición de equilibrio químico es independiente de la presencia o ausencia de campo gravitatorio.

c) Deducir expresiones para la entropía y entalpía como funciones de z (Sugerencia: expresar la diferencial de μ_i en términos de dT , dz y dp).

a) Deseamos que el potencial químico sea el mismo en cualquier parte de la columna isotérmica, es decir que:

$$\left[\frac{\partial \mu_i(T, p, z)}{\partial z} \right]_{T, p_i} = 0 \quad (\text{XI-62})$$

donde

$$\mu_i(T, p, z) = \mu_i^0(T, p) + M_i g z \quad (\text{XI-63})$$

Utilizando la ecuación (11-12) para $\mu_i(T, p)$:

$$\mu_i(T, p) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i$$

en (XI-63), encontramos:

$$\mu_i(T, p, z) = \mu_i^0(T) + RT \ln p_i + M_i g z \quad (\text{XI-64})$$

Usando ahora (XI-64) en la condición (XI-62) tenemos:

$$\frac{\partial \mu_i(T, p, z)}{\partial z} = \frac{RT}{p_i} \frac{\partial p_i}{\partial z} + M_i g = 0$$

de donde:

$$\frac{dp_i}{dz} = \frac{-M_i g}{RT} p_i$$

$$\frac{dp_i}{p_i} = \frac{-M_i g}{RT} dz$$

$$\int \frac{dp_i}{p_i} = \ln p_i = \frac{-M_i g}{RT} z + C$$

Para evaluar la constante C hacemos: cuando $z = 0$ (nivel del suelo) $p_i = p_{i0}$ donde p_{i0} es la presión de i a ese nivel. Con ello:

$$C = \ln p_{i0}$$

de donde

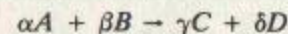
$$\ln p_i = \ln p_{i0} - \frac{M_i g}{RT} z$$

$$\ln \frac{p_i}{p_{i0}} = \frac{-M_i g z}{RT}$$

$$p_i = p_{i0} e^{-M_i g z / RT}$$

que es la ley de distribución barométrica.

b) Supongamos una mezcla de varias especies químicas que pueden reaccionar según la ecuación:



donde A, B, C , y D representan fórmulas químicas y α, β, γ y δ son los coeficientes estequiométricos. Una vez que han transcurrido ξ unidades de reacción, el número de moles de cada una de las sustancias es:

$$n_A = n_A^0 - \alpha \xi \quad n_C = n_C^0 + \gamma \xi$$

$$n_B = n_B^0 - \beta \xi \quad n_D = n_D^0 + \delta \xi$$

de donde:

$$dn_A = -\alpha d\xi \quad dn_C = \gamma d\xi$$

$$dn_B = -\beta d\xi \quad dn_D = \delta d\xi$$

Para cualquier composición la energía libre tiene la forma:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (T \text{ y } p \text{ constantes})$$

Sustituyendo (XI-62) encontramos:

$$dG = [\gamma \mu_C + \delta \mu_D - (\alpha \mu_A + \beta \mu_B)] d\xi$$

Sustituyendo ahora la expresión para el potencial químico en función de la altura z , encontramos:

$$dG = [\gamma(\mu_C + M_C g z) + \delta(\mu_D + M_D g z) - \alpha(\mu_A + M_A g z) - \beta(\mu_B + M_B g z)] d\xi$$

$$dG = [(\gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B) + (M_Cgz\delta + M_Dgz\delta - M_Agz\alpha - M_Bgz\beta)]d\xi \quad (\text{XI-63})$$

En el equilibrio, $dG/d\xi = 0$; con ello (XI-63) se modifica a:

$$\frac{dG}{d\xi} = 0 = (\gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B) + gz(\gamma M_C + \delta M_D - M_A\alpha - M_B\beta) \quad (\text{XI-64})$$

En (XI-64) como el producto del coeficiente estequiométrico por el peso molecular es la masa, tenemos que el segundo paréntesis en (XI-64) es:

$$m_C + m_D - m_A - m_B$$

lo cual representa un balance de masa. Como la masa se conserva:

$$m_C + m_D - m_A - m_B = 0$$

de donde (XI-64) es:

$$\gamma\mu_C + \delta\mu_D - \alpha\mu_A - \beta\mu_B = 0 \quad ; \quad \sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (\text{XI-65})$$

La ecuación (XI-65) es la condición de equilibrio químico. Esta condición, entonces, es independiente de la presencia o ausencia de un campo gravitatorio.

c) El potencial químico de componente i en una mezcla está dado por la ecuación (11-13) del texto:

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln x_i$$

Sustituyendo esta expresión en la fórmula del potencial químico del enunciado tenemos:

$$\mu_i(T, p, z) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln p + RT \ln x_i + M_i g z \quad (\text{XI-66})$$

Usando (10-41), la entropía del componente i puede expresarse como:

$$- \bar{S}_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_p$$

Derivando (XI-66) respecto a T a p y z constantes obtenemos:

$$\left(\frac{\partial \mu_i(T, p, z)}{\partial T} \right)_{p, z} = \left(\frac{\partial \mu_i^\circ(T)}{\partial T} \right)_{p, z} + R \ln p + R \ln x_i$$

Los dos primeros términos de esta expresión son la entropía de i puro, de donde:

$$\bar{S}_i = \bar{S}_i^\circ - R \ln p - R \ln x_i = \bar{S}_{i(\text{puro})} - R \ln x_i \quad (\text{XI-67})$$

Es decir, la entropía es independiente de z .

Para la entalpia, haciendo uso de (11-80):

$$\mu_i = \bar{H}_i - T \bar{S}_i$$

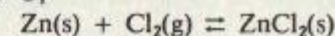
al sustituir (XI-67) y la expresión del enunciado encontramos:

$$\bar{H}_i = \mu_i + T \bar{S}_i = \mu_i(T, p) + M_i g z + T(\bar{S}_{i(\text{puro})} - R \ln x_i)$$

$$\bar{H}_i = \bar{H}_i^\circ(T) + M_i g z$$

11-24.

Para la reacción a 25°C ,



$$\Delta G^\circ = -88.255 \text{ kcal y } \Delta H^\circ = -99.4 \text{ kcal}$$

Representar gráficamente ΔG° como una función de la temperatura en el intervalo de 298°K a 1500°K para esta reacción, en la situación en la cual todas las sustancias se encuentran en sus estados de agregación estables a cada temperatura. Los datos son:

	Temperatura de fusión $^\circ\text{K}$	H_{fus} Kcal/mol	Temperatura de ebullición $^\circ\text{K}$	H_{vap} Kcal/mol
Zn	692.7	1.595	1180	27.43
ZnCl ₂	548	5.5	1029	30.9

La expresión (11-53) del texto indica que:

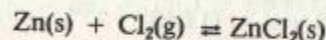
$$\frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} = - \frac{\Delta H^\circ}{T^2}$$

Si integramos esta expresión obtendremos:

$$\int_{\frac{\Delta G^\circ(T_1)}{T_1}}^{\frac{\Delta G^\circ(T)}{T}} d(\Delta G^\circ/T) = - \int_{T_1}^T \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT$$

$$\frac{\Delta G^\circ(T)}{T} = \frac{\Delta G^\circ(T_0)}{T_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^\circ}{T^2} dT \quad (\text{XI-68})$$

El ΔG° aumenta con T , y la pendiente de la curva cambiará en cada punto de transición. Para la reacción a 298°K :



el ΔH° y ΔG° son datos del problema, de tal manera que podemos, suponiendo que el ΔH° permanece constante en el intervalo de temperaturas (298, 548), calcular el ΔG° a 548°K empleando (XI-68):

$$\frac{\Delta G^\circ(548)}{548} = \frac{-88.255}{298} - (-99.4) \left(\frac{1}{548} + \frac{1}{298} \right)$$

$$\Delta G^\circ(548^\circ\text{K}) = -78.905 \text{ Kcal}$$

Si suponemos que el ΔG° varía linealmente con T desde 298 a 548°K , la pendiente de la línea que pasa por los puntos ($\Delta G^\circ = -88.255$, $T = 298^\circ\text{K}$) y ($\Delta G^\circ = -78.905$, $T = 548^\circ\text{K}$) es:

$$\text{pendiente} = \frac{-88.255 - (-78.905)}{298 - 548} = 0.037399$$

y la ordenada al origen:

$$\text{ordenada al origen} = -0.037399(298) - 88.255 = -99.4$$

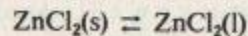
Con ello, la variación de ΔG° con T en el intervalo (298°K , 548°K) está dada por la recta:

$$\Delta G^\circ = 0.037399T - 99.4 \quad (298^\circ\text{K}, 548^\circ\text{K})$$

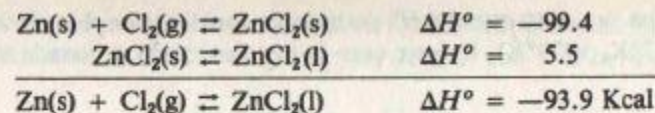
ó

$$\Delta G^\circ = -88.255 + 0.037399(T - 298) \quad (\text{XI-69})$$

A 548°K el $\text{ZnCl}_2(\text{s})$ funde, es decir, tenemos el equilibrio:



A esta temperatura la reacción del Zn(s) con el $\text{Cl}_2(\text{g})$ es:



Suponiendo que el ΔH° es constante en el intervalo (548, 692.7), usando (XI-68) podemos calcular ΔG° a 692.7°K que es el siguiente punto de transición:

$$\frac{\Delta G^\circ(692.7)}{692.7} = \frac{\Delta G^\circ(548)}{548} - \Delta H^\circ(548) \int_{548}^{692.7} dT/T^2$$

$$\Delta G^\circ(692.7) = -74.9455 \text{ Kcal}$$

Si suponemos ahora que ΔG° varía linealmente con T en el intervalo (548°K , 692.7°K), la pendiente y la ordenada al origen de la recta serán:

$$\frac{-78.905 - (-74.9455)}{548 - 692.7} = 0.02736$$

$$-0.02736(548) - 78.905 = -93.9$$

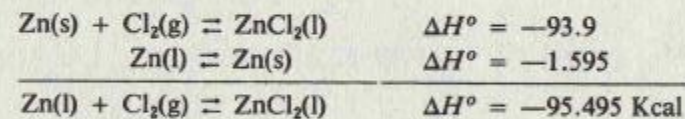
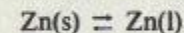
y entonces la dependencia de ΔG° con T en (548°K , 692.7°K) es la recta:

$$\Delta G^\circ = 0.02736T - 93.9 \quad (\text{XI-70})$$

$$(548^\circ\text{K}, 592.7^\circ\text{K})$$

$$\text{ó} \quad \Delta G^\circ = -78.905 + 0.02736(T - 548)$$

A 692.7°K el Zn(s) funde, entonces el equilibrio es ahora:



El ΔG° es para 1029°K (siguiente punto de transición), usando (XI-68):

$$\frac{\Delta G^\circ(1029)}{1029} = \frac{\Delta G^\circ(692.7)}{692.7} + 95.495 \int_{692.7}^{1029} dT/T^2$$

$$\Delta G^\circ(1029) = -64.9688 \text{ Kcal}$$

donde de nuevo se ha supuesto que el ΔH° permanece constante en el intervalo de temperaturas (692.7°K, 1029°K). En este caso la pendiente y la ordenada al origen son:

$$\text{pendiente} = 0.029666$$

$$\text{ordenada} = -95.495$$

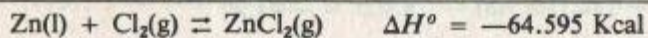
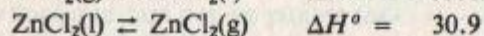
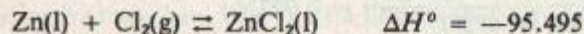
de donde la recta es:

$$\Delta G^\circ = 0.029666T - 95.495$$

$$(692.7^\circ\text{K}, 1029^\circ\text{K})$$

$$\text{ó} \quad \Delta G^\circ = -74.9455 + 0.029666(T - 692.7) \quad (\text{XI-71})$$

A 1029°K el ZnCl_2 (l) se evapora, y entonces el equilibrio es:



Suponiendo que el $\Delta H^\circ = \text{constante}$, el ΔG° a 1180°K (siguiente punto de transición) es:

$$\Delta G^\circ(1180) = -65.0236 \text{ Kcal}$$

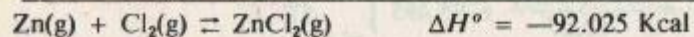
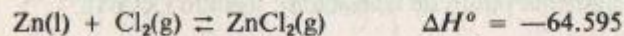
Con ello, la dependencia de ΔG° con T en el intervalo (1029°K, 1180°K) es la recta:

$$\Delta G^\circ = 0.0003632T - 64.595$$

$$(1029^\circ\text{K}, 1180^\circ\text{K})$$

$$\text{ó} \quad \Delta G^\circ = -64.968 - 0.0003632(T - 1029) \quad (\text{XI-72})$$

A 1180°K el Zn(l) se evapora y tenemos el equilibrio:



Con el mismo procedimiento que para los demás puntos de transición, en el intervalo (1180°K, 1500°K) la dependencia de ΔG° con T es la recta:

$$AG'(1500) = -57.701$$

$$\Delta G^\circ = 0.02288T - 92.022$$

$$\text{ó} \quad (T > 1180^\circ\text{K})$$

$$\Delta G^\circ = -65.0236 + 0.02288(T - 1180) \quad (\text{XI-73})$$

La representación gráfica de ΔG° como función de la temperatura en el intervalo (298°K, 1500°K) es, usando (XI-69) a (XI-73), la figura:

