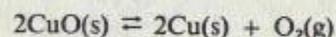


11-25 Los siguientes datos están dados a 25°C.

Compuesto	CuO(s)	Cu ₂ O(s)	Cu(s)	O ₂ (g)
ΔH_f° (Kcal/mol)	-37.1	-39.84	—
ΔG_f° (Kcal/mol)	-30.4	-34.98
C_p° (cal/grad-mol)	10.6	16.7	5.8	7.0

- a) Calcular la presión de equilibrio del oxígeno, sobre el cobre y el óxido cúprico a 900°K y a 1200°K; esto es, las constantes de equilibrio para la reacción $2\text{CuO}(s) \rightleftharpoons 2\text{Cu}(s) + \text{O}_2(g)$.
- b) Calcular la presión de equilibrio del oxígeno sobre el Cu₂O y Cu a 900°K y 1200°K.
- c) ¿A qué temperatura y presión coexisten en equilibrio, Cu, CuO, Cu₂O y O₂?

a) Para la reacción



la constante de equilibrio a 298°K es, usando los datos del enunciado:

$$\ln(K_p)_o = -60800/1.987(298.15) = -102.629$$

La dependencia del ΔH° con la temperatura está dado por (7-72), que en este caso es:

$$\Delta H^\circ(T) = \Delta H^\circ(T_o) + \int_{298.15}^{900} \Delta C_p^\circ dT$$

$$\Delta C_p^\circ = 2(5.8) + 7.0 - 2(10.6) = -2.6 \text{ cal/}^\circ\text{K}$$

$$\Delta H^\circ(T) = 74200 - 2.6(T - 298.15) = 74975.19 - 2.6 T$$

Con ello, a 900°K, usando (11-57), la constante de equilibrio es:

$$\ln K_p(900) = \ln K_{po} - \int_{298.15}^{900} \frac{(74975.19 - 2.6T)}{T^2} dT$$

$$\ln K_p(900^\circ\text{K}) = -102.629 + \frac{74975.19}{1.987} \left(-\frac{1}{900} + \frac{1}{298.15} \right) - \frac{2.6}{1.987} \ln \frac{900}{298.15}$$

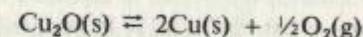
$$K_p(900) = 3.6 \times 10^{-9} \text{ atm}$$

A 1200°K, siguiendo el mismo procedimiento:

$$\ln K_p(1200^\circ\text{K}) = -102.629 - \int_{298.15}^{1200} \frac{74975.19}{T^2} dT - \int_{298.15}^{1200} \frac{2.6}{T} dT$$

$$K_p(1200^\circ\text{K}) = 8.797 \times 10^{-5} \text{ atm}$$

b) En este caso la reacción que debemos analizar es:



La constante de equilibrio a 298°K es:

$$\ln(K_p)_o = -34980/1.987(298.15) = -59.0455$$

Calculando la dependencia del ΔH° con la temperatura con (7-72) y usando (11-57), la presión de equilibrio del oxígeno a 600°K será:

$$\Delta C_p^\circ = \frac{1}{2}(7.0) + 2(5.8) - 16.7 = -1.6$$

$$\Delta H^\circ(T) = 39840 - 1.6(T - 298.15) = 40317.04 - 1.6 T$$

$$\ln K_p(900^\circ\text{K}) = -59.0455 + \frac{40317.04}{1.987} \left(-\frac{1}{900} + \frac{1}{298.15} \right) - \frac{1.6}{1.987} \ln \frac{900}{298.15}$$

$$K_p(900^\circ\text{K}) = 5.433 \times 10^{-7} \quad K_p = p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad ; \quad p_{\text{O}_2} = 2.9514 \times 10^{-13} \text{ atm}$$

A 1200°K

$$\ln K_p(1200^\circ\text{K}) = -59.0455 + \frac{40317.04}{1.987} \left(-\frac{1}{1200} + \frac{1}{298.15} \right) - \frac{1.6}{1.987} \ln \frac{1200}{298.15}$$

$$K_p(1200^\circ\text{K}) = 1.2083 \times 10^{-4} \quad K_p = p_{\text{O}_2}^{1/2} ; \quad p_{\text{O}_2} = 1.46 \times 10^{-8} \text{ atm}$$

c) Cuando para ambas reacciones se tenga, a una dada T , la misma p_{O_2} , todas las sustancias coexistirán en equilibrio. Trazando una gráfica en $\ln p_{\text{O}_2}$ contra $1/T$ para ambas reacciones, el punto donde ambas rectas se corten será aquel en el que la presión del O_2 sea igual para ambas reacciones y por tanto coexistan en equilibrio todas las especies. Con los resultados de los incisos (a) y (b) podemos construir la tabla:

	REACCIÓN (a)		REACCIÓN (b)	
$\ln p_{\text{O}_2}$	-19.4423	-9.3385	-28.8513	-18.0422
$1/T$	0.00111	0.00083	0.00111	0.000833

Denotando por "y" a $\ln p_{\text{O}_2}$ y por "x" a $1/T$, la pendiente de la recta para la reacción en (a) (m_a) y la pendiente para la reacción en (b) (m_b) son:

$$m_a = \frac{-9.3385 - (-19.4423)}{.00083 - 0.00111} = -36373.68$$

$$m_b = -389212.76$$

Las ordenadas al origen son:

$$b_a = 20.9729$$

$$b_b = 14.3851$$

Con ellos, las rectas que pasan por nuestros datos son:

$$y_a = -36373.68x + 20.9729$$

$$y_b = -389212.76x + 14.3851$$

Para hallar la intersección de estas rectas, hacemos:

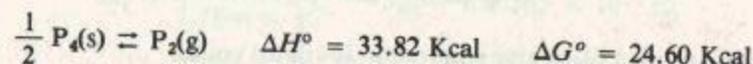
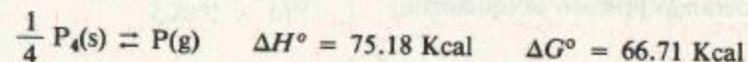
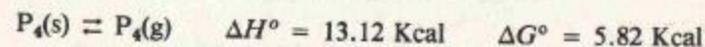
$$-36373.68x + 20.9729 = -389212.76x + 14.3751$$

$$2539.08x = -6.5878$$

de donde el valor de x al cual ocurre la intersección es negativo. Como x es $1/T$, esto es inadmisibles y entonces debemos concluir que no existe la temperatura T a la cual coexisten en equilibrio todas las especies.

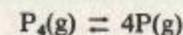
11-26.

El estado estándar de energía libre cero para el fósforo es sólido blanco, $\text{P}_4(\text{s})$. A 25°C

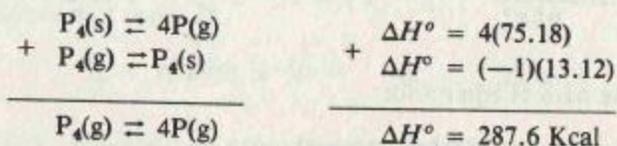


- a) La molécula de P_4 consta de cuatro átomos de fósforo en los vértices de un tetraedro. Calcular la fuerza del enlace P-P en esta molécula. Calcular la fuerza de enlace en la molécula de P_2 .
- b) Calcular las fracciones molares de P, P_2 y P_4 en el vapor a 900°K y 1200°K .

- a) Para calcular la fuerza del enlace P-P en P_4 debemos conocer el ΔH° de la reacción:



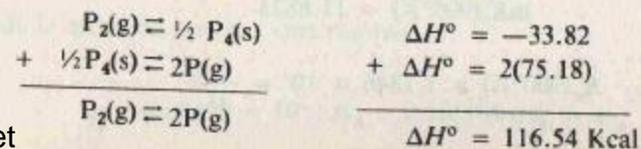
Empleando la ley de Hess con las reacciones del enunciado tenemos:



Como la molécula de P_4 es un tetraedro, el número de enlaces P-P es de seis, de donde la energía de un solo enlace P-P será:

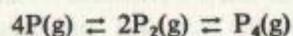
$$\frac{287.6 \text{ Kcal}}{6} = 47.9333 \text{ Kcal}$$

Para la molécula de P_2 , combinando las ecuaciones del enunciado

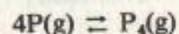


y como la molécula P_2 solo tiene un enlace P-P la energía de éste será 116.54 kcal. Como puede verse en el enlace P-P en P_2 es más fuerte que en el enlace P-P en P_4

b) En el equilibrio:



Considerando primero el equilibrio:



el ΔH° y ΔG° pueden calcularse empleando los datos como:

$$\Delta H^\circ = -287.6 \text{ Kcal}$$

$$\Delta G^\circ = -4(66.71) + 5.82 = 261.02 \text{ Kcal}$$

La constante de equilibrio a 298°K y a 900°K empleando (11-58) son:

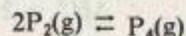
$$\ln(K_p)_o = 261020/1.987(298.15) = 440.596$$

$$\ln K_p(900^\circ\text{K}) = 440.596 - \frac{287600}{1.987} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{900} \right) = 115.9566$$

$$K_p(900^\circ\text{K}) = 2.2872 \times 10^{50}$$

$$K_p = \frac{P_{P_4}}{P_P^4} = \frac{P_T X_{P_4}}{P_T^4 X_P^4} \quad ; \quad P_T = 1 \quad \frac{X_{P_4}}{X_P^4} = 2.2872 \times 10^{50} \quad (\text{XI-74})$$

Por otra parte para el equilibrio:



las constantes de equilibrio a 298°K y 900°K son:

$$\Delta H^\circ = -54.52 \text{ Kcal} \quad \Delta G^\circ = -43.38 \text{ Kcal}$$

$$\ln(K_p)_o = 43380/1.987(298.15) = 73.224$$

$$\ln K_p(900^\circ\text{K}) = 11.6823$$

$$K_p(900^\circ\text{K}) = 1.1846 \times 10^5 = \frac{X_{P_4}}{X_{P_2}^2} \quad (\text{XI-75})$$

Empleando (XI-74) y (XI-75) junto con la ecuación:

$$x_P + x_{P_2} + x_{P_4} = 1.0$$

encontramos:

$$x_P^4 = \frac{X_{P_4}}{2.2872 \times 10^{50}} \quad x_P = 2.57142 \times 10^{-13} x_{P_4}^{1/4}$$

$$x_{P_2}^2 = \frac{X_{P_4}}{1.1846 \times 10^5} \quad x_{P_2} = 2.90545 \times 10^{-3} x_{P_4}^{1/2}$$

$$1 - 2.57142 \times 10^{-13} x_{P_4}^{1/4} - 2.9054 \times 10^{-3} x_{P_4}^{1/2} = x_{P_4} \quad (\text{XI-76})$$

Para resolver esta ecuación debemos emplear un método numérico. Usaremos el de punto fijo, que fue esbozado a grandes rasgos en el problema 11-12.

Suponiendo un primer valor de $x_{P_4} = 0.9$ se obtienen las aproximaciones a la raíz:

$$x_o = 0.9 \quad x_1 = 0.9972 \quad x_2 = 0.9970988$$

$$x_3 = 0.9970986$$

y como con $x_{P_4} = 0.997098$, la ecuación (XI-76) toma el valor:

$$1 - 2.57142 \times 10^{-13} (0.997098)^{1/4} - 2.9054 (0.997098)^{1/2} = .997098$$

consideramos que esta fracción mol es la solución de (XI-76). Con ello, las otras dos fracciones mol son:

$$x_P = 2.56955 \times 10^{-13} \quad x_{P_2} = 0.0029011$$

A 1000°K, siguiendo un procedimiento análogo encontramos:

$$K_p(1000^\circ\text{K}) = 7.674 \times 10^{13} = \frac{X_{P_4}}{X_P^4}$$

$$K_p(1000^\circ\text{K}) = 57.4732 = \frac{X_{P_4}}{X_{P_2}^2}$$

de donde la ecuación que hay que resolver es:

$$1 - 6.00809 \times 10^{-9} x_{P_4}^{3/4} - 0.131906 x_{P_4}^{1/2} = x_{P_4}$$

Empleando de nuevo el método de punto fijo, la solución es:

$$x_{p_4} = 0.876$$

de donde las otras dos fracciones mol toman el valor de:

$$x_p = 5.812 \times 10^{-9}$$

$$x_{p_2} = 0.1234$$

XII

Equilibrio de fases en sistemas simples; la regla de las fases

12-1. A 25°C tenemos

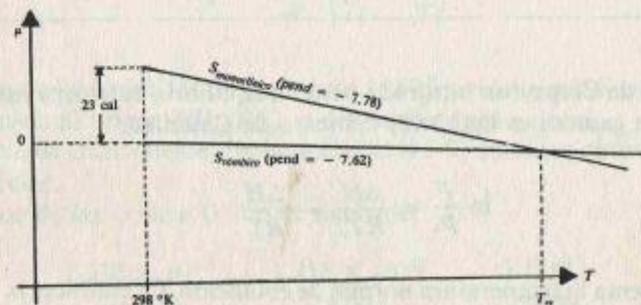
	ΔG_f° , Kcal/mol	S° , u.e.
S_{r6mbico}	0	7.62
$S_{\text{monoclinico}}$	0.023	7.78

Suponiendo que las entropías no varían con la temperatura, representar gráficamente el valor de μ contra T para las dos formas del azufre. A partir de los datos, determinar la temperatura de equilibrio para la transformación de azufre r6mbico a monoclinico.

Para los sistemas de un componente, $\mu = G/n$. Entonces, los valores de ΔG_f° nos indican diferencias de potencial químico. Es decir,

$$\begin{aligned} \mu_{\text{r6mb}} - \mu_{\text{r6mb}} &= 0 \\ \mu_{\text{monoc}} - \mu_{\text{r6mb}} &= 0.023 \end{aligned}$$

Ambas diferencias se encuentran referidas al potencial químico de la fase estable a condiciones estándar, el azufre r6mbico. Por otra parte, los datos de S° representan menos $(\partial\mu/\partial T)_p$, que no es más que la pendiente de un gráfico de potencial químico contra temperatura para una dada presión p . Esta pendiente es más pronunciada para el azufre monoclinico. Con estos datos podemos construir el siguiente diagrama:



Empleando de nuevo el método de punto fijo, la solución es:

$$x_{p_4} = 0.876$$

de donde las otras dos fracciones mol toman el valor de:

$$x_p = 5.812 \times 10^{-9}$$

$$x_{p_2} = 0.1234$$

XII

Equilibrio de fases en sistemas simples; la regla de las fases

12-1. A 25°C tenemos

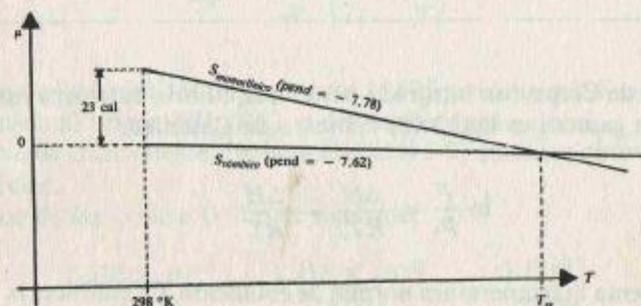
	ΔG_f° , Kcal/mol	S° , u.e.
S_{r6mbico}	0	7.62
$S_{\text{monoclinico}}$	0.023	7.78

Suponiendo que las entropías no varían con la temperatura, representar gráficamente el valor de μ contra T para las dos formas del azufre. A partir de los datos, determinar la temperatura de equilibrio para la transformación de azufre r6mbico a monoclinico.

Para los sistemas de un componente, $\mu = G/n$. Entonces, los valores de ΔG_f° nos indican diferencias de potencial químico. Es decir,

$$\begin{aligned} \mu_{\text{r6mb}} - \mu_{\text{r6mb}} &= 0 \\ \mu_{\text{monoc}} - \mu_{\text{r6mb}} &= 0.023 \end{aligned}$$

Ambas diferencias se encuentran referidas al potencial químico de la fase estable a condiciones estándar, el azufre r6mbico. Por otra parte, los datos de S° representan menos $(\partial\mu/\partial T)_p$, que no es más que la pendiente de un gráfico de potencial químico contra temperatura para una dada presión p . Esta pendiente es más pronunciada para el azufre monoclinico. Con estos datos podemos construir el siguiente diagrama:



Tomando como referencia el valor de cero para el potencial químico del S_{rombico} a 298°K , las ecuaciones de estas rectas son:

$$\text{Monoclínico} \quad (\mu_{\text{monoc}} - 23) = -7.78(T - 298)$$

$$\text{Rómbico} \quad \mu_{\text{Romb}} = -7.62(T - 298)$$

La temperatura de equilibrio será aquella para la cual $\mu_{\text{Romb}} = \mu_{\text{Monoc}}$, o sea, igualando

$$-7.78(T - 298) + 23 = -7.62(T - 298)$$

Agrupando términos en T obtenemos

$$T(7.78 - 7.62) = 298(7.78 - 7.62) + 23$$

y finalmente

$$T = \frac{0.16(298) + 23}{0.16} = 441.75^\circ\text{K} = 168.6^\circ\text{C}$$

El valor experimental es de 94.5°C . La discrepancia existe por el hecho de haber considerado constante la entropía de ambas especies (por ello se trazaron líneas rectas). Lo cierto es que la entropía no es constante al variar la temperatura, ni varía lo mismo para ambas especies, pues $\Delta C_p \neq 0$.

12-2. a) A partir de la temperatura de ebullición T_b de un líquido y de la suposición de que obedece la regla de Trouton, calcular la presión de vapor a cualquier temperatura.

b) La temperatura de ebullición del eter dietílico es 34.6°C , calcular la presión de vapor a 25°C .

a) La ecuación de Clapeyron integrada para un equilibrio entre una fase condensada y una fase gaseosa es la (12-18) del texto de Castellan:

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{\Delta H}{RT_0} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{XII-1})$$

Si T_0 representa la temperatura normal de ebullición T_b , entonces $p_0 = 1 \text{ atm}$ y $\Delta H/T_b = 21 \text{ cal/}^\circ\text{K}$, según la regla de Trouton. Podemos reescribir la ecuación (XII-1) como (p está dada en atm):

$$\ln p = \frac{\Delta H}{RT_b} \left(1 - \frac{T_b}{T}\right) = \frac{21}{1.987} \left(1 - \frac{T_b}{T}\right)$$

$$\ln p = 10.5 \left(1 - \frac{T_b}{T}\right) \quad (\text{XII-2})$$

b) Sustituyendo en (XII-2) los datos $T_b = 34.6^\circ\text{C} = 307.75^\circ\text{K}$ y $T = 25^\circ\text{C} = 298.15^\circ\text{K}$, obtenemos

$$\ln p = 10.5 \left(1 - \frac{307.75}{298.15}\right) = -0.338$$

de donde p resulta

$$p = 0.713 \text{ atm} = 542 \text{ mm Hg}$$

12-3. Las presiones de vapor del sodio líquido son

p (mm)	1	10	100
t ($^\circ\text{C}$)	439	549	701

Representando apropiadamente estos datos, determinar la temperatura de ebullición del sodio, el calor de vaporización y la entropía de vaporización a la temperatura de ebullición.

De acuerdo a la forma integrada de la ecuación de Clapeyron, dada por la ecuación (XII-1), cuando $p_0 = 1 \text{ atm}$, T_0 representa la temperatura normal de ebullición T_b , y podemos escribir

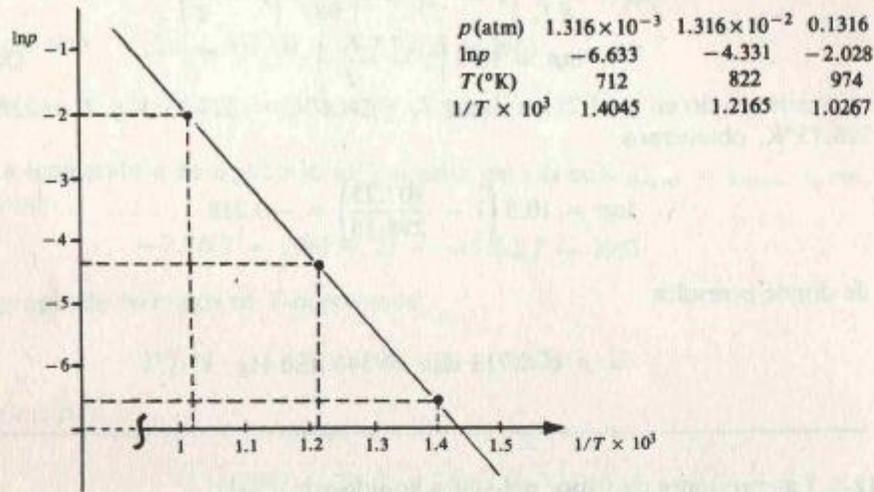
$$\ln p = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T}\right) \quad (\text{XII-3})$$

de tal forma que una gráfica de $\ln p$ contra $1/T$ tiene como pendiente $-\Delta H_v/R$ y como ordenada al origen $\Delta H_v/RT_b$. p debe estar dada en atm.

Un problema enteramente similar a éste es el 5-9, donde se obtuvieron resultados para el cinc.

El gráfico de $\ln p$ contra $1/T$ es el siguiente:

p (atm)	1.316×10^{-3}	1.316×10^{-2}	0.1316
$\ln p$	-6.633	-4.331	-2.028
T ($^\circ\text{K}$)	712	822	974
$1/T \times 10^3$	1.4045	1.2165	1.0267



Al igual que en el problema 5-9, para obtener la ordenada al origen se requiere hacer una extrapolación que puede llevar a cierto error. En este caso no obtendremos gráficamente ni la ordenada al origen ni la pendiente. Emplearemos dos procedimientos:

i) La pendiente se obtendrá mediante el cociente de la diferencia de ordenadas entre la diferencia de abscisas para los puntos extremos, es decir,

$$b = -\Delta H_v/R = \frac{-6.633 - (-2.028)}{(1.4045 - 1.0267) \times 10^{-3}} = -12\,189^{\circ}\text{K}$$

de donde

$$\Delta H_v = 12\,189^{\circ}\text{K}(1.987 \text{ cal}/^{\circ}\text{K mol}) = 24\,220 \text{ cal/mol}$$

La ordenada al origen "a" la obtendremos haciendo $x = 0$ en la ecuación de una recta

$$y - y_0 = b(x - x_0)$$

tomando como (x_0, y_0) al punto más cercano al eje y ,

$$y_0 = -2.028, x_0 = 1.0267 \times 10^{-3}, y = a$$

Sustituyendo valores en la ecuación de la recta

$$a + 2.028 = -12189(-1.0267 \times 10^{-3})$$

de donde

$$a = \frac{\Delta H_v}{RT_b} = 10.486$$

Despejando finalmente T_b y sustituyendo el valor obtenido para $\Delta H_v/R = b$

$$T_b = \frac{12189}{10.486}^{\circ}\text{K} = 1162^{\circ}\text{K}$$

El resultado experimental es $T_b = 1153^{\circ}\text{K}$, con lo cual observamos una buena concordancia.

Finalmente,

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b} = \frac{24220 \text{ cal/mol}}{1162^{\circ}\text{K}} = 20.84 \text{ u.e./mol}$$

ii) Regresión lineal. Haciendo uso de las fórmulas (V-24) y (V-25) para la pendiente y la ordenada al origen en una regresión lineal, obtenemos

$$b = 12124 \quad a = 10.411 \text{ de donde}$$

$$\Delta H_v = 24\,090 \text{ cal/mol} \quad T_b = 1164.5^{\circ}\text{K} \quad \Delta S_v = 20.69 \text{ u.e./mol}$$

12-4. El naftaleno C_{10}H_8 se funde a 80°C . Si la presión de vapor del líquido es 10 mm a 85.8°C y 40 mm a 119.3°C y la del sólido 1 mm a 52.6°C , calcular:

- La ΔH_{vap} del líquido, la temperatura de ebullición y la ΔS_{vap} a T_b .
- La presión de vapor a la temperatura de fusión.
- Suponiendo que las temperaturas de fusión y triple son las mismas, calcular la ΔH_{sub} del sólido y ΔH_{fus} .
- ¿Cuál debe ser la temperatura para que la presión de vapor del sólido sea menor que 10^{-5} mm Hg?

a) Para el equilibrio liquido-gas tenemos la pareja de datos

p (mm)	10	40
T ($^{\circ}\text{C}$)	85.8	119.3

Suponiendo que el ΔH_{vap} es constante puede emplearse la ecuación de Clapeyron para un equilibrio entre fase condensada y gas. Despejando ΔH_{vap} de la ecuación (XII-1) tenemos:

$$\Delta H_v = \frac{TT_0R \ln p/p_0}{T - T_0} \quad (\text{XII-4})$$

Sustituyendo los datos, obtenemos

$$\Delta H_v = \frac{(358.95)(392.45)(1.987) \ln 40/10}{392.45 - 358.95} = 11\,583 \text{ cal/mol}$$

Volveremos a emplear la ecuación de Clapeyron para calcular la temperatura de ebullición, suponiendo nuevamente que ΔH_{vap} no varía. Ahora $p_o = 760$ mm, $T_o = T_b$, $p = 40$ mm y $T = 119.3^\circ\text{C} = 392.45^\circ\text{K}$.

Despejando entonces $1/T_o$ de la ecuación (XII-1)

$$\frac{1}{T_o} = \frac{1}{T} + \frac{R}{\Delta H_v} \ln \frac{p}{p_o} \quad (\text{XII-5})$$

y haciendo las sustituciones

$$\frac{1}{T_b} = \frac{1}{392.45} + \frac{1.987}{11583} \ln \frac{40}{760} = 2.043 \times 10^{-3} (\text{°K}^{-1})$$

Inviertiendo, obtenemos

$$T_b = 489.5^\circ\text{K}$$

Finalmente,

$$\Delta S_v = \frac{\Delta H_v}{T_b} = \frac{11583}{489.5} = 23.66 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol}}$$

b) Volveremos a emplear la ecuación de Clapeyron, despejando ahora el logaritmo de la presión de vapor p

$$\ln p = \ln p_o + \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{XII-6})$$

Sustituyendo $T = 80 + 273.15 = 353.15$, $T_o = 85.8 + 273.15 = 358.95$ y $p_o = 10$ mm

$$\ln p = \ln 10 + \frac{11583}{1.987} \left(\frac{1}{358.95} - \frac{1}{353.15} \right) = 2.0358$$

de donde $p = e^{2.0358} = 7.66$ mm Hg

c) Si se supone que $T_f = T_{triple}$, entonces el punto del inciso anterior ($T = 353.15$, $p = 7.66$ mm) forma parte del equilibrio sólido-gas. Aprovechando el dato de presión de vapor del sólido $p_o = 1$ mm a la temperatura $T_o = 52.6 + 273.15 = 325.75^\circ\text{K}$, calcularemos ΔH_{sub} por una ecuación enteramente similar a (XII-4)

$$\Delta H_{sub} = \frac{TT_o R \ln p/p_o}{T - T_o} = \frac{(353.15)(325.75)(1.987) \ln 7.66/1}{353.15 - 325.75}$$

$$\Delta H_{sub} = 16985 \text{ cal/mol}$$

Ahora bien, en el punto triple

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{vap} + \Delta H_{fus} \quad (\text{XII-7})$$

así que

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_{sub} - \Delta H_{vap} = 16985 - 11583 = 5402 \text{ cal/mol}$$

d) Para este inciso emplearemos la ecuación (XII-5) reemplazando

ΔH_{vap} por ΔH_{sub} ,

$$\frac{1}{T_o} = \frac{1}{T} + \frac{R}{\Delta H_{sub}} \ln p/p_o$$

Con $T = 325.75^\circ\text{K}$, $p = 1$ mm y $p_o = 10^{-5}$ mm obtenemos

$$\frac{1}{T_o} = \frac{1}{325.75} + \frac{1.987}{16985} \ln \frac{1}{10^{-5}} = 4.417 \times 10^{-3} (\text{°K}^{-1})$$

de donde, por inversión

$$T_o = 226.4^\circ\text{K}$$

Por lo tanto, para tener presiones de vapor por debajo de 10^{-5} mm, la temperatura debe ser:

$$T < 226.4^\circ\text{K}$$

12-5. El yodo ebulle a 183°C y su presión de vapor a 116.5°C es 100 mm. Si el calor de fusión es 3.74 kcal/mol y la presión de vapor del sólido es 1 mm a 38.7°C , calcular la temperatura del punto triple y su presión.

Calcularemos primero el calor de vaporización a partir de los datos del equilibrio líquido-gas. Es decir, reemplazando $T = 183^\circ\text{C} = 456.15^\circ\text{K}$, $p = 760$ mm, $T_o = 116.5^\circ\text{C} = 389.65^\circ\text{K}$ y $p_o = 100$ mm en (XII-4), obtenemos

$$\Delta H_{\text{vap}} = 10\,771 \text{ cal/mol}$$

Suponiendo que este calor de vaporización se mantiene constante y, dado que en el punto triple se satisface (XII-7),

$$\Delta H_{\text{sub}} = 10\,771 + 3\,740 = 14\,511 \text{ cal/mol}$$

El punto triple es común a las curvas de equilibrio líquido-gas y sólido-gas, así que la presión p_T , en el punto triple, es tanto una presión de vapor del líquido como del sólido a la temperatura T_T . Para encontrar p_T y T_T , podemos emplear una pareja de ecuaciones, cada una correspondiente a su equilibrio; es decir

$$\ln \frac{p_T}{p_{\text{sol}}} = \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{sol}}} - \frac{1}{T_T} \right) \quad (\text{XII-8})$$

$$\ln \frac{p_T}{p_{\text{liq}}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{liq}}} - \frac{1}{T_T} \right) \quad (\text{XII-9})$$

donde $p_{\text{sol}} = 1 \text{ mm}$, $T_{\text{sol}} = 38.7^\circ\text{C} = 311.85^\circ\text{K}$, $p_{\text{liq}} = 100 \text{ mm}$ y $T_{\text{liq}} = 389.65^\circ\text{K}$. Despejando $\ln p_T$ en (XII-8) y (XII-9) e igualando, obtenemos

$$\ln \frac{p_{\text{sol}}}{p_{\text{liq}}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{liq}}} - \frac{1}{T_T} \right) - \frac{\Delta H_{\text{sub}}}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{sol}}} - \frac{1}{T_T} \right)$$

de donde es posible despejar $1/T_T$ como

$$\frac{1}{T_T} = \frac{R}{\Delta H_{\text{sub}} - \Delta H_{\text{vap}}} \left[\ln \frac{p_{\text{sol}}}{p_{\text{liq}}} + \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H_{\text{sub}}}{T_{\text{sol}}} - \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{liq}}} \right) \right]$$

Sustituyendo los datos en esta última ecuación

$$\frac{1}{T_T} = \frac{1.987}{3740} \left[\ln 0.01 + \frac{1}{1.987} \left(\frac{14511}{311.85} - \frac{10771}{389.65} \right) \right] = 2.604 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

de donde

$$T_T = 384^\circ\text{K}$$

p_T puede entonces obtenerse de cualquiera de las dos ecuaciones originales.

Por ejemplo, de (XII-8)

$$\ln p_T = \ln 1 + \frac{14511}{1.987} \left(\frac{1}{311.85} - \frac{1}{384} \right) = 4.402$$

de donde

$$p = e^{4.402} = 81.6 \text{ mm Hg}$$

12-6. Dados los datos

substancia	S_{vap}° u.e.
S	3.5
P	5.37

Las fórmulas moleculares de estas sustancias son S_8 y P_4 . Demostrar que si se empleasen los pesos moleculares correctos, las entropías de vaporización tendrían valores más normales.

Para el azufre el dato es 3.5 u.e./mol de átomos de S. Pero como 1 mol de S_8 = 8 moles de átomos de S,

$$\Delta S_{\text{vap}}^\circ (\text{molar}) = 3.5 \frac{\text{u.e.}}{\text{mol de átomos de S}} \frac{8 \text{ moles de átomos}}{1 \text{ mol de } S_8}$$

$$\Delta S_{\text{vap}}^\circ = 28 \text{ u.e. / mol de } S_8$$

Similarmente, para el fósforo

$$\Delta S_{\text{vap}}^\circ = (5.37 \text{ u.e./mol de P}) \left(4 \frac{\text{moles de P}}{\text{mol de } P_4} \right) = 21.48 \text{ u.e./mol de } P_4$$

De los resultados es claro que las entropías de vaporización son normales.

12-7. Si el vapor es un gas ideal, hay una relación simple entre la presión de vapor p y la concentración c (moles/l) en el vapor. Considérese un líquido en

equilibrio con su vapor. Deducir la expresión para la dependencia de c con la temperatura en un sistema de esta naturaleza.

La forma diferencial de la ecuación de Clapeyron para el equilibrio fase condensada-gas es la (12-17) del texto de Castellan, o sea

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (\text{XII-10})$$

Para un gas ideal, $pV = nRT$, pero como $c = n/V$,

$$p = cRT$$

Sustituyendo (XII-11) en (XII-10) alcanzamos la expresión (XII-11)

$$\frac{d \ln cRT}{dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} \quad (\text{XII-12})$$

Evaluando la derivada del lado izquierdo de (XII-12) y recordando que c depende de la temperatura,

$$\frac{1}{cRT} \left[RT \frac{dc}{dT} + cR \right] = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

Haciendo operaciones obtenemos

$$\frac{d \ln c}{dT} + \frac{1}{T} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

o bien, reorganizando

$$\frac{d \ln c}{dT} = \frac{1}{RT^2} (\Delta H_v - RT) \quad (\text{XII-13})$$

12-8. Suponiendo que el vapor es ideal y que ΔH_{vap} es independiente de la temperatura, calcular:

a) La concentración molar del vapor a la temperatura de ebullición T_b del líquido.

- b) Empleando el resultado del problema 12-7, hallar la expresión para T_H en función de ΔH_{vap} y T_b . La temperatura de Hildebrand, T_H , es la temperatura a la cual la concentración del vapor es (1/22.4) moles/lit.
- c) La entropía de Hildebrand $\Delta S_H = \Delta H_{vap}/T_H$, es casi constante para muchos líquidos normales. Si $\Delta S_H = 22.1$ u.e., utilizar el resultado de (b) para calcular valores de T_b para diversos valores de T_H . Representar T_H en función de T_b (Escoger valores de $T_H = 50, 100, 200, 300, 400^\circ\text{K}$ para calcular T_b).
- d) Para los siguientes líquidos calcular ΔS_H y la entropía de trouton $\Delta S_T = \Delta H_v/T_b$. Obsérvese que ΔS_H es más constante que ΔS_T (Regla de Hildebrand)

liquido	ΔH_{vap} , (Kcal/mol)	T_b , ($^\circ\text{C}$)
Argón	1.558	87.29
Kriptón	2.158	119.93
Xenón	3.021	165.1
Oxígeno	1.630	90.19
Metano	1.955	111.67
Disulfuro de carbono	6.4	319.41

a) A T_b , la presión de vapor es 1 atm, así que de acuerdo a (XII-11)

$$1 = cRT_b$$

de donde

$$c = \frac{1}{RT_b}, \text{ con } R \text{ en } \frac{\text{atm lit}}{^\circ\text{K mol}}$$

b) Empleando la ecuación (XII-13), resultado del problema anterior,

$$d \ln c = \frac{1}{RT^2} (\Delta H_v - RT) dT$$

e integrando de T_b a T_H aprovechando el resultado en (a) y la definición de T_b , tenemos

$$\int_{c = \frac{1}{RT_b}}^{c = \frac{1}{RT_H}} d \ln c = \int_{T_b}^{T_H} \left(\frac{\Delta H_v}{RT^2} - \frac{1}{T} \right) dT ; \ln \frac{RT_b}{22.4} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_H} \right) + \ln \frac{T_b}{T_H}$$

Agrupando los logaritmos y sustituyendo $R = 0.082 \text{ atm lt/}^\circ\text{K mol}$ en el lado izquierdo alcanzamos la relación deseada

$$\ln \frac{T_H}{273.15} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_H} \right) \quad (\text{XII-14})$$

c) Introduciendo en (XII-14) $\Delta H_v = \Delta S_H T_H = 22.1 T_H$,

$$\ln \frac{T_H}{273.15} = \frac{22.1 T_H}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_H} \right)$$

y despejando $1/T_b$, llegamos a

$$\frac{1}{T_b} = \frac{1}{T_H} \left[1 + \frac{R \ln T_H / 273.15}{22.1} \right] \quad (\text{XII-15})$$

Dando valores del enunciado a T_H , obtenemos

T_H	$1/T_b$	T_b
50	0.01695	59.0
100	0.009097	109.9
200	0.00486	205.8
300	0.003362	297.5
400	0.002586	386.7

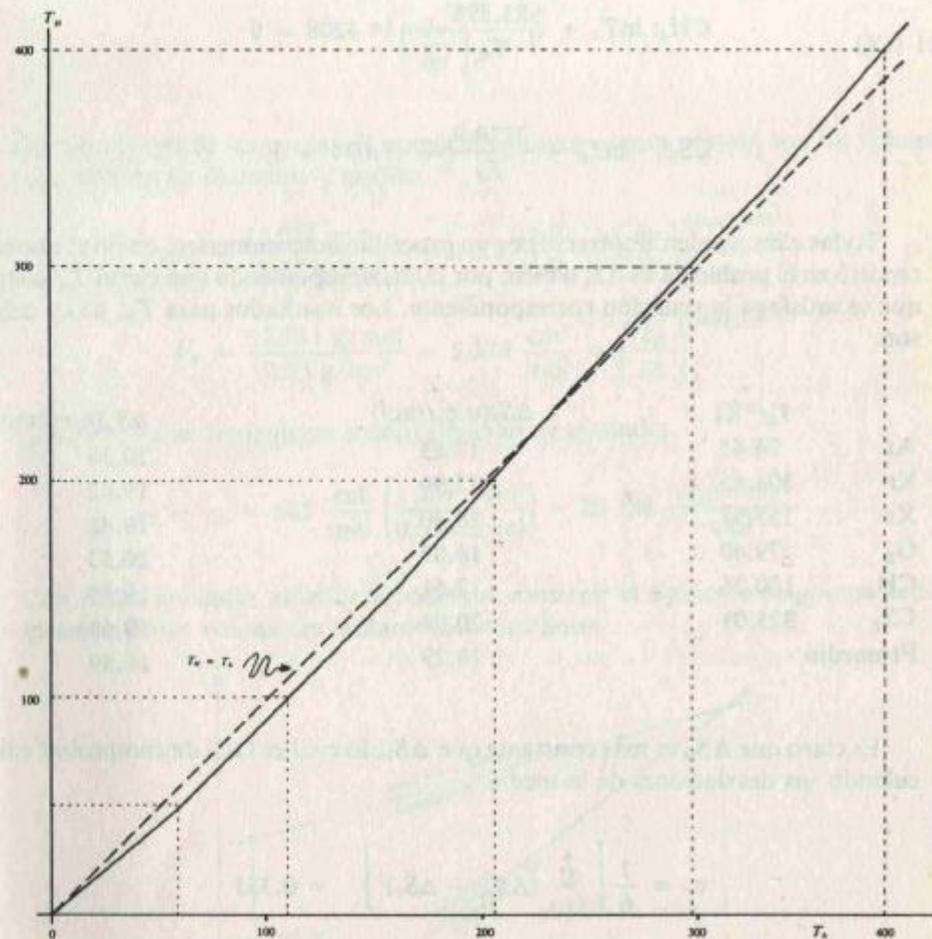
Realizaremos a continuación el gráfico de T_b contra T_H con los datos de esta (ver página siguiente)

d) Podríamos emplear el diagrama anterior para calcular T_H a partir de T_b para los seis líquidos. Sin embargo, calcularemos rigurosamente T_H a partir de ΔH , y T_b , es decir, sin suponer $\Delta S_T = 22.1$. Para el Argón, empleando (XII-14), tenemos

$$\ln T_H - \ln 273.15 = \frac{1558}{1.987} \left(\frac{1}{87.29} - \frac{1}{T_H} \right)$$

Realizando operaciones

$$\ln T_H + \frac{784.1}{T_H} - 14.5927 = 0$$



Las correspondientes ecuaciones para los demás líquidos son:

$$\text{Kr: } \ln T_H + \frac{1086.06}{T_H} - 14.6658 = 0$$

$$\text{Xe: } \ln T_H + \frac{1520.38}{T_H} - 14.8189 = 0$$

$$\text{O}_2: \ln T_H + \frac{820.33}{T_H} - 14.7056 = 0$$

$$\text{CH}_4: \ln T_H + \frac{983.895}{T_H} - 14.4208 = 0$$

$$\text{CS}_2: \ln T_H + \frac{3220.9}{T_H} - 15.694 = 0$$

Todas ellas pueden resolverse por un procedimiento numérico, como el que se reportó en el problema 11-12, o bien, por tanteos, suponiendo una cierta T_H hasta que se satisfaga la ecuación correspondiente. Los resultados para T_H , ΔS_T y ΔS_H son:

	$T_H(^{\circ}\text{K})$	$\Delta S_T(\text{u.e./mol})$	$\Delta S_H(\text{u.e./mol})$
Ar	76.45	17.85	20.38
Kr	108.86	17.99	19.82
Xe	155.58	18.30	19.42
O ₂	79.40	18.07	20.53
CH ₄	100.26	17.51	19.50
CS ₂	325.01	20.04	19.69
Promedio		18.29	19.89

Es claro que ΔS_H es más constante que ΔS_T , lo cual es fácil de comprobar calculando sus desviaciones de la media:

$$\sigma_T = \frac{1}{6} \left[\sum_{i=1}^6 (\Delta S_{Ti} - \bar{\Delta S}_T)^2 \right]^{1/2} = 0.333$$

$$\sigma_H = \frac{1}{6} \left[\sum_{i=1}^6 (\Delta S_{Hi} - \bar{\Delta S}_H)^2 \right]^{1/2} = 0.172$$

donde $\bar{\Delta S}_T$ y $\bar{\Delta S}_H$ son los valores promedio para los seis líquidos <http://librosolucionarios.net>

12-9. La densidad del diamante es 3.52 g/cm³ y la del grafito 2.25 g/cm³. A 25°C la energía libre de formación del diamante a partir del grafito es 0.6850 kcal/mol. ¿Qué presión debe aplicarse a 25°C para establecer el equilibrio entre el diamante y el grafito? (¡téngase cuidado con las unidades!).

El dato de $\Delta G = 685$ cal/mol no es más que $\mu_D - \mu_G$. Además, como

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = \bar{V} \quad (\text{XII-16})$$

las pendientes de las curvas de potencial químico contra presión son los volúmenes molares de diamante y grafito.

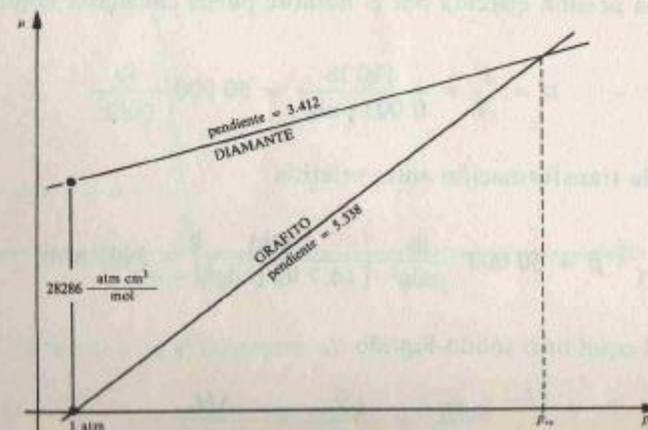
$$\bar{V}_D = \frac{12.011 \text{ g/mol}}{3.52 \text{ g/cm}^3} = 3.412 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T^{\text{DIAMANTE}}$$

$$\bar{V}_G = \frac{12.011 \text{ g/mol}}{2.25 \text{ g/cm}^3} = 5.338 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T^{\text{GRAFITO}}$$

Conviene hacer la siguiente transformación de unidades

$$\mu_D - \mu_G = 685 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \left(\frac{1 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3}{0.02422 \text{ cal}} \right) = 28286 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Con todos los datos anteriores podemos construir el siguiente diagrama, suponiendo que los volúmenes molares son constantes



las ecuaciones de ambas rectas son

$$\text{Diamante: } \mu - 28286 = 3.412(p - 1)$$

$$\text{Grafito: } \mu = 5.338(p - 1)$$

Igualando μ para ambas y despejando la presión al equilibrio alcanzamos el resultado deseado

$$p_{ev} = \frac{28286 - 3.412 + 5.338}{5.338 - 3.412} = 14\,690 \text{ atm}$$

12-10. La hoja de un patin de hielo se apoya en el filo de la cuchilla sobre cada lado del patin.

a) Si la anchura del filo de la cuchilla es 0.001 pulgadas y la longitud del patin en contacto con el hielo es de 3 pulgadas, calcular la presión ejercida sobre el hielo por un hombre que pesa 150 lb.

b) ¿Cuál es la temperatura de fusión del hielo bajo esta presión? ($\Delta H_{fus} = 1.4363 \text{ kcal/mol}$, $T_o = 273.16^\circ\text{K}$, densidad del hielo = 0.92 g/cm^3 , densidad del agua = 1.00 g/cm^3).

a) Calcularemos la presión en libras sobre pulgada cuadrada, para después transformarla a atmósferas.

El área de la cuchilla es

$$A = (0.001)(3) \text{ pulg}^2 = 0.003 \text{ pulg}^2$$

Entonces, la presión ejercida por el hombre puede calcularse como

$$p = \frac{F}{A} = \frac{150 \text{ lb}}{0.003 \text{ pulg}^2} = 50\,000 \frac{\text{lb}}{\text{pulg}^2}$$

Haciendo la transformación antes referida

$$p = 50\,000 \frac{\text{lb}}{\text{pulg}^2} \left(\frac{1 \text{ atm}}{14.7 \text{ lb/pulg}^2} \right) = 3401 \text{ atm}$$

b) Para el equilibrio sólido-liquido

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{fus}}{\Delta V_{fus}} = \frac{\Delta H_{fus}}{T_{fus} \Delta V_{fus}} \quad (\text{XII-17})$$

donde

$$\Delta V_{fus} = \bar{V}_{liq} - \bar{V}_{sol} = \frac{18.015 \text{ g/mol}}{1 \text{ g/cm}^3} - \frac{18.015 \text{ g/mol}}{0.92 \text{ g/cm}^3} = -1.566 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

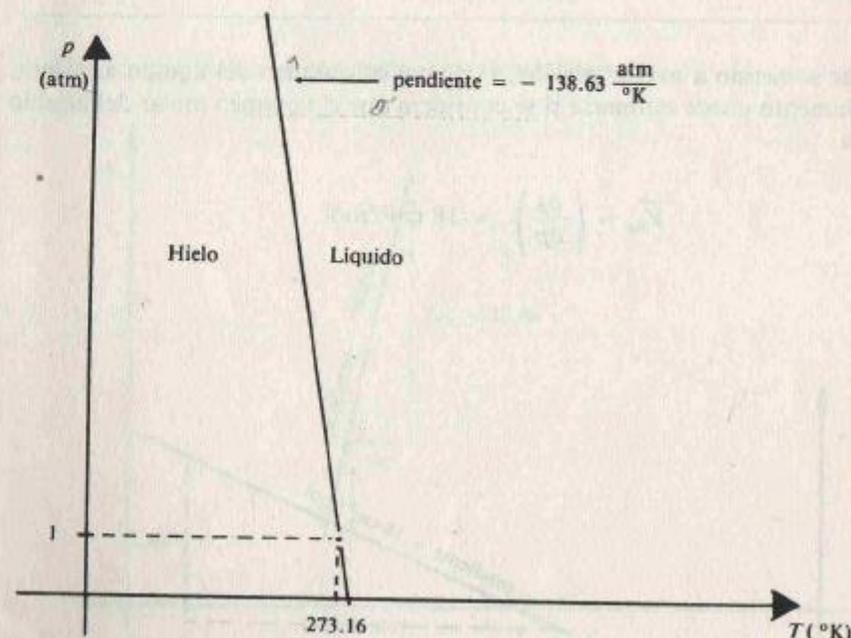
Sustituyendo en (XII-17) $T_{fus} = 273.16^\circ\text{K}$ y ΔH_{fus} expresado en $\text{atm}\cdot\text{cm}^3/\text{mol}$, es decir,

$$\Delta H_{fus} = 1436.3 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \left(\frac{1 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3}{0.02422 \text{ cal}} \right) = 59\,302 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol}}$$

obtenemos

$$\frac{dp}{dT} = \frac{59\,302 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}}{273.16^\circ\text{K}(-1.566 \text{ cm}^3/\text{mol})} = -138.63 \frac{\text{atm}}{^\circ\text{K}}$$

Suponiendo que esta pendiente no varía, podemos obtener el siguiente diagrama



La ecuación de la recta en el diagrama es

$$p - 1 = -138.63(T - 273.16)$$

de donde podemos despejar T como

$$T = \frac{p - 37869}{-138.63}$$

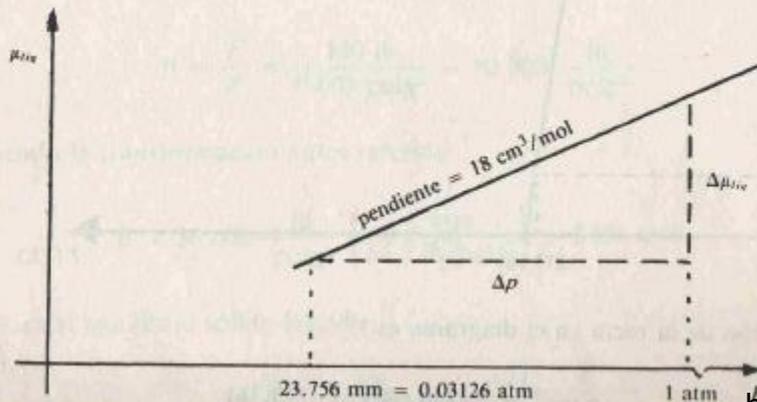
sustituyendo la presión obtenida en el inciso (a) obtenemos

$$T = 248.63^\circ\text{K} = -24.53^\circ\text{C}$$

- 12-11. El agua en estado líquido, bajo la presión del aire de 1 atm y a 25°C , tiene una mayor presión de vapor que la que tendría en la ausencia de la presión del aire. Calcular el aumento en la presión de vapor producido por la presión de la atmósfera sobre el agua. La densidad del agua es 1.00 g/cm^3 ; la presión de vapor (en ausencia de la presión del aire) es igual a 23.756 mm.

Por estar sometido a mayor presión, el potencial químico del líquido aumenta. Dicho aumento puede estimarse si se considera que el volumen molar del líquido no varía

$$\bar{V}_{liq} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$$



entonces

$$\frac{\Delta \mu_{liq}}{\Delta p} = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

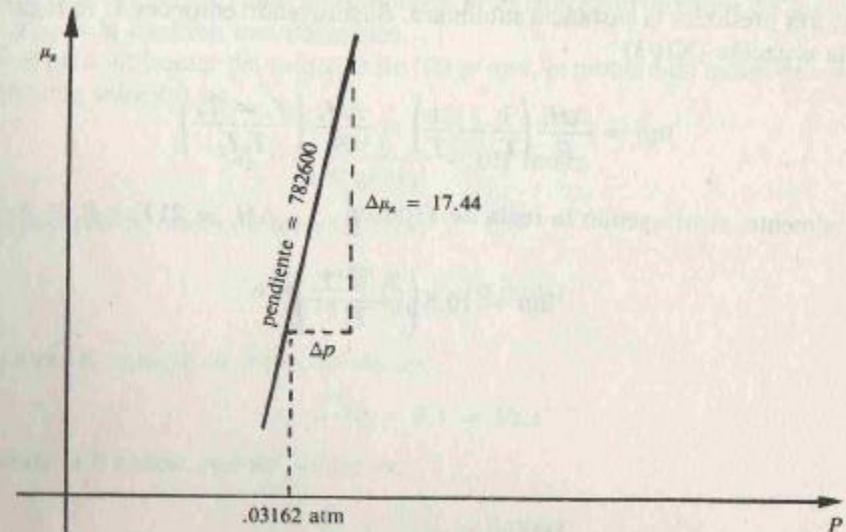
o sea que

$$\Delta \mu_{liq} = 18(0.96874 \text{ atm}) = 17.44 \frac{\text{atm} \cdot \text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Para que exista el equilibrio, $\mu_{liq} = \mu_{gas}$. Entonces, el potencial químico de la fase gaseosa debe incrementarse también en $17.44 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$. Sin embargo, para el gas la pendiente de un gráfico de potencial químico contra presión es mucho mayor, pudiendo calcularse de

$$\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p} \right)_T = \bar{V}_g = \frac{RT}{p} \Rightarrow \frac{82.05 \frac{\text{atm cm}^3}{^\circ\text{K mol}} (298.15^\circ\text{K})}{0.03126 \text{ atm}} = 782600 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$$

Con lo que podemos construir el siguiente diagrama



Del triángulo de la figura

$$782600 = \frac{17.44}{\Delta p}$$

así que Δp , el aumento de la presión de vapor, resulta

$$\Delta p = \frac{17.44}{782600} = 2.285 \times 10^{-5} \text{ atm} = 0.017 \text{ mm Hg}$$

12-12. Deducir la ecuación (12-4) del texto de Castellán:

$$\ln p = -10.5 \left(\frac{T_b - T_f}{T_f} \right)$$

donde p es la presión por debajo de la cual se observa sublimación para sustancias que obedecen la regla de Trouton.

Haremos uso de la ecuación (XII-3). Cuando la presión de vapor p sea tal que T coincida con la temperatura de fusión T_f (la cual no varía sensiblemente con la presión), el intervalo de temperatura donde la fase líquida será estable es nulo, y a menores presiones la sustancia sublimará. Sustituyendo entonces T_f en lugar de T en la ecuación (XII-3)

$$\ln p = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_f - T_b}{T_b T_f} \right)$$

Finalmente, sustituyendo la regla de Trouton $\Delta H_v = 21T_b$ y $R \cong 2 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}$

$$\ln p = 10.5 \left(\frac{T_f - T_b}{T_f} \right)$$

XIII

Soluciones: I. La solución ideal y las propiedades coligativas.

13-1. Supóngase que se prepara una serie de soluciones empleando 180 g de H_2O como solvente y 10 g de un soluto no volátil. ¿Cuál será la disminución relativa de la presión de vapor si el peso molecular del soluto es: 100 g/mol, 200 g/mol y 10000 g/mol?

Utilizando la expresión (13-2) del texto de Castellán, la disminución relativa de la presión de vapor está dada por:

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = x_2$$

donde p es la presión de vapor en equilibrio, p° es la presión de vapor del solvente puro y x_2 es la fracción mol del soluto.

Si el peso molecular del soluto es de 100 g/mol, el número de moles de soluto que tiene la solución es:

$$n_2 = \frac{10 \text{ g}}{100 \text{ g/mol}} = 0.1 \text{ moles}$$

El número de moles de solvente será:

$$n = \frac{180 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 10 \text{ moles}$$

y entonces el número de moles totales es:

$$n_r = 10 + 0.1 = 10.1$$

de donde la fracción mol del soluto es:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_r} = \frac{0.1}{10.1} = 0.0099$$

así que Δp , el aumento de la presión de vapor, resulta

$$\Delta p = \frac{17.44}{782600} = 2.285 \times 10^{-5} \text{ atm} = 0.017 \text{ mm Hg}$$

12-12. Deducir la ecuación (12-4) del texto de Castellán:

$$\ln p = -10.5 \left(\frac{T_b - T_f}{T_f} \right)$$

donde p es la presión por debajo de la cual se observa sublimación para sustancias que obedecen la regla de Trouton.

Haremos uso de la ecuación (XII-3). Cuando la presión de vapor p sea tal que T coincida con la temperatura de fusión T_f (la cual no varía sensiblemente con la presión), el intervalo de temperatura donde la fase líquida será estable es nulo, y a menores presiones la sustancia sublimará. Sustituyendo entonces T_f en lugar de T en la ecuación (XII-3)

$$\ln p = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_f - T_b}{T_b T_f} \right)$$

Finalmente, sustituyendo la regla de Trouton $\Delta H_v = 21T_b$ y $R \cong 2 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{K mol}}$

$$\ln p = 10.5 \left(\frac{T_f - T_b}{T_f} \right)$$

XIII

Soluciones: I. La solución ideal y las propiedades coligativas.

13-1. Supóngase que se prepara una serie de soluciones empleando 180 g de H_2O como solvente y 10 g de un soluto no volátil. ¿Cuál será la disminución relativa de la presión de vapor si el peso molecular del soluto es: 100 g/mol, 200 g/mol y 10000 g/mol?

Utilizando la expresión (13-2) del texto de Castellán, la disminución relativa de la presión de vapor está dada por:

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = x_2$$

donde p es la presión de vapor en equilibrio, p° es la presión de vapor del solvente puro y x_2 es la fracción mol del soluto.

Si el peso molecular del soluto es de 100 g/mol, el número de moles de soluto que tiene la solución es:

$$n_2 = \frac{10 \text{ g}}{100 \text{ g/mol}} = 0.1 \text{ moles}$$

El número de moles de solvente será:

$$n = \frac{180 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 10 \text{ moles}$$

y entonces el número de moles totales es:

$$n_r = 10 + 0.1 = 10.1$$

de donde la fracción mol del soluto es:

$$x_2 = \frac{n_2}{n_r} = \frac{0.1}{10.1} = 0.0099$$

De la misma forma, si el soluto tiene un peso molecular de 200 g/mol tenemos:

$$n_2 = \frac{10}{200} = 0.05$$

$$n_T = 10 + 0.05 = 10.05$$

$$x_2 = \frac{0.05}{10.05} = 0.005$$

Y para un soluto de peso molecular 10000 g/mol tendremos:

$$n_2 = \frac{10}{10000} = 0.001$$

$$x_2 = \frac{0.001}{10.001} = 0.0001$$

13-2. a) Representar gráficamente el valor de p/p° en función de x_2 , la fracción molar de soluto, para una solución ideal.

b) Trazar la gráfica de p/p° en función de la molalidad del soluto si el solvente es agua.

c) Supóngase que el solvente tiene un alto peso molecular; por ejemplo, tolueno. ¿Cómo afecta este hecho a la gráfica de p/p° contra x_2 ?

d) Evaluar la derivada de $(p^\circ - p)/p^\circ$ con respecto a m , cuando $m \rightarrow 0$.

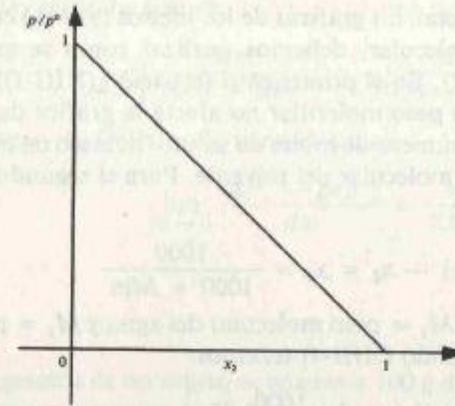
a) La expresión (13-2) del texto indica que:

$$p^\circ - p = x_2 p^\circ$$

de donde el cociente p/p° es:

$$p/p^\circ = 1 - x_2 \quad (\text{XIII-1})$$

Si graficamos p/p° v.s. x_2 , la ecuación (XIII-1) indica que encontraremos una recta que pasa por $p/p^\circ = 1$ (cuando $x_2 = 0$) y por $p/p^\circ = 0$ (cuando $x_2 = 1$). Entonces, para una solución ideal, la gráfica de p/p° en función de x_2 es una recta como la indicada en la figura:



b) Usando la expresión (13-2) del texto tenemos que:

$$p/p^\circ = 1 - x_2 = x_1$$

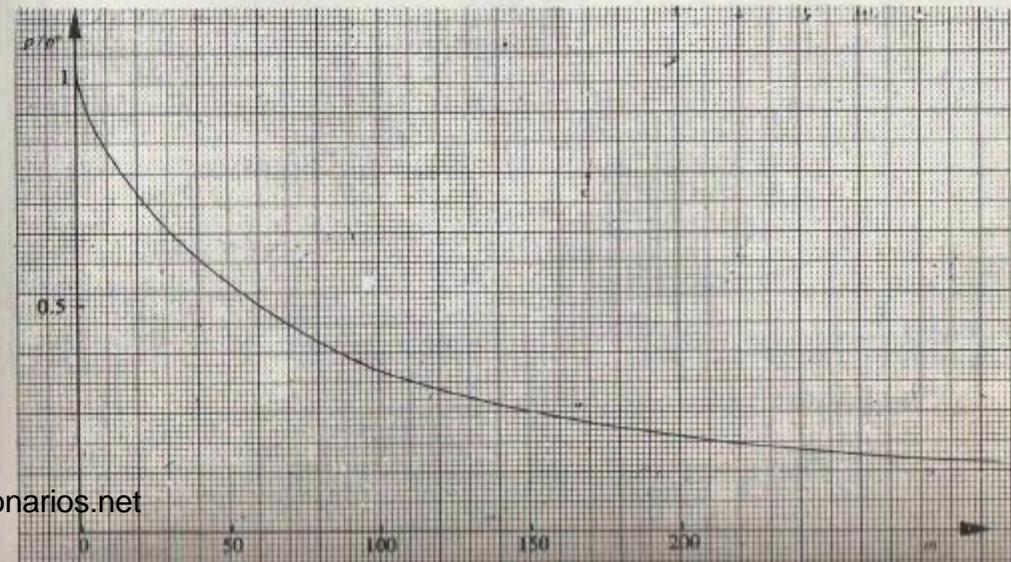
donde x_1 , la fracción mol del solvente, está dada por la expresión (13-17) del texto como:

$$x_1 = \frac{1}{1 + (Mm/1000)} \quad (\text{XIII-2})$$

Si el solvente es agua $M = 18$, y (XIII-2) es:

$$p/p^\circ = \frac{1}{1 + (18m/1000)} = \frac{55.55}{m + 55.55} \quad (\text{XIII-3})$$

La expresión (XIII-3) nos da la relación entre el cociente p/p° y la molalidad m del soluto. La gráfica de p/p° v.s. m es la que se muestra en la figura:



c) Para estudiar como se afectan las gráficas de los incisos (a) y (b) cuando el solvente tiene un alto peso molecular, debemos analizar como se modifican las ecuaciones (XIII-1) y (XIII-2). En el primer caso (ecuación (XIII-1)) el hecho de que el solvente tenga un alto peso molecular no afecta la gráfica de p/p° v.s. x_2 puesto que la relación $x_2 = \text{número de moles de soluto/número de moles totales}$, no se ve alterada por el peso molecular del solvente. Para el segundo caso, podemos reescribir (XIII-2) como:

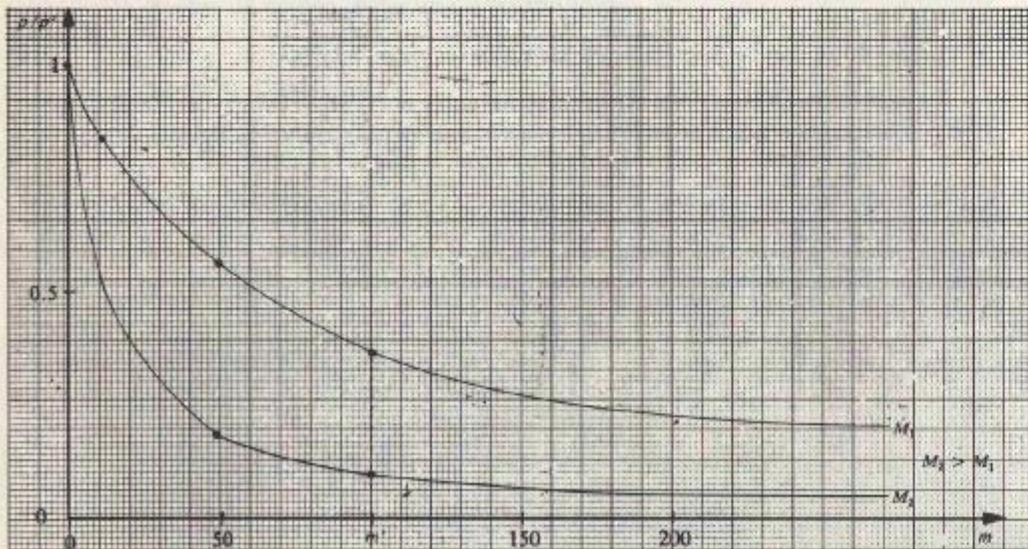
$$p/p^\circ = 1 - x_2 = x_1 = \frac{1000}{1000 + Mm} \quad (\text{XIII-4})$$

Supongamos, ahora, que $M_1 = \text{peso molecular del agua}$ y $M_2 = \text{peso molecular del tolueno}$. Entonces usando (XIII-4) tenemos:

$$p/p^\circ = \frac{1000}{1000 + M_1 m}$$

$$p/p^\circ = \frac{1000}{1000 + M_2 m}$$

Como $M_2 > M_1$, para la misma molalidad, el cociente p/p° es menor para el caso del tolueno. Es decir, si el solvente tiene un alto peso molecular, la curva de p/p° v.s. m decae más rápidamente. Esto se muestra en la figura adyacente, en donde para la molalidad m' el cociente p/p° es menor en el caso del solvente con peso molecular mayor:



d) Combinando las ecuaciones (XIII-1) con (XIII-2) tenemos:

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = x_2 = 1 - x_1 = 1 - \frac{1}{1 + \frac{Mm}{1000}} = \frac{Mm}{1000 + Mm} \quad (\text{XIII-5})$$

cuya derivada respecto a m es:

$$\frac{d(p^\circ - p/p^\circ)}{dm} = \frac{d}{dm} \left[\frac{Mm}{1000 + Mm} \right] = \frac{M}{1000 + Mm} + \frac{M^2 m}{(1000 + Mm)^2} \quad (\text{XIII-6})$$

Cuando $m \rightarrow 0$, (XIII-6) tiene el límite:

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{d(p^\circ - p/p^\circ)}{dm} = \frac{M}{1000}$$

13-3. Veinte gramos de un soluto se añaden a 100 g de agua a 25°C. La presión de vapor de agua pura es de 23.76 mm; la presión de vapor de la solución es de 22.41 mm.

- Calcular el peso molecular del soluto
- ¿Qué cantidad de este soluto se necesita añadir a 100 g de agua para reducir la presión de vapor a la mitad del valor para el agua pura?

a) El peso molecular del soluto está dado por:

$$M_2 = \frac{m_2}{n_2} \quad (\text{XIII-7})$$

Para calcular n_2 , el número de moles de soluto, podemos hacer uso de la ecuación:

$$\begin{aligned} x_2 &= \frac{n_2}{n_1 + n_2} \\ x_2 n_1 + x_2 n_2 - n_2 &= 0 \\ n_2 &= \frac{-x_2 n_1}{x_2 - 1} \end{aligned} \quad (\text{XIII-8})$$

donde x_2 , puede calcularse usando (13-2):

$$x_2 = \frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{23.76 \text{ mm} - 22.41 \text{ mm}}{23.76 \text{ mm}} = 0.05681$$

y el número de moles del solvente n_1 como:

$$n_1 = \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = 5.555 \text{ moles}$$

Con ello (XIII-8) toma el valor de:

$$n_2 = \frac{-0.05681(5.555)}{0.05681 - 1} = 0.33467$$

Sustituyendo en (XIII-7) encontramos:

$$M_2 = \frac{20 \text{ g}}{0.33467 \text{ mol}} = 59.76 \text{ g/mol}$$

b) Si la presión de vapor que se desea es la mitad del vapor para el agua pura, entonces:

$$p = \frac{23.76 \text{ mm}}{2} = 11.88 \text{ mm}$$

Usando (13-2) la fracción mol x_2 es ahora:

$$x_2 = \frac{p^\circ - p}{p} = \frac{23.76 - 11.88}{23.76} = 0.5$$

y usando (XIII-8) el número de moles de soluto n_2 es:

$$n_2 = \frac{-0.5(5.555)}{1 - 0.5} = 5.555$$

Finalmente, empleamos (XIII-7) para encontrar la masa m_2 :

$$m_2 = n_2 M_2 = 5.555 \text{ mol} \times 59.76 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 331.99 \text{ g}$$

13-4. El calor de fusión del agua en la temperatura de congelación es 1.4363 kcal/mol; calcular la temperatura de congelación del agua en soluciones que tienen una fracción molar de agua igual a: 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2. Representar los valores de T contra x .

La relación entre la temperatura de congelación T de una solución y la fracción mol del solvente está dada por la expresión (13-16) del texto de Castellan que indica:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \ln x}{\Delta H_{fus}} \quad (\text{XIII-9})$$

Para una solución con $x = 1.0$, sustituyendo valores en (XIII-9) encontramos:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - \frac{R \ln 1}{\Delta H_{fus}} ; \frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} ; T = T_0 = 273.15^\circ\text{K}$$

<http://librosolucionarios.net>

Si $x = 0.8$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{273.15^\circ\text{K}} - \frac{(1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}) \ln 0.8}{1436.3 \text{ cal/mol}} ; T = 251.9^\circ\text{K}$$

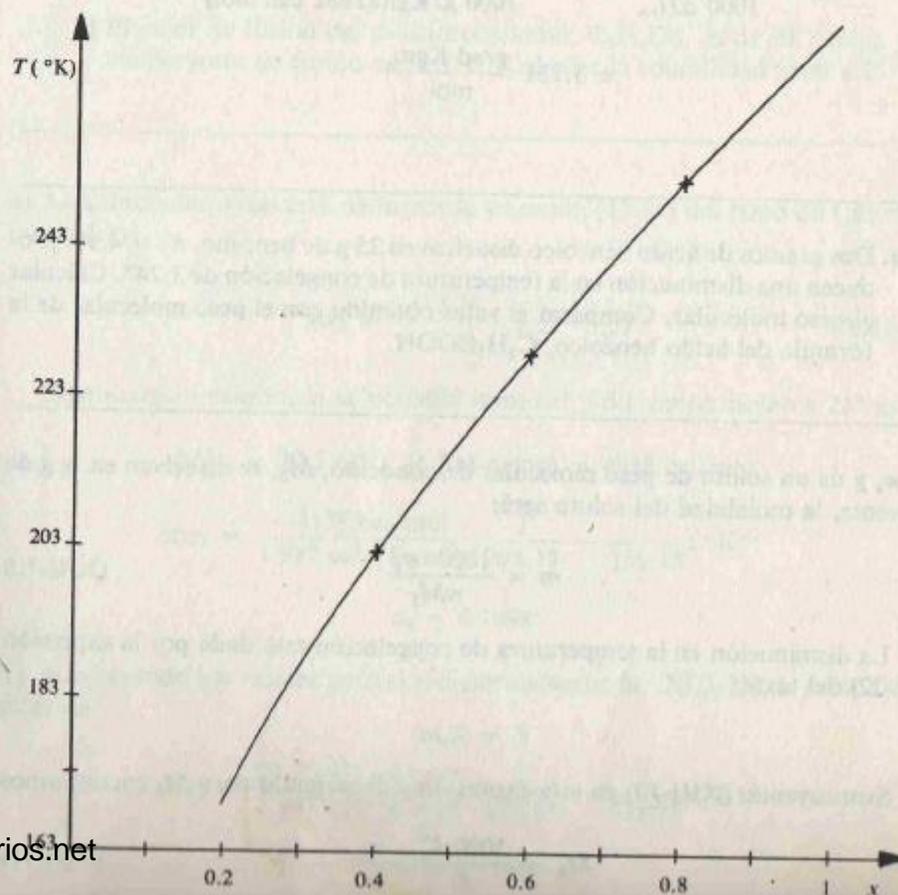
Con el mismo procedimiento para $x = 0.6, 0.4, 0.2$ encontramos:

$$x = 0.6 \quad \frac{1}{T} = \frac{1}{273.15^\circ\text{K}} - \frac{(1.987)(\ln 0.6)}{1436.3} ; T = 228.95^\circ\text{K}$$

$$x = 0.4 \quad T = 202.89^\circ\text{K}$$

$$x = 0.2 \quad T = 169.49^\circ\text{K}$$

La representación gráfica de estos valores se muestra en la figura:



13-5. El calor de fusión del ácido acético es de 44.7 cal/g en la temperatura de fusión 16.58°C. Calcular la constante de disminución de la temperatura de congelación para este ácido.

El peso molecular del ácido acético es de 60 g/mol, de tal forma que el calor de fusión expresado en cal/mol es:

$$44.7 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \times 60 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 2682 \text{ cal/mol}$$

Usando la expresión (13-20) la constante de disminución de la temperatura de congelación es:

$$K_f = \frac{MRT_o^2}{1000 \Delta H_{fus}} = \frac{60 \text{ g/mol}(1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol})(289.73^\circ\text{K})^2}{1000 \text{ g/Kgm}(2682 \text{ cal/mol})}$$

$$= 3.731 \frac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}}$$

13-6. Dos gramos de ácido benzoico disueltos en 25 g de benceno, $K_f = 4.90$, producen una disminución en la temperatura de congelación de 3.24°. Calcular el peso molecular. Comparar el valor obtenido con el peso molecular de la fórmula del ácido benzoico, $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Si w_2 g de un soluto de peso molecular desconocido, M_2 , se disuelven en w g de solvente, la molalidad del soluto será:

$$m = \frac{1000 w_2}{wM_2} \quad (\text{XIII-10})$$

La disminución en la temperatura de congelación está dada por la expresión (13-22) del texto:

$$\theta_f = K_f m$$

Sustituyendo (XIII-10) en esta expresión y despejando para M_2 encontramos

$$M_2 = \frac{1000 K_f}{\theta_f} \frac{w_2}{w} \frac{m_0}{m_0}$$

Sustituyendo valores el peso molecular M_2 es:

$$M_2 = \frac{1000 \text{ g/Kgm}(4.9^\circ\text{K Kgm/mol})}{3.24^\circ\text{K}} \left(\frac{2\text{g}}{25 \text{ g}}\right) = 120.987 \text{ g/mol}$$

Por otra parte, el peso molecular del ácido benzoico, utilizando su fórmula química es de 122 g. El error cometido al calcular el peso molecular con (XIII-11) es entonces:

$$\% \text{ error} = \frac{122 - 120.987}{122} \times 100 = 0.83\%$$

13-7. a) El calor de fusión por gramo de p-dibromobenceno, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$, es de 20.5 cal/g; la temperatura de fusión es 86°C. Calcular la solubilidad ideal a 25°C.

b) El calor de fusión del p-diclorobenceno, $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, es de 29.7 cal/g y la temperatura de fusión es 52.7°C. Calcular la solubilidad ideal a 25°C.

a) La solubilidad ideal está dada por la ecuación (13-25) del texto de Castellan que indica:

$$\ln x_2 = -\frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right) \quad (\text{XIII-12})$$

Sustituyendo valores, la solubilidad ideal del p-dibromobenceno a 25° es:

$$\Delta H_{fus} = 20.5 \text{ cal/g} \times 236 \text{ g/mol} = 4838 \text{ cal/mol}$$

$$\ln x_2 = \frac{-4838 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{359.15}\right) ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$x_2 = 0.2498$$

b) Sustituyendo los valores para el p-diclorobenceno en (XIII-12), la solubilidad ideal es:

$$\ln x_2 = \frac{29.7(147) \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}} \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{325.85}\right) ^\circ\text{K}^{-1}$$

$$x_2 = 0.5344$$

13-8. Calcular la constante de aumento de la temperatura de ebullición para cada una de las siguientes sustancias.

Sustancia	T_b , °C	Q_{vap} cal/g
Acetona $(CH_3)_2CO$	56.1	124.5
Benceno C_6H_6	80.2	94.3
Cloroformo $CHCl_3$	61.5	59.0
Metano CH_4	-159	138
Acetato de etilo $CH_3CO_2C_2H_5$	77.2	102

Representar los valores de K_b contra el producto MT_b .

La constante de aumento en la temperatura de ebullición puede calcularse con la expresión (13-34) del texto:

$$K_b = \frac{MRT_b^2}{1000 \Delta H_{vap}} \quad (\text{XIII-13})$$

Como $p = \text{cte}$, entonces $Q_{vap} = \Delta H_{vap}$, y entonces para la acetona sustituyendo valores en (XIII-13) tenemos:

$$\Delta H_{vap} = 124.5 \text{ cal/g} \times 58 \text{ g/mol} = 7221 \text{ cal/mol}$$

$$K_b = \frac{58 \text{ g/mol}(1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol})(56.1 + 273.15)^2}{1000 \text{ g/Kgm}(7221 \text{ cal/mol})}$$

$$K_b = 1.73 \text{ grad Kgm/mol}$$

Siguiendo el mismo procedimiento para las demás sustancias se encuentra:

$$\text{Benceno } K_b = \frac{78(1.987)(80.2 + 273.15)^2}{1000(94.3 \times 78)} ; K_b = 2.63 \frac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}}$$

$$\text{Cloroformo } K_b = \frac{119.5(1.987)(61.5 + 273.15)^2}{1000(59 \times 119.5)} ; K_b = 3.771 \frac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}}$$

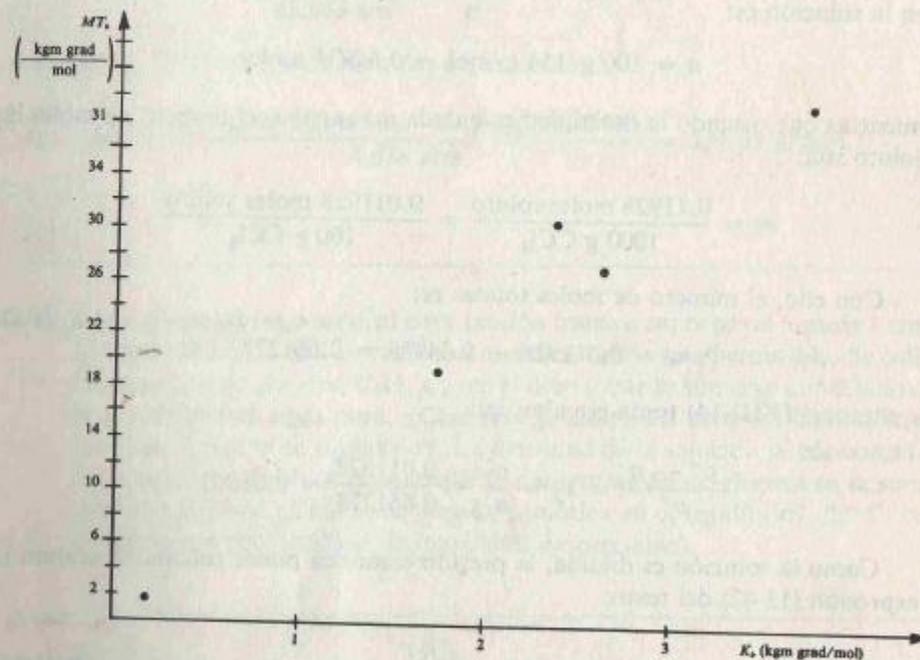
$$\text{Metano } K_b = \frac{16(1.987)(273.15 - 159)^2}{1000(16 \times 138)} ; K_b = 0.1876 \frac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}}$$

$$\text{Acetato de etilo } K_b = \frac{88(1.987)(77.2 + 273.15)^2}{1000(102 \times 88)} ; K_b = 2.391 \frac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}}$$

Con éstos cálculos podemos construir la siguiente tabla:

Sustancia	K_b (grad Kgm/mol)	MT_b Kgm grad/mol
Acetona	1.73	19.096
Benceno	2.63	27.561
Cloroformo	3.771	39.990
Metano	0.1876	1.826
Acetato de etilo	2.391	30.830

y la gráfica de K_b v.s. MT_b es la indicada en la figura:



13-9. Al agregar 3 g de una sustancia a 100 g de CCl_4 , aumenta la temperatura de ebullición de ésta en 0.60° ; $K_b = 5.03$. Calcular la disminución de la temperatura de congelación, $K_f = 31.8$, la disminución relativa de la presión de vapor, la presión osmótica a 25°C , y el peso molecular de la sustancia. La densidad del CCl_4 es 1.59 g/cm^3 .

A partir de (13-35) podemos calcular la molalidad de la solución como:

$$m = \frac{\theta_b}{K_b} = \frac{0.6 \text{ grad}}{5.03 \text{ grad Kgm/mol}} = 0.11928 \text{ mol/Kgm}$$

Usando (13-22), la disminución en la temperatura de congelación es:

$$\theta_f = K_f m = 31.8 \frac{\text{grad Kgm}}{\text{mol}} (0.11928 \frac{\text{mol}}{\text{Kgm}}) = 3.7931 \text{ grad}$$

La disminución relativa de la presión de vapor es con (13-2):

$$x_2 = \frac{p^o - p}{p^o} \quad (\text{XIII-14})$$

Usando el peso molecular del CCl_4 , el número de moles de solvente presentes en la solución es:

$$n = 100 \text{ g} / 154 \text{ g/mol} = 0.64935 \text{ moles}$$

mientras que, usando la molalidad calculada más arriba, el número de moles de soluto son:

$$m = \frac{0.11928 \text{ moles soluto}}{1000 \text{ g CCl}_4} = \frac{0.011928 \text{ moles soluto}}{100 \text{ g CCl}_4}$$

Con ello, el número de moles totales es:

$$n_r = 0.011928 + 0.64935 = 0.661278$$

y entonces (XIII-14) toma el valor de:

$$\frac{p^o - p}{p^o} = x_2 = \frac{n_2}{n_r} = \frac{0.011928}{0.661278} = 0.01803$$

Como la solución es diluida, la presión osmótica puede calcularse usando la expresión (13-42) del texto:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V} \quad (\text{XIII-15})$$

donde el volumen V es:

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100 \text{ g}}{1.59 \text{ g/cm}^3} = 62.893 \text{ cm}^3$$

Con ello (XIII-15) toma el valor de:

$$\pi = \frac{0.011928 \text{ mol}(0.082 \text{ lt atm/}^\circ\text{K mol})(298.15^\circ\text{K})}{0.062893 \text{ lt}} = 4.636 \text{ atm}$$

Si w_2 g de soluto se disuelven en 1 litro de solución, entonces la presión osmótica puede expresarse como:

$$\pi = \frac{w_2}{M_2} RT$$

de donde el peso molecular M_2 es:

$$M_2 = \frac{w_2 RT}{\pi} \quad (\text{XIII-16})$$

El volumen de nuestra solución es de 62.893 cm^3 , por tanto los gramos de soluto en un litro de solución serían:

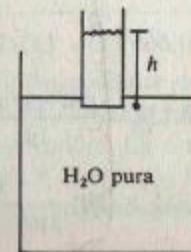
$$\left(\frac{3 \text{ g}}{62.893 \text{ cm}^3}\right) \frac{1000 \text{ cm}^3}{\text{lt}} = 47.7 \text{ g/lt}$$

y entonces, (XIII-16) no dá para M_2 un valor de:

$$M_2 = \frac{47.7 \text{ g/lt}(0.082 \text{ lt atm/}^\circ\text{K mol})(298.15^\circ\text{K})}{4.636 \text{ atm}} = 251.55 \text{ g/mol}$$

- 13-10. Considérese un tubo vertical cuya sección transversal tiene un área de 1 cm^2 . El fondo del tubo está cerrado con una membrana semipermeable. Se coloca un gramo de glucosa, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, en el tubo y éste se sumerge por el lado de la membrana en agua pura. ¿Cuál será la altura del nivel del líquido en el tubo, en el punto de equilibrio?. La densidad de la solución puede considerarse como 1 g/cm^3 ; se supone que la concentración de glucosa en la solución es uniforme ¿Cuál es la presión osmótica en el equilibrio? (25°C ; supóngase una profundidad de inmersión despreciable).

El experimento descrito en el enunciado está ejemplificado en la siguiente figura:



donde h es la altura del nivel del líquido en el tubo.

Como el de la sección transversal del tubo es 1 cm^2 tenemos

$$A = \pi r^2 = 1 \text{ cm}^2 \quad (\text{XIII-17})$$

y el volumen ocupado por el líquido en el tubo será:

$$V = \pi r^2 h = Ah \quad (\text{XIII-18})$$

Por otro parte usando (13-42) del texto, el producto πV es:

$$\pi V = n_2 RT \quad (\text{XIII-19})$$

donde n_2 , número de moles de glucosa puede calcularse como:

$$\frac{1 \text{ g}}{180 \text{ g/mol}} = 0.00555 \text{ moles}$$

Sustituyendo en (XIII-19)

$$\pi V = 0.00555 \text{ moles} \left(\frac{82.05 \text{ cm}^3 \text{ atm}}{\text{°K mol}} \right) (298.15 \text{ °K}) = 135.77 \text{ cm}^3 \text{ atm} \quad (\text{XIII-20})$$

Además, como la presión osmótica es la presión hidrostática en la superficie del agua pura (no inmersión) tenemos que:

$$\pi = \theta \rho h \quad (\text{XIII-21})$$

Sustituyendo (XIII-18) encontramos:

$$\pi = \frac{\theta \rho V}{A} = \frac{1 \text{ g/cm}^3 (980.665 \text{ cm/seg}^2) V}{1 \text{ cm}^2} \quad (\text{XIII-22})$$

$$\frac{\pi}{V} = 980.665 \frac{\text{g}}{\text{cm}^4 \text{seg}^2}$$

Las ecuaciones (XIII-22) y (XIII-20) son un sistema de dos ecuaciones con incógnitas π y V . Sustituyendo (XIII-22) en (XIII-20) encontramos (transformando unidades):

$$V(980.665 V) = 135.77$$

$$V^2 = 0.13844 \frac{\text{cm}^7 \text{seg}^2 \text{ atm}}{\text{g}}$$

$$V^2 = 0.13844 \frac{\text{cm}^7 \text{seg}^2 \text{ atm}}{\text{g}} \left(1.01325 \times 10^6 \frac{\text{g}}{\text{atm seg}^2 \text{ cm}} \right) = 1.4028 \times 10^5 \text{ cm}^6$$

$$V = 374.541 \text{ cm}^3$$

y entonces, usando (XIII-18), la altura h es:

$$h = \frac{374.541 \text{ cm}^3}{1 \text{ cm}^2} = 374.541 \text{ cm}$$

Usando (XIII-20), la presión osmótica toma el valor:

$$\pi = \frac{135.77 \text{ cm}^3 \text{ atm}}{374.541 \text{ cm}^3}$$

$$\pi = 0.3624 \text{ atm}$$

13-11. Si se disuelve 6 g de urea $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, en un litro de solución, calcular la presión osmótica de la solución a 27°C .

Utilizando el peso molecular de la urea, el número de moles de ésta presentes en la solución es:

$$6 \text{ g} / 60 \text{ g/mol} = 0.1 \text{ moles}$$

Como tenemos un litro de solución, la concentración C de urea en la solución será:

$$C = \frac{0.1 \text{ moles}}{1 \text{ litro}}$$

y entonces, usando la ecuación (13-42) del texto, la presión osmótica sería:

$$\pi = CRT = 0.1 \text{ mol/l} (0.082 \text{ lt atm/°K mol}) (300.15 \text{ °K}) = 2.461 \text{ atm}$$

13-12. Supóngase que ΔH_{fus} es independiente de la temperatura y que el termómetro disponible puede medir, con una precisión de $\pm 0.01^\circ$, la disminución de la temperatura de congelación. La ecuación para la disminución de la temperatura de congelación $\theta_f = K_f m$, se basa en la condición límite $m = 0$. ¿A qué molalidad esta aproximación no predecirá ya el resultado dentro del error experimental?

La ecuación $\theta_f = K_f m$, para la disminución de la temperatura de congelación, se obtiene utilizando la expresión (13-19) del texto con la condición límite $m = 0$. Si no empleamos esta condición límite podemos obtener una expresión para θ_f que sea válida en todo el rango posible de molalidades. Para ello, tomaremos la expresión (13-19) del texto que indica:

$$-dT = \frac{MRT^2}{1000\Delta H_{fus}} \frac{dm}{1 + Mm/1000} \quad (\text{XIII-23})$$

Esta expresión puede escribirse como:

$$\frac{-dT}{T^2} = \frac{MR}{\Delta H_{fus}} \frac{dm}{(1000 + Mm)}$$

Integrando esta expresión:

$$\int_{T_o}^T -\frac{dT}{T^2} = \frac{MR}{\Delta H_{fus}} \int_0^m \frac{dm}{1000 + Mm}$$

$$\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} = \frac{T_o - T}{TT_o} = \frac{MR}{\Delta H_{fus}} \left[\frac{1}{M} \ln(1000 + Mm) \right]_0^m$$

Sustituyendo $T_o - T = \theta_f$ y $T = T_o - \theta_f$ tenemos:

$$\frac{\theta_f}{T_o(T_o - \theta_f)} = \frac{R}{\Delta H_{fus}} [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000]$$

Despejando ahora θ_f alcanzamos:

$$\frac{\theta_f}{(T_o - \theta_f)T_o} = \frac{\theta_f}{T_o^2 - T_o\theta_f} = \frac{R}{\Delta H_{fus}} [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000]$$

$$\theta_f = \frac{RT_o^2}{\Delta H_{fus}} [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000] - \frac{RT_o}{\Delta H_{fus}} \theta_f [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000]$$

$$\theta_f = \frac{\frac{RT_o^2}{\Delta H_{fus}} [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000]}{1 + \frac{RT_o}{\Delta H_{fus}} [\ln(1000 + Mm) - \ln 1000]} \quad (\text{XIII-24})$$

Si suponemos ahora que el solvente es agua, (XIII-24) toma la forma:

$$\theta_f = \frac{\frac{1.987 \text{ cal/mol}(273.15)^2 \text{°K}^2}{1436.3 \text{ cal/mol}} [\ln(1000) + 18m] - \ln 1000}{1 + \frac{1.987 \text{ cal/mol } 273.15 \text{°K}}{1436.3 \text{ cal/mol}} [\ln(1000) + 18m] - \ln 1000}$$

$$\theta_f = \frac{103.218 [\ln(1000) + 18m] - 6.90775}{1 + 0.37788 [\ln(1000) + 18m] - 6.90775} \quad (\text{XIII-25})$$

mientras que, la ecuación $\theta_f = K_f m$ es, tomando el valor de $K_f = 1.86$ para el agua:

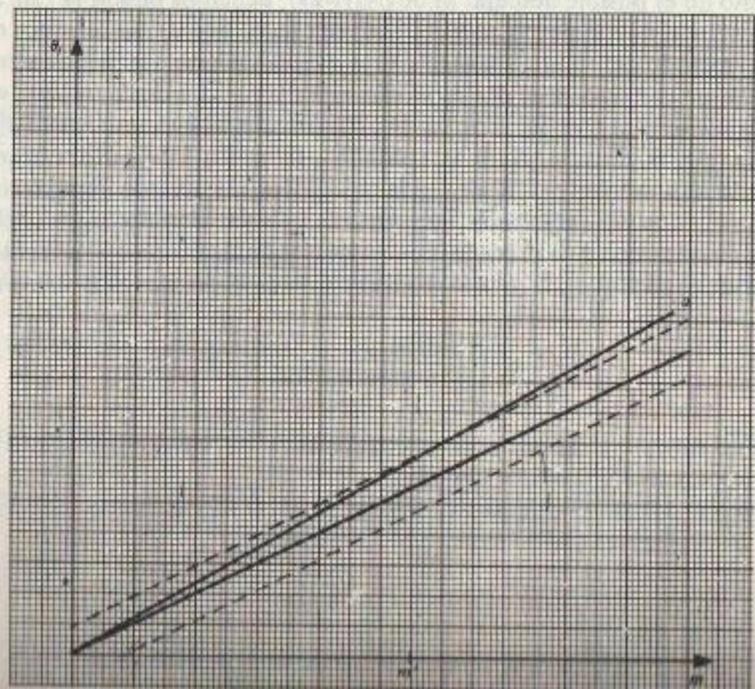
$$\theta_f = 1.86 m \quad (\text{XIII-26})$$

Como la ecuación (XIII-25) no tiene ninguna aproximación, los valores de θ_f que se medirían en el laboratorio, con el termómetro disponible, estarían entre los valores proporcionados por las siguientes ecuaciones:

$$\theta_f = \frac{103.218 [\ln(1000) + 18m] - 6.90775}{1 + 0.37788 [\ln(1000) + 18m] - 6.90775} + 0.01 \quad (\text{XIII-27})$$

$$\theta_f = \frac{103.218 [\ln(1000) + 18m] - 6.90775}{1 + 0.37788 [\ln(1000) + 18m] - 6.90775} - 0.01 \quad (\text{XIII-28})$$

En la figura adjunta (θ_f v.s. m) se muestran las ecuaciones (XIII-25) en línea continua, y (XIII-27) y (XIII-28) en línea discontinua. El espacio entre estas dos líneas discontinuas representa, para una m dada, el rango de valores de θ_f que podemos medir experimentalmente con nuestro termómetro. La recta marcada como a en la figura es la ecuación aproximada (XIII-26). Como puede verse esta recta permanece entre las líneas discontinuas, sólo para un cierto intervalo de molalidades m ; en este rango la ecuación (XIII-26) predice correctamente, dentro del error experimental, el valor de θ_f ; sin embargo, a partir de la molalidad m' la ecuación (XIII-26) se sale de la franja de confianza definida por las líneas discontinuas; a partir de este valor m' , para el agua, la ecuación (XIII-26) ya no predecirá a θ_f dentro del valor experimental.



Las conclusiones establecidas más arriba pueden verse de manera numérica si construimos la siguiente tabla:

m	θ_f			
	(XIII-25)	(XIII-27)	(XIII-28)	(XIII-26)
0.1	0.18604	0.19604	0.17604	0.186
0.2	0.37095	0.38095	0.36095	0.372
0.3	0.55529	0.56529	0.54529	0.558
0.4	0.73904	0.74904	0.72904	0.744
0.5	0.92222	0.93222	0.91222	0.930
0.6	1.10483	1.11483	1.09483	1.116
0.7	1.28687	1.29687	1.27687	1.302
0.8	1.46834	1.47834	1.45834	1.488

Observando esta tabla puede verse que para alguna molalidad m entre 0.5 y 0.6 el valor de θ_f , predecido por la ecuación (XIII-26) se sale del intervalo de confianza definido por (XIII-27) y (XIII-28). Para hallar el valor preciso en que esto ocurre debemos hallar la intersección entre (XIII-26) y (XIII-27), es decir

$$f(m) = 1.86m = \frac{103.218[\ln(1000 + 18m) - 6.90775]}{1 + 0.37788[\ln(1000 + 18m) - 6.90775]} - 0.01 = 0 \quad (\text{XIII-29})$$

Como no es posible despejar m de (XIII-29), debemos buscar la raíz de (XIII-29) empleando un método numérico. Usaremos uno de los más sencillos conocido como el método del "punto medio". Este método, a grandes rasgos, consiste en:

Dado un intervalo $[a, b]$ donde se encuentre la raíz (es decir $f(a)f(b) < 0$), calcular su punto medio como $x_0 = (a + b)/2$. Probar si x_0 es una buena aproximación a la raíz, es decir, si $|f(x_0)| < \epsilon$ donde ϵ la hemos fijado arbitrariamente. Si x_0 no es la raíz, se averigua, ahora, si la raíz está en el intervalo $[a, x_0]$ ó en el intervalo $[x_0, b]$. Una vez definido esto se vuelve a calcular el punto medio del intervalo donde esté la raíz y se procede como antes. En nuestro caso el intervalo donde está la raíz es $[0.5, 0.6]$. El punto medio es $x_0 = 0.55$ donde (XIII-29) toma el valor

$$|f(0.55)| = 0.0006$$

Como ésta no es aún una buena aproximación, buscamos en que intervalo $[0.5, 0.55]$ y $[0.55, 0.6]$ está la raíz.

Como $f(0.55)f(0.6) < 0$, la raíz está en $[0.55, 0.6]$ y el nuevo punto medio es 0.575. Si evaluamos (XIII-29) en 0.575 tenemos:

$$|f(0.575)| = 0.0002$$

y entonces 0.575 es una buena aproximación de la raíz de (XIII-29).

De esta manera para molalidades por arriba de 0.575 la ecuación (XIII-26) ya no predecirá θ_f dentro del error experimental.

13-13. Si el calor de fusión depende de la temperatura según la expresión:

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_o + \Delta Cp(T - T_o)$$

donde ΔC_p es constante, entonces el valor de θ_f puede expresarse en la forma $\theta_f = am + bm^2 + \dots$ donde a y b son constantes. Calcule los valores de a y b (Sugerencia: ésta es una serie de Taylor, por tanto, evaluar $(\partial^2\theta_f/\partial m^2)$ para $m = 0$).

Si siguiendo la sugerencia, como $\theta_f = am + bm^2$ es una serie de Taylor entonces

$$a = \left. \frac{\partial \theta_f}{\partial m} \right|_{m=0} \quad (\text{XIII-30})$$

$$b = \left. \frac{\partial^2 \theta_f}{\partial m^2} \right|_{m=0} / 2! \quad (\text{XIII-31})$$

La expresión (13-19) del texto de Castellan indica:

$$dT = \frac{-MRT^2}{1000 \Delta H_{fus}} \frac{dm}{(1 + Mm/1000)}$$

Como $\theta_f = T_o - T$ entonces $d\theta = -dT$, y la expresión cambia a

$$\frac{d\theta}{dm} = \frac{MRT^2}{1000 \Delta H_{fus}} \frac{1}{(1 + Mm/1000)}$$

Cuando $m \rightarrow 0$, $T \rightarrow T_o$ y entonces (XIII-30) es:

$$\left. \frac{d\theta}{dm} \right|_{m=0} = a = \frac{MRT_o^2}{1000 \Delta H_{fus}} = K_f \zeta_f$$

Usando (13-19) en (XIII-31) encontramos:

$$\frac{d^2\theta}{dm^2} = \frac{d}{dm} \left(\frac{d\theta}{dm} \right) = \frac{d}{dm} \left[\frac{MRT^2}{1000 \Delta H_{fus}} \frac{1000}{1000 + Mm} \right]$$

pero

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_o + \Delta Cp(T - T_o) = \Delta H_o + \Delta Cp\theta_f$$

y entonces:

$$\frac{d^2\theta}{dm^2} = \frac{d}{dm} \left[\frac{MRT^2}{1000 \Delta H_o + \Delta H_o m - 1000 \Delta Cp\theta - \Delta Cp\theta Mm} \right]$$

Esta derivada es igual a:

$$\frac{d^2\theta}{dm^2} = \frac{2MRT \, dT/dm}{(1000 \Delta H_o + Mm \Delta H_o - 1000 \Delta Cp\theta - \Delta Cp\theta Mm)} - \frac{MRT^2(M\Delta H_o - 1000 \Delta Cp\theta/dm - \Delta Cp\theta M - \Delta Cp\theta Mm/dm)}{(1000 \Delta H_o + Mm \Delta H_o - 1000 \Delta Cp\theta - \Delta Cp\theta Mm)^2} \quad (\text{XIII-32})$$

Cuando $m \rightarrow 0$, $\theta = T_o - T = 0$, $d\theta/dm = K_f$, $dT/dm = -K_f$ y $\Delta H_{fus} = \Delta H_o + \Delta C_p(T - T_o) = \Delta H_o$ y entonces (XIII-32) es:

$$\left. \frac{d^2\theta}{dm^2} \right|_{m=0} = \frac{-2MRTK_f}{1000 \Delta H_o} - \frac{MRT^2(M\Delta H_o - 1000 \Delta CpK_f)}{(1000 \Delta H_o)^2}$$

Como, por otra parte

$$K_f = \frac{MRT_o^2}{1000 \Delta H_o}$$

(XIII-31) toma el valor:

$$\frac{1}{2!} \left. \frac{d^2\theta}{dm^2} \right|_{m=0} = b = \frac{1}{2} K_f \left[\frac{\Delta CpK_f}{\Delta H_o} - \frac{2K_f}{T_o} - \frac{M}{1000} \right]$$

13-14.a) La expresión completa para la presión osmótica está dada por la ecuación (13-40). Como $c = n_2/V$ y $V = n\bar{V}^o + n_2\bar{V}_2^o$, donde \bar{V}^o y \bar{V}_2^o son constantes, los números de moles n y n_2 pueden expresarse en función de V , \bar{V}^o , \bar{V}_2^o y c . Calcular el valor de $x = n/(n + n_2)$ en estos términos. Luego, evaluar $(\partial\pi/\partial c)_T$ para $c = 0$ y demostrar que es igual a RT .

b) Por medio de la evaluación de $(\partial^2\pi/\partial c^2)_T$ para $c = 0$, demostrar que $\pi = cRT(1 + V'c)$ donde $V' = \frac{1}{2}\bar{V}^o - \bar{V}_2^o$. obsérvese que esto es equivalente a escribir una ecuación modificada de Van der Waals, $\pi = n_2RT/(V - n_2V')$ y desarrollarla en serie de potencias.

a) Usando las expresiones del enunciado podemos expresar n y n_2 como:

$$c = \frac{n_2}{V} ; n_2 = cV$$

$$V = n\bar{V}^o + cV\bar{V}_2^o ; n\bar{V}^o = V - cV\bar{V}_2^o ; n = \frac{V(1 - c\bar{V}_2^o)}{\bar{V}^o}$$

Usando estas expresiones $x = n/(n + n_2)$ queda como:

$$x = \frac{V(2 - c\bar{V}_2^o)/\bar{V}^o}{\bar{V}(1 - c\bar{V}_2^o)/\bar{V}^o + cV} = \frac{V(1 - c\bar{V}_2^o)/V^o}{(V(1 - c\bar{V}_2^o) + cV\bar{V}_2^o)/V^o} = \frac{(1 - c\bar{V}_2^o)}{1 - c\bar{V}_2^o + c\bar{V}^o}$$

Por otra parte, la ecuación (13-40) del texto es:

$$\bar{V}^o\pi + RT \ln[(1 - c\bar{V}_2^o)/(1 - c\bar{V}_2^o + c\bar{V}^o)]$$

$$\pi = \frac{-RT}{\bar{V}^o} [\ln(1 - c\bar{V}_2^o) - \ln(1 - c\bar{V}_2^o + c\bar{V}^o)]$$

y entonces la derivada $(\partial\pi/\partial c)_T$ será:

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial c} \right)_T = \frac{RT}{\bar{V}^o} \left[\frac{\bar{V}_2^o}{1 - c\bar{V}_2^o} + \frac{\bar{V}^o - \bar{V}_2^o}{(1 - c\bar{V}_2^o + c\bar{V}^o)} \right]$$

Cuando $c = 0$, esta ecuación se transforma a:

$$\left(\frac{\partial\pi}{\partial c} \right)_T \Big|_{c=0} = \frac{RT}{\bar{V}^o} (\bar{V}_2^o + \bar{V}^o - \bar{V}_2^o) = RT \quad (\text{XIII-34})$$

que es lo que queríamos demostrar.

b) Usando (XIII-33) $(\partial^2\pi/\partial c^2)_T$ es igual a:

$$\left(\frac{\partial^2\pi}{\partial c^2} \right)_T = \frac{RT}{\bar{V}^o} \left[\frac{-\bar{V}_2^o}{(1 - c\bar{V}_2^o)^2} + \frac{(\bar{V}^o - \bar{V}_2^o)(-\bar{V}_2^o + \bar{V}^o)}{(1 - c\bar{V}_2^o + c\bar{V}^o)^2} \right]$$

que, cuando $c = 0$ se modifica a:

$$\left(\frac{\partial^2\pi}{\partial c^2} \right)_T \Big|_{c=0} = \frac{RT}{\bar{V}^o} [(1 - \bar{V}_2^o)^2 - \bar{V}_2^o] = RT(\bar{V}^o - 2\bar{V}_2^o) \quad (\text{XIII-35})$$

Si ahora escribimos la presión osmótica como una serie de Taylor:

$$\pi = ac + bc^2 \quad a = \left. \frac{\partial\pi}{\partial c} \right|_{c=0} \quad b = \left. \frac{\partial^2\pi}{\partial c^2} \right|_{c=0} / 2! \quad (\text{XIII-36})$$

Usando (XIII-34) y (XIII-35) en (XIII-36) encontramos:

$$\pi = RTC + \frac{RT}{2} (\bar{V}^o - 2\bar{V}_2^o)c^2 = CRT \left(1 - \frac{c(\bar{V}^o - 2\bar{V}_2^o)}{2} \right)$$

$$\pi = cRT \left(1 + c \left(\frac{1}{2} \bar{V}^o - \bar{V}_2^o \right) \right)$$

$$\text{Si } V' = \frac{1}{2} \bar{V}^o - \bar{V}_2^o$$

$$\pi = cRT(1 + V'c)$$

Esto es equivalente a que con la ecuación modificada de Van der Waals:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V - n_2 V'} \quad (\text{XIII-37})$$

se haga un desarrollo en serie de potencias como:

$$\pi = ac + bc^2 \quad a, \frac{\partial \pi}{\partial c} \Big|_{c=0}, b = \frac{\partial^2 \pi}{\partial c^2} \Big|_{c=0} / 2! \quad (\text{XIII-38})$$

Esto puede verse si hacemos: sustituir $n_2 = cV$ en (XIII-37)

$$\pi = \frac{cVRT}{V - cVV'} = \frac{cRT}{1 - cV'}$$

y evaluar las derivadas (XIII-38):

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = \frac{RT}{1 - cV'} + \frac{cRTV'}{(1 - cV')^2} \frac{\partial \pi}{\partial c} \Big|_{c=0} = RT$$

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial c^2} = \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right) = \frac{RTV'}{(1 - cV')^2} + \frac{RTV'}{(1 - cV')^2} + \frac{2cRTV'^2}{(1 - cV')^3}$$

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial c^2} \Big|_{c=0} = 2RTV'$$

Sustituyendo estos valores en (XIII-37) se alcanza:

$$\pi = RTc + \frac{2RTV'c^2}{2} = RTc(1 + cV')$$

que es la misma expresión para la presión osmótica deducida antes.

XIV

Soluciones II. Más de un componente volátil; la solución ideal diluida

14-1. Demostrar que mientras la presión de vapor de una solución ideal binaria es una función lineal de la fracción molar de cualquier componente del líquido, el valor recíproco de la presión es una función lineal de la fracción molar de cualquier componente del vapor.

Para una solución binaria, la ecuación (14-9) del texto de Castellan:

$$p = p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1 \quad (\text{XIV-1})$$

muestra que la presión de vapor es una función lineal de la fracción molar de cualquier componente en el líquido.

Por la definición de presión parcial (14-10), para una solución binaria tenemos:

$$y_1 = \frac{p_1}{p}, \quad y_2 = \frac{p_2}{p} \quad (\text{XIV-2})$$

Sustituyendo (XIV-1) en (XIV-2) y usando que $p_1 = x_1 p_1^0$ encontramos:

Esto es equivalente a que con la ecuación modificada de Van der Waals:

$$\pi = \frac{n_2 RT}{V - n_2 V'} \quad (\text{XIII-37})$$

se haga un desarrollo en serie de potencias como:

$$\pi = ac + bc^2 \quad a, \frac{\partial \pi}{\partial c} \Big|_{c=0}, b = \frac{\partial^2 \pi}{\partial c^2} \Big|_{c=0} / 2! \quad (\text{XIII-38})$$

Esto puede verse si hacemos: sustituir $n_2 = cV$ en (XIII-37)

$$\pi = \frac{cVRT}{V - cVV'} = \frac{cRT}{1 - cV'}$$

y evaluar las derivadas (XIII-38):

$$\frac{\partial \pi}{\partial c} = \frac{RT}{1 - cV'} + \frac{cRTV'}{(1 - cV')^2} \frac{\partial \pi}{\partial c} \Big|_{c=0} = RT$$

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial c^2} = \frac{\partial}{\partial c} \left(\frac{\partial \pi}{\partial c} \right) = \frac{RTV'}{(1 - cV')^2} + \frac{RTV'}{(1 - cV')^2} + \frac{2cRTV'^2}{(1 - cV')^3}$$

$$\frac{\partial^2 \pi}{\partial c^2} \Big|_{c=0} = 2RTV'$$

Sustituyendo estos valores en (XIII-37) se alcanza:

$$\pi = RTc + \frac{2RTV'c^2}{2} = RTc(1 + cV')$$

que es la misma expresión para la presión osmótica deducida antes.

XIV

Soluciones II. Más de un componente volátil; la solución ideal diluida

14-1. Demostrar que mientras la presión de vapor de una solución ideal binaria es una función lineal de la fracción molar de cualquier componente del líquido, el valor recíproco de la presión es una función lineal de la fracción molar de cualquier componente del vapor.

Para una solución binaria, la ecuación (14-9) del texto de Castellan:

$$p = p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1 \quad (\text{XIV-1})$$

muestra que la presión de vapor es una función lineal de la fracción molar de cualquier componente en el líquido.

Por la definición de presión parcial (14-10), para una solución binaria tenemos:

$$y_1 = \frac{p_1}{p}, \quad y_2 = \frac{p_2}{p} \quad (\text{XIV-2})$$

Sustituyendo (XIV-1) en (XIV-2) y usando que $p_1 = x_1 p_1^0$ encontramos:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^0}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1} \quad (\text{XIV-3})$$

de donde:

$$y_1 p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1 y_1 - x_1 p_1^0 = 0$$

$$x_1 = \frac{y_1 p_2^0}{p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)y_1} \quad (\text{XIV-4})$$

Sustituyendo, ahora, (XIV-4) en (XIV-1) encontramos para la presión total p sobre la solución:

$$p = p_2^0 + \frac{(p_1^0 - p_2^0)y_1 p_2^0}{p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)y_1}$$

$$p = \frac{p_1^0 p_2^0}{p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)y_1}$$

de donde:

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_2^0} + \frac{(p_2^0 - p_1^0)y_1}{p_1^0 p_2^0} \quad (\text{XIV-5})$$

La expresión (XIV-5) muestra que el recíproco de la presión es una función lineal de la fracción mol en la fase vapor.

14-2. Supóngase que el vapor sobre una solución ideal contiene n_1 moles de 1 y n_2 moles de 2, y que ocupa un volumen V bajo la presión $p = p_1 + p_2$. Si definimos $\bar{V}_2^0 = RT/p_2^0$ y $\bar{V}_1^0 = RT/p_1^0$, demostrar que la ley de Raoult implica que $V = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0$.

Para un componente i de la solución, la ley de Raoult (ecuación (14-2) del texto) indica:

$$p_i = x_i p_i^0$$

pero p_i , la presión parcial del componente i es, considerando gas ideal:

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

Con ello (XIV-6) queda como:

$$x_i p_i^0 = \frac{n_i RT}{V}$$

$$x_i V = \frac{n_i RT}{p_i^0} \quad (\text{XIV-7})$$

Definiendo

$$\frac{RT}{p_i^0} = \bar{V}_i^0$$

la expresión (XIV-7) se modifica a:

$$x_i V = n_i \bar{V}_i^0 \quad (\text{XIV-8})$$

Sumando, ahora, para todo componente i en la solución tendremos que para una solución binaria:

$$\sum_{i=1}^2 x_i V = \sum_{i=1}^2 n_i \bar{V}_i^0$$

$$x_1 V + x_2 V = V(x_1 + x_2) = V = n_1 \bar{V}_1^0 + n_2 \bar{V}_2^0$$

14-3. El benceno y el tolueno forman soluciones que se aproximan al comportamiento ideal. Si a 300°K , $p^{\circ}_{\text{tolueno}} = 32.06 \text{ mm}$ y $p^{\circ}_{\text{benceno}} = 130.01 \text{ mm}$.

- Calcular la presión de vapor de la solución cuya fracción molar de tolueno es 0.60.
- Calcular la fracción molar de tolueno en el vapor para esta composición de la fase líquida.

a) Usando la expresión (14-9) del texto para la presión total de la solución tenemos:

$$p = p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1 = 103.01 \text{ mm} + (32.06 \text{ mm} - 103.01 \text{ mm})0.6 = 60.44 \text{ mm}$$

b) Usando (XIV-3) para la fracción molar de la fase vapor encontramos:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^0}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1} = \frac{0.6(32.06 \text{ mm})}{103.01 \text{ mm} + (32.06 \text{ mm} - 103.01 \text{ mm})0.6}$$

$$y_1 = 0.318 \text{ mm}$$

14-4. La composición del vapor sobre una solución ideal binaria está determinada por la composición del líquido. Si x_1 y y_1 son las fracciones molares de 1 en el líquido y el vapor respectivamente, hallar el valor para el cual $y_1 - x_1$ tenga un máximo. ¿Cuál es el valor de la presión para esta composición?

Si restamos x_1 en ambos lados de la ecuación (XIV-3) tenemos:

$$y_1 - x_1 = \frac{x_1 p_1^0}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1} - x_1 \quad (\text{XIV-9})$$

El máximo ocurre cuando $\frac{d(y_1 - x_1)}{dx_1} = 0$. Derivando (XIV-9) respecto a x_1 tenemos:

$$\frac{d(y_1 - x_1)}{dx_1} = \frac{p_1^0}{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1} - \frac{x_1 p_1^0 (p_1^0 - p_2^0)}{[p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1]^2} - 1$$

$$= \frac{p_1^0(p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1) - x_1 p_1^0(p_1^0 - p_2^0) - (p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1)^2}{[p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1]^2} = 0$$

que se reduce a:

$$p_1^0 p_2^0 + p_1^0 x_1 (p_1^0 - p_2^0) - x_1 p_1^0 (p_1^0 - p_2^0) - p_2^0{}^2 - 2p_2^0 (p_1^0 - p_2^0)x_1 - (p_1^0 - p_2^0)^2 x_1^2 = 0$$

$$(p_1^0 - p_2^0)^2 x_1^2 + 2p_2^0 (p_1^0 - p_2^0)x_1 + (p_2^0{}^2 - p_1^0 p_2^0) = 0 \quad (\text{XIV-10})$$

La ecuación cuadrática (XIV-10) tiene como solución:

$$x_1 = \frac{-2p_2^0 (p_1^0 - p_2^0) \pm \sqrt{4p_2^0{}^2 (p_1^0 - p_2^0)^2 - 4(p_1^0 - p_2^0)^2 (p_2^0{}^2 - p_1^0 p_2^0)}}{2(p_1^0 - p_2^0)^2}$$

$$x_1 = \frac{-2p_2^0 (p_1^0 - p_2^0) \pm 2(p_1^0 - p_2^0)(p_1^0 p_2^0)^{1/2}}{2(p_1^0 - p_2^0)^2}$$

de donde el valor de x_1 que maximiza a (XIV-9) es:

$$x_1 = \frac{(p_1^0 p_2^0)^{1/2} - p_2^0}{p_1^0 - p_2^0}$$

El valor de la presión para esta composición es, usando (XIV-1):

$$p = p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)x_1$$

$$p = \frac{p_2^0 + (p_1^0 - p_2^0)[(p_1^0 p_2^0)^{1/2} - p_2^0]}{(p_1^0 - p_2^0)}$$

que puede reducirse a:

$$p = (p_1^0 p_2^0)^{1/2}$$

14-5. a) Una mezcla líquida de benceno y tolueno está compuesta de 1 mol de tolueno y 1 mol de benceno. Si a 300°K se reduce la presión sobre la mezcla ¿a qué presión se formarán las primeras señales de vapor? (las presiones de vapor están dadas en el problema 14-3).

b) ¿Cuál es la composición de la primera muestra de vapor formada?

c) Si se reduce aún más la presión de vapor ¿a qué presión desaparecerá la última señal del líquido?

d) ¿Cuál es la composición de la última señal de líquido?

e) ¿Cuál será la presión, la composición del líquido y la composición del vapor cuando se ha vaporizado 1 mol de mezcla? (Sugerencia: recordar la regla de la palanca).

a) El número total de moles y las fracciones mol del sistema son:

$$n_T = n_1 + n_2 = 1 + 1 = 2$$

$$x_1 = \frac{n_1}{n_T} = 0.5; \quad x_2 = 0.5$$

Usando las presiones de vapor del problema 14-3 en la ecuación (XIV-1), encontramos:

$$p = p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1 = 32.06 \text{ mm} + (103.01 \text{ mm} - 32.06 \text{ mm})0.5 = 67.53 \text{ mm}$$

b) La composición de la primera muestra de vapor está dada por la expresión (XIV-3). Sustituyendo valores:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^o}{p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1} = \frac{0.5(103.01 \text{ mm})}{32.06 + (103.01 \text{ mm} - 32.06 \text{ mm})0.5} = 0.762$$

c) La última señal de líquido ocurrirá cuando $y_1 = 0.5$. Usando entonces la ecuación (14-12) del texto encontramos:

$$p = \frac{p_1^o p_2^o}{p_1^o + (p_2^o - p_1^o)y_1} = \frac{103.01 \text{ mm}(32.06 \text{ mm})}{103.01 \text{ mm} + (32.06 \text{ mm} - 103.01 \text{ mm})0.5} = 48.9 \text{ mm}$$

d) La composición de la última señal de líquido es, empleando (XIV-4):

$$x_1 = \frac{y_1 p_2^o}{p_1^o + (p_2^o - p_1^o)y_1} = \frac{0.5(32.06 \text{ mm})}{103.01 \text{ mm} + (32.06 \text{ mm} - 103.01 \text{ mm})0.5} = 0.2373$$

e) Como se ha vaporizado 1 mol de mezcla, la regla de la palanca (ecuación 14-13 del texto) toma la forma:

$$\frac{\bar{a}_v}{\bar{a}_l} = 1 = \frac{n_{liq}}{n_{vap}} \quad (\text{XIV-11})$$

Como

$$\bar{a}_v = y_1 - X_1$$

$$\bar{a}_l = X_1 - x_1$$

donde X_1 es la fracción molar global (líquido + vapor; $X_1 = 0.5$), <http://librosolucionarios.net>

entonces (XIV-14) puede escribirse como:

$$\frac{y_1 - X_1}{X_1 - x_1} = 1 \quad y_1 - X_1 = X_1 - x_1$$

$$y_1 + x_1 = 2X_1 = 2(0.5) = 1 \quad (\text{XIV-12})$$

Por otra parte usando (XIV-1) tenemos que:

$$p = p_2^o + (p_1^o - p_2^o)x_1 = 32.06 \text{ mm} + 70.95 \text{ mm } x_1 \quad (\text{XIV-13})$$

Además, usando (14-12), podemos obtener otra relación:

$$p = \frac{p_1^o p_2^o}{p_1^o + (p_2^o - p_1^o)y_1} = \frac{3302.5 \text{ mm}^2}{103.01 \text{ mm} - 70.95 y_1} \quad (\text{XIV-14})$$

Igualando (XIV-13) y (XIV-14) encontramos:

$$32.06 + 70.95 x_1 = \frac{3302.5}{103.01 - 70.95 y_1} \quad (\text{XIV-15})$$

Las ecuaciones (XIV-15) y (XIV-12) constituyen un sistema de dos ecuaciones con incógnitas x_1 y y_1 . Resolviendo el sistema encontramos que:

$$(32.06 + 70.95 x_1)^2 = 3307.5$$

de donde las fracciones moles x_1 y y_1 toman los valores:

$$x_1 = 0.3581; \quad y_1 = 0.6418$$

Usando (XIV-13), la presión es:

$$p = 32.06 + 70.95(0.3581) = 57.467 \text{ mm.}$$

14-6 Algunos sistemas no ideales se pueden expresar a través de las ecuaciones $p_1 = x_1^a p_1^o$ y $p_2 = x_2^a p_2^o$. Demostrar que, si la constante a es mayor que la unidad la presión total tiene un mínimo, mientras que, si es menor que la unidad tiene un máximo.

Como la presión total es la suma de presiones parciales, usando las expresiones del enunciado para p_1 y p_2 tenemos:

$$p = p_1 + p_2 = x_1^a p_1^0 + x_2^a p_2^0 \quad (\text{XIV-16})$$

Por otra parte como

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$x_2 = (1 - x_1)^a$$

la presión total (XIV-16) toma la forma:

$$p = x_1^a p_1^0 + (1 - x_1)^a p_2^0 \quad (\text{XIV-17})$$

La condición que debe cumplirse para que (XIV-17) tenga un mínimo o un máximo es, respectivamente:

$$\text{si } \frac{dp}{dx_1} > 0 \text{ Existe un mínimo}$$

$$\text{si } \frac{dp}{dx_1} < 0 \text{ Existe un máximo}$$

Si realizamos las derivadas indicadas de (XIV-17) encontramos:

$$\frac{dp}{dx_1} = a p_1^0 x_1^{a-1} - a(1 - x_1)^{a-1} p_2^0$$

$$\frac{d^2p}{dx_1^2} = a(a-1)p_1^0 x_1^{a-2} + a(a-1)(1-x_1)^{a-2} p_2^0 \quad (\text{XIV-18})$$

Si suponemos, ahora, que $a > 1$, vemos que cada término en (XIV-18) toma los valores:

$$(a-1) > 0 \quad a(a-1) > 0$$

$$p_1^0 > 0 \quad p_2^0 > 0 \quad x_1 > 0 \quad x_1^{a-2} > 0 \quad (1-x_1)^{a-2} > 0$$

de donde:

$$\frac{d^2p}{dx_1^2} > 0$$

Esto implica que si $a > 1$; existe un mínimo en la presión total p . En cambio, si $0 < a < 1$, entonces los términos en (XIV-18) toman los valores:

$$(a-1) < 0 \quad a(a-1) < 0$$

$$p_1^0 > 0 \quad p_2^0 > 0 \quad x_1^{-2} > 0 \quad (x_1 > 0) \quad (1-x_1)^{a-2} > 0$$

y entonces:

$$\frac{d^2p}{dx_1^2} < 0$$

lo cual implica que, si $0 < a < 1$, existe un máximo en la presión total p .

- 14-7. a) Las temperaturas de ebullición del benceno y tolueno puros son 80.1°C y 110°C respectivamente a 1 atm de presión. Suponiendo que las entropías de vaporización en las temperaturas de ebullición son las mismas, 21 u.e., deducir una expresión implícita para la temperatura de ebullición de una mezcla de dos líquidos en función de la fracción molar del benceno, x_b , aplicando a cada uno la ecuación de Clausius Clapeyron.
- b) ¿Cuál es la composición del líquido que hierve a 95°C ?

La ecuación de Clausius Clapeyron es la expresión (11-62) del texto de Castellan que indica:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}^0}{RT^2} \quad (\text{XIV-19})$$

Rearreglando (XIV-19) y usando el subíndice b para el benceno tenemos:

$$d \ln p = \frac{(\Delta H_{vap}^0)_b}{RT^2} dT$$

Integrando entre las presiones $p = 1$ atm y p , y entre las temperaturas $T = T_{ob}$ y T encontramos:

$$\int_1^p d \ln p = \ln \frac{p}{1} = \frac{(\Delta H_{vap}^0)_b}{R} \int_{T_{ob}}^T \frac{dT}{T^2}$$

pero p es la presión de vapor del benceno puro p_b^o , y entonces:

$$\ln p_b^o = \frac{(\Delta H_{vap}^o)_b}{R} \left[-\frac{1}{T} + \frac{1}{T_{ob}} \right] = \frac{(\Delta H_{vap}^o)_b}{RT_{ob}} - \frac{(\Delta H_{vap}^o)_b}{RT} \quad (\text{XIV-20})$$

Por otra parte, para la vaporización de un líquido en la temperatura de ebullición, según la ecuación (9-5):

$$\frac{(\Delta H_{vap}^o)_b}{T_{ob}} = (\Delta S_{vap})_b$$

y entonces (XIV-20) se puede escribir como:

$$\ln p_b^o = \frac{(\Delta S_{vap})_b}{R} - \frac{T_{ob}(\Delta S_{vap})_b}{RT}$$

$$p_b^o = e^{(\Delta S_{vap})_b/R} \times e^{-T_{ob}(\Delta S_{vap})_b/RT} \quad (\text{XIV-21})$$

Similarmente para el tolueno, siguiendo el mismo procedimiento, tenemos una expresión análoga

$$p_t^o = e^{(\Delta S_{vap})_t/R} \times e^{-T_{ob}(\Delta S_{vap})_t/RT} \quad (\text{XIV-22})$$

Pero, a las temperaturas de ebullición $(\Delta S_{vap})_b = (\Delta S_{vap})_t = \Delta S$ y si la presión es 1 atm, la presión total puede escribirse como:

$$p = 1 = x_b p_b^o + x_t p_t^o = x_b e^{\Delta S/R} e^{-T_{ob}\Delta S/RT} + x_t e^{\Delta S/R} e^{-T_{ob}\Delta S/RT} \quad (\text{XIV-23})$$

Finalmente, dividiendo entre $e^{\Delta S/R}$ alcanzamos:

$$e^{-\Delta S/R} = x_b e^{-T_{ob}\Delta S/RT} + x_t e^{-T_{ob}\Delta S/RT}$$

b) Sustituyendo en (XIV-23) los datos del enunciado:

$$e^{-21 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}} / 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}}} = x_b e^{-(353.1^\circ\text{K})(21 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}}) / (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}})(368^\circ\text{K})}$$

$$+ x_t e^{-(383.6^\circ\text{K})(21 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}}) / (1.987 \frac{\text{cal}}{\text{K mol}})(368^\circ\text{K})}$$

$$2.57 \times 10^{-5} = 3.94 \times 10^{-5} x_b + 1.64 \times 10^{-5} x_t \quad (\text{XIV-24})$$

Por otro lado:

$$x_b + x_t = 1 \quad (\text{XIV-25})$$

El sistema de ecuaciones (XIV-24) y (XIV-25) tiene como solución:

$$x_t = 0.597$$

$$x_b = 0.403$$

14-8. a) En una solución ideal diluida, si p_1^o es la presión de vapor del solvente y K_s es la constante de la ley de Henry para el soluto, escribir una expresión para la presión total sobre la solución en función de x , la fracción molar del soluto.

b) Hallar la relación entre y_1 y la presión total del vapor.

a) Usando la ley de Henry para el soluto, la presión total puede expresarse como:

$$p = p_1 + p_2 = x_1 p_1^o + K_s x$$

$$x_1 = 1 - x$$

$$p = p_1^o + (K_s - p_1^o)x \quad (\text{XIV-26})$$

b) La fracción mol en la fase vapor es:

$$y_1 = \frac{p_1}{p}$$

Usando que $p_1 = x_1 p_1^o$ y (XIV-26) tenemos que:

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^o}{p_1^o + (K_s - p_1^o)x} = \frac{(1-x)p_1^o}{p_1^o + (K_s - p_1^o)x}$$

Despejando x

$$x = \frac{p_1^o - y_1 p_1^o}{y_1 (K_s - p_1^o) + p_1^o}$$

que sustituida en (XIV-26) nos da la relación entre y_1 y la presión p :

$$p = p_1^0 + (K_h - p_1^0) \frac{(p_1^0 - y_1 p_1^0)}{y_1(K_h - p_1^0) + p_1^0}$$

$$p = \frac{p_1^0 K_h}{y_1(K_h - p_1^0) + p_1^0}$$

14-9. Los coeficientes de absorción de Bunsen del oxígeno y nitrógeno en el agua a 25°C son 0.0283 y 0.0143. Suponiendo que el aire está constituido por 20% de oxígeno y 80% de nitrógeno, ¿cuántos centímetros cúbicos de gas, medidos a TPS, se disolverán en 100 cm³ de agua en equilibrio con aire a 1 atm de presión?. ¿Cuántos a 10 atm?, ¿Cuál es la relación molar N₂/O₂, del gas disuelto?.

El coeficiente de absorción de Bunsen del oxígeno $\alpha_{O_2} = 0.0283$ es el número de cm³ de O₂ a 0°C y 1 atm de presión que están presentes en 1 cm³ de agua. Por tanto en 100 cm³ tendremos que $\alpha_{O_2} = 2.83$. De igual forma $\alpha_{N_2} = 1.43$. Con ello, usando la composición del aire dada en el enunciado, el número de cm³ de aire que se disuelven en 100 cm³ de agua a 1 atm de presión es:

$$(2.83 \text{ cm}^3) 0.2 + (1.43 \text{ cm}^3)(0.8) = 1.71 \text{ cm}^3$$

A 10 atmósferas

$$\alpha_{O_2} = 28.3 \quad \alpha_{N_2} = 14.3$$

y entonces el número de cm³ de aire disueltos en 100 cm³ de agua a 10 atm es:

$$(28.3)(0.2) + (14.3)(0.8) = 17.1 \text{ cm}^3$$

Usando la expresión (14-27) del texto

$$\alpha_j = n_j 22.414$$

y el número de moles de oxígeno y nitrógeno presentes:

$$n_{O_2} = \frac{2.83 \times 0.2}{22.414} = 0.0252 \quad n_{N_2} = \frac{1.43 \times 0.8}{22.414} = 0.0508$$

la relación molar N₂/O₂ es:

$$\frac{n_{N_2}}{n_{O_2}} = 2.02$$

14-10. La constante de Henry para el argón en agua es 2.17×10^4 atm a 0°C y 3.97×10^4 atm a 30°C. Calcular el calor de solución estándar del argón en agua, expresado en kcal/mol.

Si el argón es el único gas presente en el sistema $p = Kx$ y entonces $p = K$, es decir, la presión parcial es igual a la constante de Henry. Usando la ecuación de Clausius Clapeyron (XIV-19)

$$\int_{2.17 \times 10^4}^{3.97 \times 10^4} d \ln p = \frac{\Delta H}{R} \int_{273.15}^{303.15} \frac{dT}{T^2}$$

de donde:

$$0.0495 = \Delta H \left[-\frac{1}{303.15} + \frac{1}{273.15} \right]$$

$$\Delta H = 136.6289 \frac{\text{l-atm}}{\text{mol}} \times \frac{24.41 \text{ cal}}{1 \text{ l-atm}} \times \frac{1 \text{ Kcal}}{1000 \text{ cal}}$$

$$\Delta H = 3.33 \text{ Kcal/mol}$$

que es el calor de solución del argón en agua.

14-11. Supóngase que una botella de 250 cm³ de agua carbonada contiene CO₂ a 2 atm de presión y 25°C. Si el coeficiente de absorción de Bunsen del CO₂ es 0.76 ¿Cuál es el volumen total de CO₂, medido a TPS, disuelto en agua?.

El coeficiente de absorción de Bunsen del CO₂ indica que tenemos 0.76 ml de CO₂ en 1 cm³ de agua a 1 atm de presión; por tanto a 2 atm tendremos 1.52 ml. Como la botella tiene 250 ml de agua, entonces el número de cm³ de CO₂ en 250 ml de agua será:

$$\frac{1.52 \text{ cm}^3 \text{ CO}_2}{1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}} \times 250 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O} = 380 \text{ ml CO}_2$$

Sustituyendo los valores para el Pb:

$$\ln x_{pb} = \frac{-1220 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/mol}^\circ\text{K}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{600.55^\circ\text{K}} \right)$$

$$T = \frac{613.99}{1.0224 - \ln x_{pb}} \quad (\text{XV-2})$$

que nos relaciona la temperatura T con la fracción mol x_{pb} . Usando distintos valores para x_{pb} en (XV-2) podemos construir la tabla:

x_{pb}	1.00	0.95	0.90	0.85	0.80	0.60	0.40	0.20
T	600.55	571.86	544.44	518.18	492.96	400.46	316.71	233.29

De igual manera, para el Sb, la ecuación que relaciona T con x_{sb} es:

$$T = \frac{2415.7021}{2.6734 - \ln x_{sb}} \quad (\text{XV-3})$$

con la cual construimos la tabla:

x_{sb}	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20	0.15	0.10	0.05
T	903.61	833.99	758.65	672.95	564.04	528.54	485.47	426.11

Utilizando las tablas calculadas puede construirse la figura mostrada. De la figura podemos leer la composición eutéctica que resulta ser:

$$x_{pb} = 0.86$$

Si deseamos conocer la temperatura eutéctica, de esta misma gráfica leemos que es:

$$T = 523^\circ\text{K} = 249.85^\circ\text{C}$$

De la figura 15-7 del texto puede leerse:

$$T = 246^\circ\text{C} \quad x_{pb} = 0.86$$

XV

Equilibrio entre fases condensadas

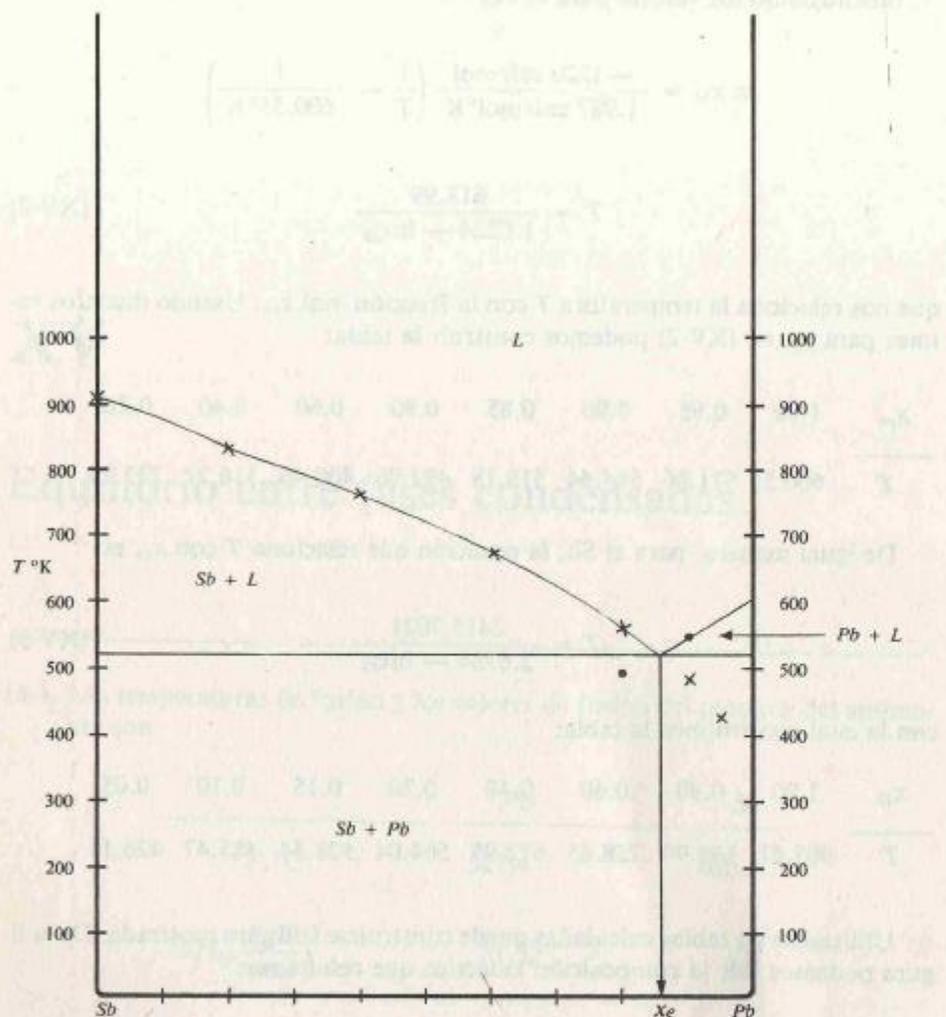
15-1. Las temperaturas de fusión y los calores de fusión del plomo y del antimonio son

	Pb	Sb
$T_o^\circ\text{C}$	327.4	630.5
$\Delta H_{fus} \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$	1.22	4.8

Calcule las líneas de equilibrio sólido-líquido, evalúe gráficamente la composición eutéctica. Compare los resultados con los valores dados en la figura 15-7

Las líneas de equilibrio sólido-líquido pueden calcularse utilizando la expresión (15-4) del texto que indica:

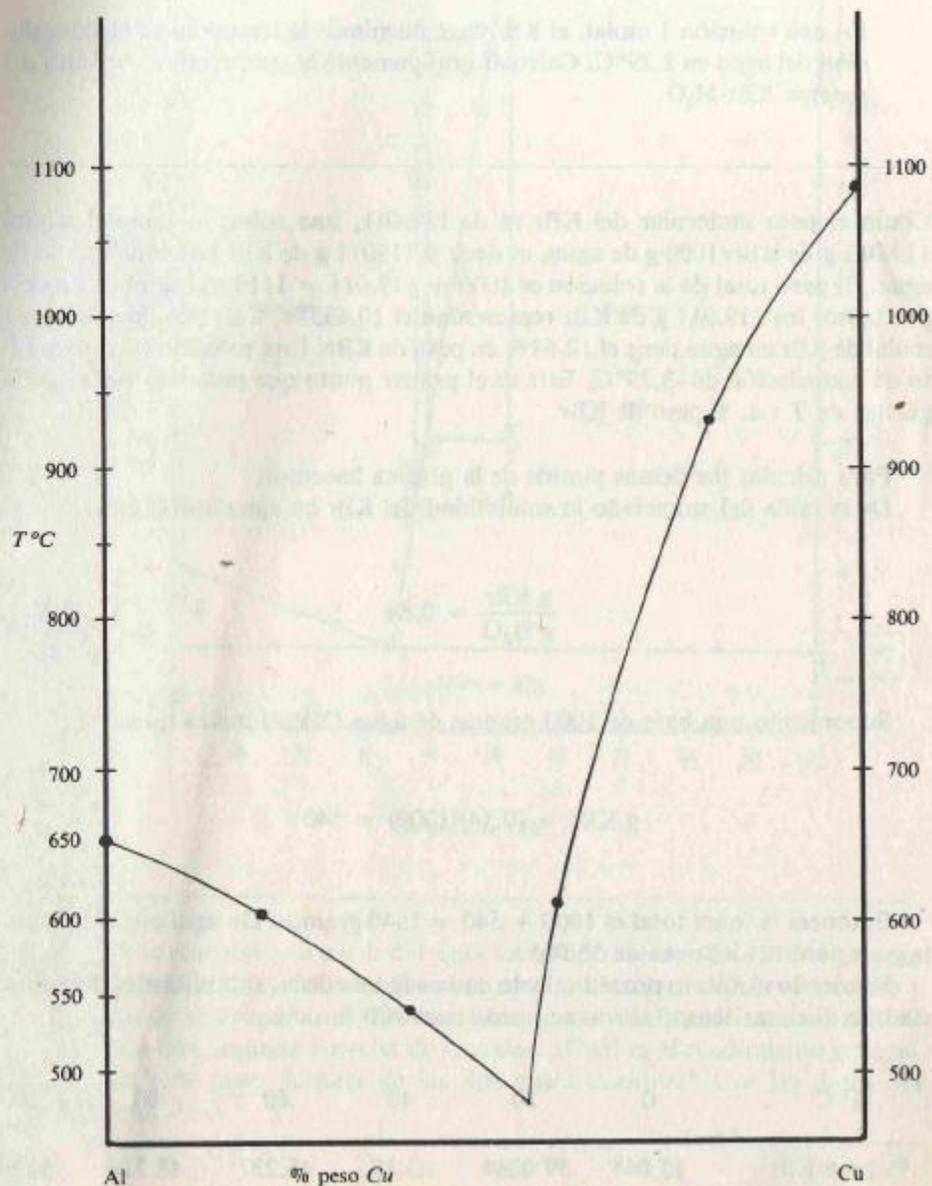
$$\ln x_{pb} = \frac{-\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (\text{XV-1})$$



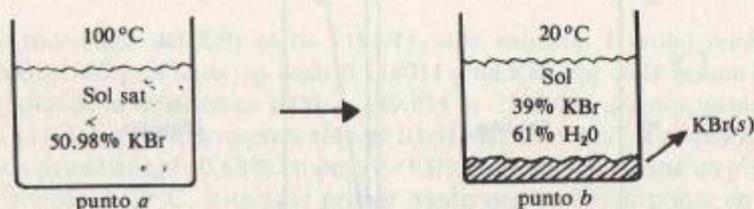
15-2. A partir de las temperaturas de fusión de las mezclas de Al y Cu, bosqueje la curva de la temperatura de fusión.

Peso % de Cu	0	20	40	60	80	100
$T^{\circ}\text{C}$	650	600	540	610	930	1084

Utilizando la tabla del enunciado podemos construir la figura siguiente:



Para resolver este problema debemos emplear la gráfica construída para el problema 15-3. El sistema se encuentra inicialmente en el punto *a* mostrado en la gráfica; en este punto tenemos una solución saturada de KBr en agua a 100°C. De los datos del problema 15-3 sabemos que en este punto tenemos 1040 gramos de KBr en 1000 gramos de agua, es decir, tenemos 2040 gramos totales; el KBr presente, es según la tabla que calculamos en el problema 15-3, representa el 50.98% en peso. Si tomamos este sistema y lo enfriamos a 20°C, el nuevo estado del sistema queda representado por el punto *b* en la figura. En este punto el sistema es una solución de KBr en agua en equilibrio con KBr sólido. La composición de esta solución puede conocerse si trazamos una línea a temperatura constante desde el punto *b* hasta la línea de equilibrio solución - solución + KBr (punto *c* en la figura); en este punto el % en peso de KBr es de 39%. El proceso descrito puede ser esquematizado de la siguiente manera:



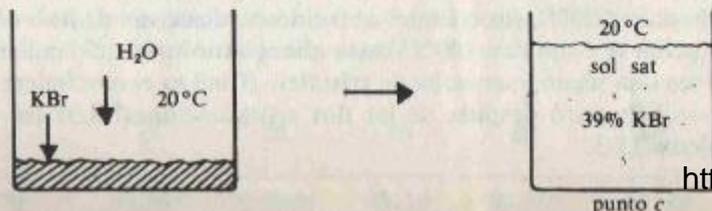
Para conocer la cantidad de KBr sólido que tenemos en el sistema colocado en punto *b* podemos hacer los siguientes cálculos: como el porcentaje en peso de KBr en la solución es de 39%, el resto, es decir el 61% es agua. Como tenemos 1000 gramos de agua entonces podemos averiguar la masa total de la solución como:

$$1000 \times \frac{100}{61} = 1639.3 \text{ g totales}$$

Como todo el sistema tiene un total de 2040 gramos, los gramos de KBr sólido que están presentes en el sistema en el punto *b* son:

$$2040 - 1639.34 = 400.66 \text{ gr KBr(s)}$$

Los cristales presentes en este sistema, pueden separarse de la solución filtrando. Estos cristales pueden ahora redisolverse en agua hasta formar una solución saturada; esto queda ejemplificado en el esquema:



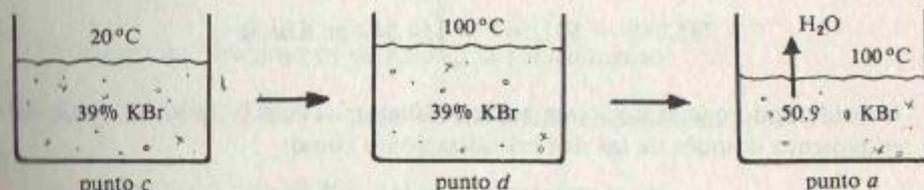
La solución saturada de KBr a 20°C está representada en la figura por el punto *c*. En este punto, como tenemos 400.66 gramos de KBr y esto representa el 39% en peso del sistema, entonces el número total de gramos del sistema es ahora:

$$400.66 \times \frac{100}{39} = 1027.33 \text{ gr totales}$$

La cantidad de agua que fué necesario agregar para disolver los 400.66 gramos de KBr fué entonces de:

$$1027.33 - 400.66 = 626.67 \text{ gr H}_2\text{O}$$

Si ahora calentamos ésta solución hasta 100°C nos desplazaremos en el diagrama a lo largo de la línea que une los puntos *c* y *d*; en este punto la solución se evapora hasta que nos queda una solución saturada a 100°C; esta solución saturada está representada en el diagrama por el punto *a*; este proceso queda esquematizado por



En el punto *a* sabemos que el 50.98% del peso es KBr y como tenemos 400.66 gramos de KBr, los gramos totales serán:

$$400.66 \times \frac{100}{50.98} = 785.916 \text{ gr totales}$$

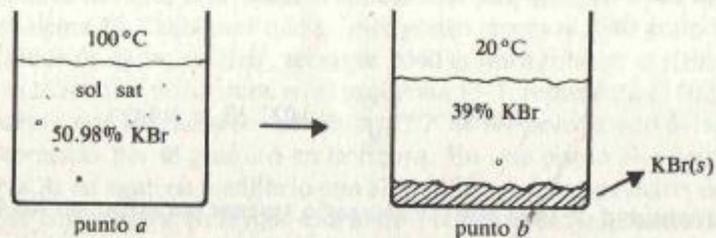
de donde los gramos de agua presentes ahora en *a* son:

$$785.916 - 400.66 = 385.256 \text{ gr H}_2\text{O}$$

y entonces la cantidad de agua evaporada en el proceso de *d* a *a* es de:

$$626.27 - 385.256 = 241.414 \text{ gr H}_2\text{O}$$

Si esta nueva solución (punto *a*) es enfriada a 20°C producirémos una nueva cosecha de cristales, es decir, el proceso:



produce que el sistema se encuentre de nuevo en el punto *b* pero ahora el número de gramos de la solución es de:

$$385.256 \times \frac{100}{61} = 631.567 \text{ g totales}$$

Como en el punto *a* la solución tenía 785.916 gramos totales y ahora la solución en equilibrio con el sólido tiene 631.567, el KBr sólido en el punto *b* es de:

$$785.916 - 631.567 = 154.349 \text{ gr KBr(s)}$$

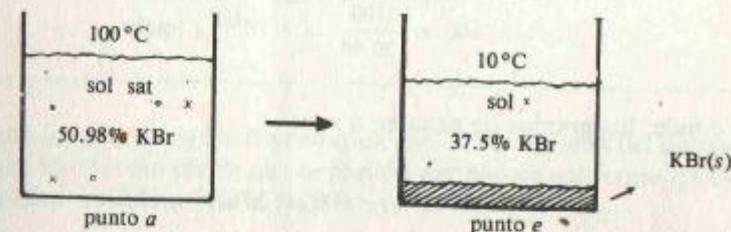
Considerando que al inicio teníamos 1040 gramos de KBr, podemos calcular el rendimiento después de las dos cristalizaciones como:

$$\frac{154.349 \times 100}{1040} = 14.84\%$$

- 15-5. Dos cosechas de cristales de KBr se obtienen de la siguiente manera: una solución saturada a 100°C se enfría a 10°C; luego de filtrar la primera cosecha, el líquido madre se evapora a 100°C hasta que se satura; por enfriamiento a 20°C se produce la segunda cosecha. ¿Qué fracción de KBr se recupera mediante éste método en las dos cosechas? (datos en el problema 15-3).

Al igual que para el problema 15-4, en este problema también utilizaremos la figura del problema 15-3. El sistema se encuentra inicialmente en el punto *a* de la figura; en este punto (ver problema 15-4) tenemos 1040 gramos de KBr en 1000 gra-

mos de agua. Si enfriamos ésta solución saturada de 100°C hasta 10°C desplazamos al sistema hasta el punto *e* de la figura; este proceso puede esquematizarse por:



En este punto *e*, la composición de la solución puede conocerse al igual que se hizo en el problema 15-4: trazando una línea a temperatura constante, la intersección con la línea de equilibrio solución - solución + sólido nos indica que el porcentaje en peso de KBr en la solución es de 37.5. Esto implica que el porcentaje de agua es de 62.5 y, como los gramos totales de agua son 1000, los gramos totales en la solución serán:

$$1000 \times \frac{100}{62.5} = 1600 \text{ g totales}$$

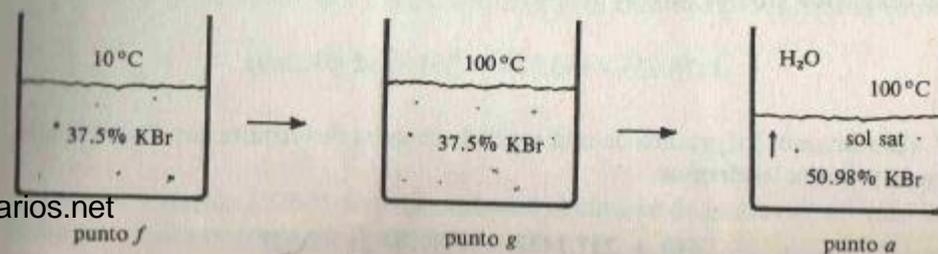
De aquí que los gramos de KBr en la solución sean:

$$1600 - 1000 = 600 \text{ g KBr en solución}$$

y entonces los gramos de KBr sólido presentes en *e* son:

$$2040 - 1600 = 440 \text{ g KBr sólido}$$

Si filtramos este sistema obtenemos la primera cosecha de cristales. El líquido madre, resultado de esta filtración es el punto *f* en la figura, es decir una solución saturada de KBr en agua a 10°C; si calentamos hasta 100°C y luego evaporamos habremos llevado al sistema del punto *f* al *g* (calentamiento) y de *g* hasta *a* (evaporación); esto queda esquematizado por:



El nuevo sistema en el punto a tiene 50.98% en peso de KBr; como este sistema tiene 600 gramos de KBr, los gramos totales del sistema son ahora:

$$600 \times \frac{100}{50.98} = 1176.93 \text{ g totales}$$

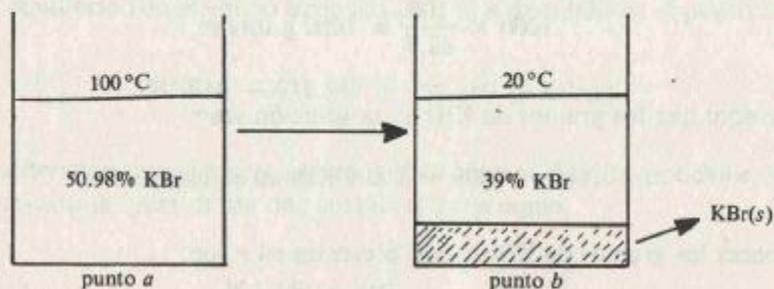
de donde, los gramos de agua en a son:

$$1176.93 - 600 = 576.93 \text{ g H}_2\text{O}$$

Esto implica que el agua evaporada es:

$$1000 - 576.93 = 423.07 \text{ y H}_2\text{O}$$

Si ahora enfriamos hasta 20°C, llevaremos el sistema hasta el punto b de la figura; este proceso se representa por:



En el punto b tenemos un sistema que consiste en una solución en equilibrio con un sólido. La solución en este punto b tiene un porcentaje de agua de 61% (39% de KBr) y entonces los gramos totales de la solución en el sistema b son:

$$576.93 \times \frac{100}{61} = 945.786 \text{ g totales}$$

de donde los gramos de KBr sólido serán:

$$1176.93 - 945.786 = 231.1432 \text{ g KBr(s)}$$

Si sumamos los gramos de esta segunda cosecha de cristales con los obtenidos en la primera tendremos:

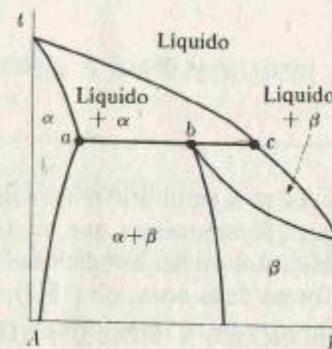
$$440 + 231.1432 = 671.143 \text{ gr KBr(s)}$$

lo cual, recordando que inicialmente teníamos 1040 gramos de KBr, representa un rendimiento de:

$$\frac{671.143 \times 100}{1040} = 64.53\%$$

15-6. ¿Cuáles son los grados de libertad en cada una de las regiones del diagrama en la figura 15-18? No olvide que la presión permanece constante. ¿Cuáles son los grados de libertad de la línea abc ?

La figura 15-18 del texto es:



La relación entre el número de grados de libertad, el número de componentes y el número de fases de un sistema está dada por la ecuación (12-26) del texto, conocida como la Regla de las Fases:

$$F = C - P + 2 \quad (\text{XV-5})$$

Como la presión permanece constante, (XV-5) se modifica, para este caso, a:

$$F - C - P + 2 - 1 = C - P + 1 \quad (\text{XV-6})$$

Como el sistema tiene dos componentes (α y β), entonces (XV-6) queda como:

$$F = 2 - P + 1 = 3 - P$$

$$F = 3 - P \quad (\text{XV-7})$$

Con la ecuación (XV-7) podemos calcular el número de grados de libertad en las regiones del diagrama:

En la región α , el número de fases P es de 1, de donde, usando (XV-7) el número de grados de libertad es:

$$F = 3 - 1 = 2$$

Siguiendo el mismo procedimiento para todas las regiones encontramos:

En la región β el número de fases $P = 1$ y entonces $F = 2$

En la región L el número de fases $P = 1$ y $F = 2$

En la región $(L + \alpha)$ $P = 2 \Rightarrow F = 1$

En la región $(L + \beta)$ $P = 2 \Rightarrow F = 1$

En la región $(\alpha + \beta)$ $P = 2 \Rightarrow F = 1$

Finalmente en la línea abc están presentes tres fases, de donde empleando (XV-7)

$$P = 3 \Rightarrow F = 0$$

15-7. La figura 15-16 muestra el equilibrio entre soluciones líquidas y sólidas en el sistema cobre-níquel. Si suponemos que, tanto las soluciones líquidas como sólidas son ideales, entonces las condiciones de equilibrio conducen a dos ecuaciones de la forma de la ecuación (15-8); una se aplica al cobre, la otra al níquel. Si las invertimos se transforman en:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{Cu}} \left[1 + (R/\Delta S_{Cu}) \ln(x'_{Cu}/x_{Cu}) \right]$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_{Ni}} \left[1 + (R/\Delta S_{Ni}) \ln(x'_{Ni}/x_{Ni}) \right]$$

donde x' es la fracción molar en la solución sólida y x , en la líquida. Además tenemos las relaciones $x'_{Cu} + x'_{Ni} = 1$ y $x_{Cu} + x_{Ni} = 1$. Hay cuatro ecuaciones con cinco variables, T , x'_{Cu} , x'_{Ni} , x_{Cu} , x_{Ni} . Supongamos que $x_{Cu} = 0.1$; calcular los valores para el resto de las variables. $T_{Cu} = 1356.2^\circ\text{K}$, $T_{Ni} = 1728^\circ\text{K}$; supóngase que $S_{Cu} = S_{Ni} = 2.35$ u.e. (Sugerencia: use el valor de x_{Cu} en las dos primeras ecuaciones; luego elimine T entre ellas. Por ensayo y error resuelva la ecuación resultante para x'_{Cu} ó x'_{Ni} . Luego puede calcularse fácilmente T . La repetición de este procedimiento para otros valores de x_{Cu} daría el diagrama total).

Si suponemos que $x_{Cu} = 0.1$, entonces $x_{Ni} = 0.9$; sustituyendo en las dos ecuaciones del enunciado encontramos

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{1356.2^\circ\text{K}} \left[1 + \left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} / 2.35 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right) \ln(x'_{Cu}/0.1) \right]$$

$$\frac{1}{T} = 0.00074 [1 + 0.84553 \ln(x'_{Cu}/0.1)] \quad (\text{XV-8})$$

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{1728^\circ\text{K}} \left[1 + \left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} / 2.35 \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} \right) \ln(x'_{Ni}/0.9) \right]$$

$$\frac{1}{T} = 0.00058 [1 + 0.84553 \ln(x'_{Ni}/0.9)] \quad (\text{XV-9})$$

Si igualamos (XV-8) con (XV-9) obtenemos:

$$0.00074 [1 + 0.84553 \ln(x'_{Cu}/0.1)] = 0.00058 [1 + 0.84553 \ln(x'_{Ni}/0.9)]$$

$$0.00074 + 0.00062 \ln(x'_{Cu}/0.1) = 0.00058 + 0.00049 \ln(x'_{Ni}/0.9) \quad (\text{XV-10})$$

La ecuación (XV-10) puede resolverse por ensayo y error de la siguiente manera: suponemos un valor de x'_{Cu} , lo cual fija de inmediato el valor de $x'_{Ni} = 1 - x'_{Cu}$. Sustituyendo x'_{Cu} en (XV-10) podemos obtener un valor para x'_{Ni} ; si el valor de x'_{Ni} obtenido así es igual al calculado como $1 - x'_{Cu}$, entonces hemos encontrado la pareja (x'_{Cu} , x'_{Ni}) que cumple con (XV-10); si por el contrario el valor de x'_{Ni} calculado no coincide con $1 - x'_{Cu}$, entonces debemos reiniciar el proceso suponiendo otro valor para x'_{Cu} . Por ejemplo: si suponemos un valor para $x'_{Cu} = 0.05$, sustituimos este valor en (XV-10) y despejamos x'_{Ni} , encontramos:

$$\ln \frac{x'_{Ni}}{0.9} = \left[0.00062 \ln \frac{0.05}{0.1} + 0.00016 \right] / 0.00049$$

$$x'_{Ni} = 0.52$$

El valor de $x'_{Ni} = 0.52$ no coincide con $x'_{Ni} = 1 - 0.05 = 0.95$; entonces debemos suponer otro valor para x'_{Cu} . Suponiendo ahora $x'_{Cu} = 0.07$ y siguiendo el mis-

$$\ln \frac{x'_{Ni}}{0.9} = \left[0.00062 \ln \frac{0.07}{0.1} + 0.00016 \right] / 0.00049$$

$$x_{Ni} = 0.79 \neq 1 - .07 = 0.93$$

Con $x'_{Ca} = 0.079$ encontramos

$$x'_{Ni} = 0.925 \cong 1 - 0.079 = 0.921$$

Entonces tenemos que en el equilibrio las fracciones mol toman los valores:

$$x_{Ca} = 0.1 \quad x_{Ni} = 0.9$$

$$x'_{Ca} = 0.079 \quad x'_{Ni} = 0.921$$

La repetición del procedimiento seguido para otros valores de x'_{Ca} proporcionaría los conjuntos de valores de fracciones mol necesarios para construir la figura 15-16.

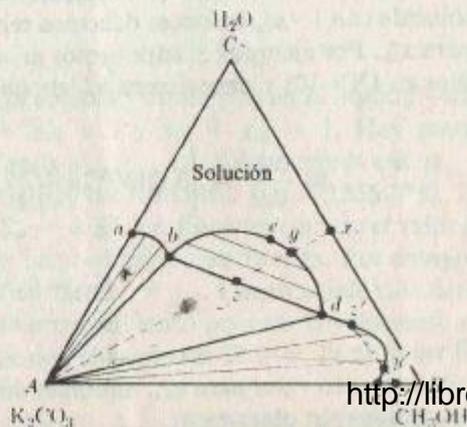
Para calcular el valor de T podemos usar (XV-8) y obtener:

$$\frac{1}{T} = 0.00074[1 + 0.84553 \ln(0.079/0.1)]$$

$$T = 1687.73^\circ\text{K}$$

15-8. ¿Cuáles son los grados de libertad en cada región de la figura 15-30?

La figura 15-30 del texto es:



Como la presión y la temperatura permanecen constantes, la ecuación (XV-5) toma la forma:

$$F = C - P + 2 - 2 = C - P$$

Y como el número de componentes es tres, entonces:

$$F = 3 - P \quad (\text{XV-11})$$

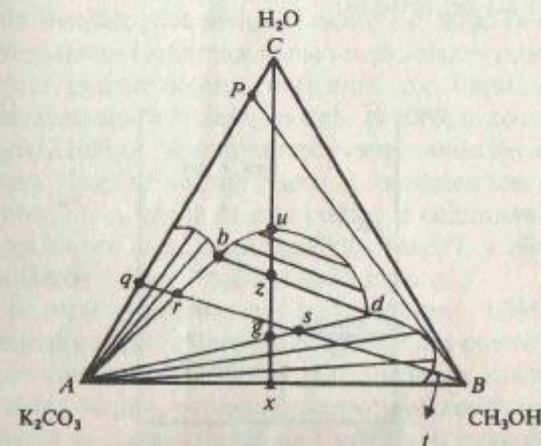
Aplicando (XV-11) a cada región de este diagrama tenemos:

En la región <i>Aab</i>	$P = 2$	(K_2CO_3 + solución rica en agua) $\rightarrow F = 1$
En la región <i>bcdz</i>	$P = 2$	(2 líquidos conjugados) $\rightarrow F = 1$
En la región <i>Ade</i>	$P = 2$	(K_2CO_3 + solución rica en alcohol) $\rightarrow F = 1$
En la región <i>Abd</i>	$P = 3$	(K_2CO_3 + 2 líquidos conjugados) $\rightarrow F = 0$
En la región <i>aCBe</i>	$P = 1$	(solución) $\rightarrow F = 2$

15-9. a) Empleando la figura 15-30, ¿qué cambios se observan si se añade agua a un sistema que contiene 50% de K_2CO_3 y 50% de CH_3OH ?

b) ¿Qué se observa si se añade CH_3OH a un sistema que contiene 90% de agua y 10% de K_2CO_3 ? (ó 30% de agua y 70% de K_2CO_3).

a) Empleando la figura 15-30 del texto, el punto inicial en el cual se encuentra el sistema (50% K_2CO_3 y 50% de CH_3OH) es el punto *x* señalado en la figura:



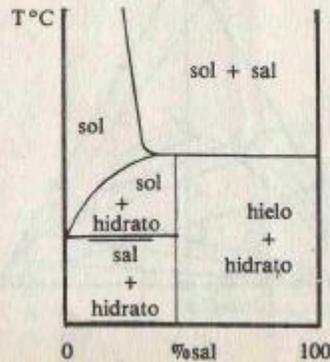
Si añadimos agua a este sistema nos desplazaremos a lo largo de la línea $xyzuC$. El punto x es una solución saturada de K_2CO_3 en CH_3OH ; la adición de agua provoca que el K_2CO_3 precipite; esto ocurre desde el punto x hasta y , punto en el cual el K_2CO_3 se disuelve; de y a z el sistema es invariante ($F = 0$); en z aparecen 2 capas líquidas b y d ; en z coexisten los líquidos b y d y K_2CO_3 sólido; mayor adición de agua lleva al sistema al punto u donde desaparecen las capas líquidas y queda una sola fase (solución).

b) Un sistema que contiene 90% de agua y 10% de K_2CO_3 está representado en la figura por el punto p . Si añadimos CH_3OH a este sistema nos desplazaremos a lo largo de la línea pB . A lo largo de esta línea el sistema varía su composición pero siempre está presente una sola fase (solución), de tal manera que la adición de CH_3OH a nuestro sistema original no ocasiona ningún cambio en el número de fases del sistema.

Un sistema que contiene 30% de H_2O y 70% de K_2CO_3 queda representado por el punto q . Este punto representa una solución saturada de K_2CO_3 en agua. Si añadimos CH_3OH a este sistema nos desplazaremos a lo largo de la línea $qrstB$; la adición de CH_3OH provoca que el K_2CO_3 precipite; esto ocurre desde q hasta r , punto en el cual el K_2CO_3 se disuelve; desde el punto r hasta s el sistema es invariante ($F = 0$). En s , si agregamos más CH_3OH vuelve a precipitar el K_2CO_3 , para redisolverse en el punto t , en donde, agregando más CH_3OH tendremos al sistema con una sola fase (solución).

10. a) ¿Cuáles son los grados de libertad en cada una de las regiones de la figura 15-15 (a)?
 b) Describa los cambios que se producen si evaporamos isotérmicamente una solución no saturada de Na_2SO_4 a $25^\circ C$; a $35^\circ C$.

a) La figura 15-15 (a) del texto es:



Considerando que la presión es constante y que el número de componentes es de dos, la ecuación (XV-5) toma la forma:

$$F = 3 - P$$

Aplicando esta ecuación a cada una de las regiones de la figura encontramos:

En la región *sol* $P = 1, F = 2$

En la región *sol + sal* $P = 2, F = 1$

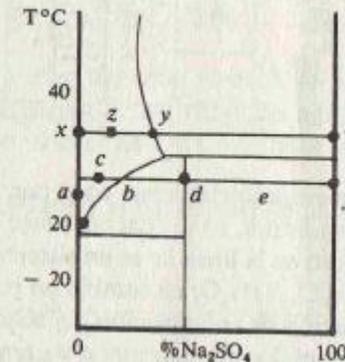
En la región *sol + hidrato* $P = 2, F = 1$

En la región *hielo + hidrato* $P = 2, F = 1$

En la región *sol + hidrato* $P = 2, F = 1$

A las temperaturas eutécticas y de transición, $P = 3, F = 0$

b) La figura 15-15 (a) del texto es la siguiente:

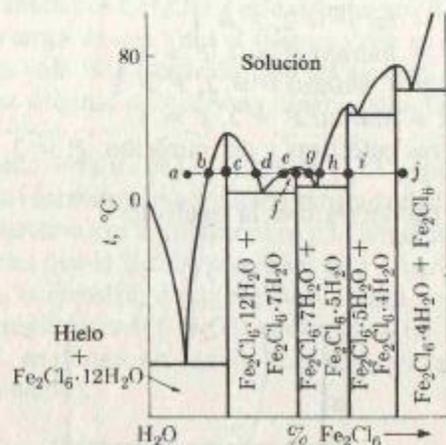


Una solución no saturada de Na_2SO_4 a $25^\circ C$ sólo puede encontrarse en algún punto a lo largo de la línea ab ; para cualquier punto a lo largo de ésta línea, digamos el punto c , si evaporamos isotérmicamente nos desplazaremos a lo largo de la línea $cbde$. Al evaporar, el sistema que se encuentra en c , llegará al punto b en el cual cristalizará el decahidrato de Na_2SO_4 ; es decir en este punto coinciden dos fases: solución + $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Si continuamos evaporando llegaremos al punto d en el cual aparecerá Na_2SO_4 ; en este punto d , coexisten tres fases, Na_2SO_4 , $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ y solución. A partir de este punto, si continuamos evaporando tendremos un sistema donde coexistan los sólidos Na_2SO_4 y $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ y, eventualmente llegaríamos a tener Na_2SO_4 sólido puro en f .

Si nuestra solución no saturada se encuentra inicialmente a $35^\circ C$, el sistema se encontrará en algún punto sobre la línea xy . Si suponemos que está en el punto z , la evaporación isotérmica nos desplazará al punto y donde cristaliza el Na_2SO_4 ; en este punto y coexisten Na_2SO_4 y solución; si continuamos evaporando el sistema seguirá aumentando su concentración de Na_2SO_4 a lo largo de la línea xy .

11. Describa los cambios que se originan si se evapora isotérmicamente el agua a lo largo de la línea *aj* según el sistema de la figura 15-12.

La figura 15-12 del texto es:



Si nuestro sistema se encuentra inicialmente en el punto *a*, y evaporamos isotérmicamente, llegaremos al punto *b*, en el cual coexisten dos fases: solución y el sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; un punto en la línea *bc* es un sistema de dos fases: solución de composición *b* y sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; en cambio un punto sobre la línea *cd* es un sistema de dos fases: solución de composición *d* y sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. En el punto *d* el sólido se disuelve y en los puntos entre *d* y *e* tenemos presente sólo una fase: solución. En *e* aparece el sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en equilibrio con la solución. Puntos entre *e* y *f* son sistemas de dos fases: sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y solución de composición *e*; en cambio entre *f* y *g* la solución presente tiene composición *g*; al llegar a *g* el sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se disuelve y el sistema tiene de nuevo una única fase. Si continuamos evaporando, al llegar al punto *h* aparece el sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; los sistemas que se encuentran en la línea *hi* tienen una solución de composición *h* y al sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. En el punto *i* desaparece la solución y aparece el sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; a lo largo de la línea *ij* coexisten los sólidos $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Finalmente, al llegar al punto *j* desaparece el sólido pentahidratado y aparece el Fe_2Cl_6 en coexistencia con el sólido tetrahidratado.

XVI

Equilibrio en sistemas no ideales

- 16-1. El valor aparente de K_f en soluciones de varias concentraciones de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) es:

<i>m</i>	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
K_f	1.88	1.9	1.96	2.06	2.17	2.3

- Calcular la actividad del agua en cada solución.
- Calcular el coeficiente de actividad del agua en cada solución.
- Representar los valores de a y γ contra la fracción molar del agua en la solución.
- Calcular la actividad y el coeficiente de actividad de la sacarosa en una solución 1 molar.

- a) Para el solvente la actividad se calcula con la expresión (16-12) del texto, que indica:

$$\ln a = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{XVI-1})$$

donde como $\theta_f = K_f m = T_s - T$, entonces $T = T_s - K_f m$ y (XVI-1) cambia a:

$$\ln a = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_s - K_f m} \right) \quad (\text{XVI-2})$$

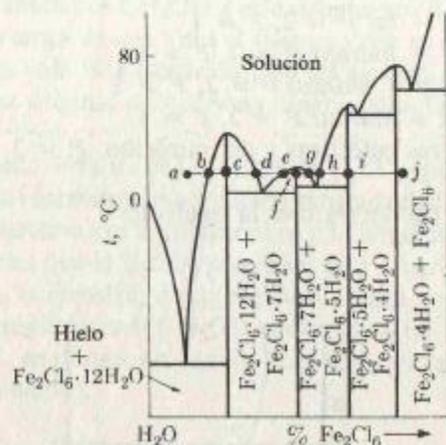
Usando (XVI-2) y la tabla del enunciado podemos calcular la actividad del agua en cada solución. Para la primera solución:

$$\ln a = \frac{1436.3 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}} \left(\frac{1}{273.15^\circ\text{K}} - \frac{1}{273.15 - (1.88)0.1^\circ\text{K}} \right)$$

$$a = 0.99817 \quad (m = 0.1)$$

11. Describa los cambios que se originan si se evapora isotérmicamente el agua a lo largo de la línea *aj* según el sistema de la figura 15-12.

La figura 15-12 del texto es:



Si nuestro sistema se encuentra inicialmente en el punto *a*, y evaporamos isotérmicamente, llegaremos al punto *b*, en el cual coexisten dos fases: solución y el sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; un punto en la línea *bc* es un sistema de dos fases: solución de composición *b* y sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; en cambio un punto sobre la línea *cd* es un sistema de dos fases: solución de composición *d* y sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. En el punto *d* el sólido se disuelve y en los puntos entre *d* y *e* tenemos presente sólo una fase: solución. En *e* aparece el sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en equilibrio con la solución. Puntos entre *e* y *f* son sistemas de dos fases: sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y solución de composición *e*; en cambio entre *f* y *g* la solución presente tiene composición *g*; al llegar a *g* el sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se disuelve y el sistema tiene de nuevo una única fase. Si continuamos evaporando, al llegar al punto *h* aparece el sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; los sistemas que se encuentran en la línea *hi* tienen una solución de composición *h* y al sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. En el punto *i* desaparece la solución y aparece el sólido $\text{Fe}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; a lo largo de la línea *ij* coexisten los sólidos pentahidratado y aparece el Fe_2Cl_6 en coexistencia con el sólido tetrahidratado.

XVI

Equilibrio en sistemas no ideales

- 16-1. El valor aparente de K_f en soluciones de varias concentraciones de sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) es:

<i>m</i>	0.1	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
K_f	1.88	1.9	1.96	2.06	2.17	2.3

- Calcular la actividad del agua en cada solución.
- Calcular el coeficiente de actividad del agua en cada solución.
- Representar los valores de a y γ contra la fracción molar del agua en la solución.
- Calcular la actividad y el coeficiente de actividad de la sacarosa en una solución 1 molar.

- a) Para el solvente la actividad se calcula con la expresión (16-12) del texto, que indica:

$$\ln a = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T} \right) \quad (\text{XVI-1})$$

donde como $\theta_f = K_f m = T_s - T$, entonces $T = T_s - K_f m$ y (XVI-1) cambia a:

$$\ln a = \frac{\Delta H_{fus}}{R} \left(\frac{1}{T_s} - \frac{1}{T_s - K_f m} \right) \quad (\text{XVI-2})$$

Usando (XVI-2) y la tabla del enunciado podemos calcular la actividad del agua en cada solución. Para la primera solución:

$$\ln a = \frac{1436.3 \text{ cal/mol}}{1.987 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}} \left(\frac{1}{273.15^\circ\text{K}} - \frac{1}{273.15 - (1.88)0.1^\circ\text{K}} \right)$$

$$a = 0.99817 \quad (m = 0.1)$$

De igual forma, para las demás soluciones obtenemos:

$$\ln a = \frac{1436.3}{1.987} \left(\frac{1}{273.15} - \frac{1}{273.15 - (1.9)0.2} \right)$$

$$a = 0.99632 \quad (m = 0.2)$$

$$a = 0.99051 \quad (m = 0.5)$$

$$a = 0.98009 \quad (m = 1.0)$$

$$a = 0.96858 \quad (m = 1.5)$$

$$a = 0.95568 \quad (m = 2.0)$$

b) El coeficiente de actividad del agua está dado por la ecuación (16-8) del texto:

$$\gamma = \frac{a}{x}$$

donde x , la fracción mol del solvente, puede calcularse con la ecuación (13-17) del texto:

$$x = \frac{1}{1 + (Mm/1000)}$$

Usando los resultados del inciso (a) y las molaridades de la tabla en el enunciado, tenemos para cada solución:

$$m = 0.1 \quad x = \frac{1}{1 + 18(0.1)/1000} = 0.998203$$

$$\gamma = \frac{0.99817}{0.998203} \quad \gamma = 0.99996$$

$$m = 0.2 \quad x = \frac{1}{1 + 18(0.2)/1000} = 0.99641$$

$$\gamma = \frac{0.99632}{0.99641} \quad \gamma = 0.9999$$

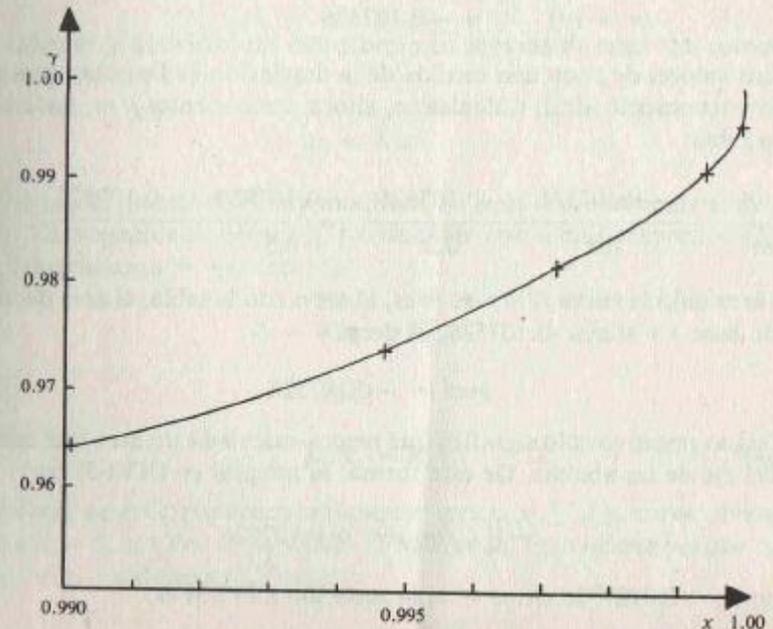
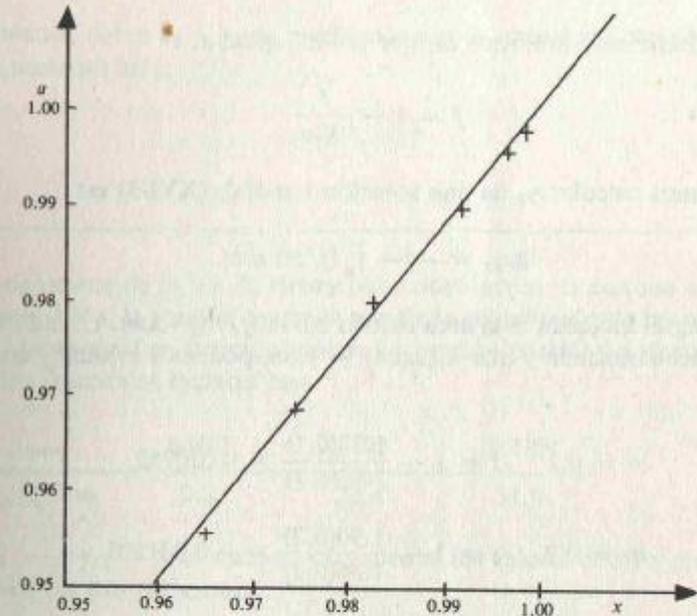
$$m = 0.5 \quad x = 0.99108 \quad \gamma = 0.99942$$

$$m = 1.0 \quad x = 0.98231 \quad \gamma = 0.99774$$

$$m = 1.5 \quad x = 0.9737 \quad \gamma = 0.99474$$

$$m = 2.0 \quad x = 0.96525 \quad \gamma = 0.99008$$

c) La gráfica de a v.s. fracción molar, y la gráfica de γ v.s. la fracción molar se encuentran a continuación:



d) Para calcular γ_2 podemos emplear la ecuación (16-26) del texto:

$$\ln \gamma_2 = -j - \int_0^m (j/m) dm \quad (\text{XVI-3})$$

donde j , el coeficiente osmótico es, por (16-25) igual a:

$$j = 1 - \frac{\theta}{K_f m} \quad (\text{XVI-4})$$

Como deseamos calcular γ_2 de una solución 1 molal, (XVI-3) es:

$$\ln \gamma_2 = -j - \int_0^1 (j/m) dm$$

donde la integral indicada es el área bajo la curva (j/m) v.s. m . Usando los datos de la tabla del enunciado y que $K_f(\text{agua}) = 1.86$, podemos evaluar j empleando (XVI-4):

$$m = 0.1 \quad j = 1 - \frac{1.88(0.1)}{1.86(0.1)} = 0.010752$$

$$m = 0.2 \quad j = 1 - \frac{1.90(0.2)}{1.86(0.2)} = -0.021505$$

$$m = 0.5 \quad j = -0.053763$$

$$m = 1.0 \quad j = -0.107526$$

Estos valores de j son una medida de la desviación de las soluciones respecto del comportamiento ideal. Calculando, ahora, los cocientes j/m , podemos construir la tabla:

j/m	-0.107526	-0.107526	-0.107526	-0.107526
m	0.1	0.2	0.5	1.0

El área bajo la curva j/m v.s. m es, observando la tabla, el área de un rectángulo de base 1 v altura -0.107526, es decir:

$$\text{área} = -0.107526$$

El signo negativo sólo significa que hemos calculado un área que está por debajo del eje de las abscisas. De esta forma, la integral en (XVI-3) es:

$$-\int_0^1 (j/m) dm = 0.107526$$

y como $j = -0.0107526$ en $m = 1$, la ecuación (XVI-3) es:

$$\ln \gamma_2 = -(-0.107526) + 0.107526$$

de donde

$$\ln \gamma_2 = 0.215052 \quad \gamma_2 = 1.24$$

Finalmente, como $a_2 = \gamma_2 m$, tendremos que la actividad para una solución 1 molal de sacarosa es:

$$a = 1.24$$

16-2. La constante de la ley de Henry para cloroformo en acetona a 35.17°C es 6.64×10^{-3} si la presión de vapor está dada en milímetros y la concentración del cloroformo en fracción molar. La presión parcial del cloroformo para varias fracciones molares es:

x_{CHCl_3}	0.059	0.123	0.185
p_{CHCl_3} mm	9.2	20.4	31.9

Si $a = \gamma x$ y $\gamma \rightarrow 1$, cuando $x \rightarrow 0$, calcular los valores de a y γ para cloroformo en las tres soluciones.

Para calcular la actividad del cloroformo en acetona de estas tres soluciones, podemos emplear (16-21):

$$p_j = K'_j a_j \quad (\text{XVI-5})$$

donde K'_j es una constante de Henry modificada y p_j es la presión parcial del componente j . La constante de Henry K'_j puede obtenerse si en la expresión (XVI-5) del texto empleamos $a = \gamma x$; con ello

$$p_j = K'_j a_j = K'_j \gamma_j x_j$$

de donde:

$$p_j/x_j = K'_j \gamma_j \quad (\text{XVI-6})$$

Los valores de p_j/x_j pueden representarse contra x_j , y si la curva obtenida se extrapola a $x_j = 0$, el valor extrapolado de p_j/x_j es K'_j . Esto ocurre porque cuando $x_j \rightarrow 0$, $\gamma_j \rightarrow 1$, y entonces (XVI-6) es:

$$(p_j/x_j)_{x_j \rightarrow 0} = K'_j$$

Con los datos del enunciado, podemos construir la tabla:

p_j/x_j	155.9322	165.8536	172.4324
x_j	0.059	0.123	0.185

Utilizando el procedimiento de mínimos cuadrados (esbozado en el problema 5-9), podemos ajustar una recta a nuestros valores. Por lo señalado arriba, el valor de K'_j será la ordenada al origen de la recta (expresión (V-25)). La recta ajustada es:

$$p_j/x_j = 131.0833 x_j + 148.7035$$

de donde

$$K'_j = 148.7035$$

Usando ahora (XVI-5) y el hecho de que $\gamma_j = a_j/x_j$ obtendremos para las tres soluciones de cloroformo en acetona:

$$\text{Solución 1} \quad a_j = \frac{p_j}{K'_j} = \frac{9.2}{148.7035} \quad a_{\text{CHCl}_3} = 0.0618 \quad \gamma = \frac{a}{x} = 1.048$$

$$\text{Solución 2} \quad a_j = \frac{20.4}{148.7035} = 0.13718 \quad \gamma = 1.1153$$

$$\text{Solución 3} \quad a_j = \frac{31.9}{148.7035} = 0.21452 \quad \gamma = 1.1595$$

16-3. A las mismas concentraciones del problema 16-2 las presiones parciales de la acetona son 323.2, 299.3 y 275.4 mm, respectivamente. La presión de la acetona pura es 344.5 mm. Calcular las actividades de la acetona y los coeficientes de actividad de esas tres soluciones; $a = \gamma x$; $\gamma \rightarrow 1$, cuando $x \rightarrow 1$.

Utilizando los datos de fracción mol de cloroformo del enunciado del problema 16-2, podemos construir la tabla:

P_{acetona}	323.2	299.3	275.4	344.5
x_{acetona}	$1 - 0.059 = 0.941$	0.877	0.815	1.0

Como puede verse de esta tabla, las fracciones mol de acetona en las tres soluciones están cerca de 1. Como cuando $x \rightarrow 1$, $\gamma \rightarrow 1$, usando que $x = a/\gamma$, vemos

que $x \rightarrow a$. Si empleamos este resultado en la ecuación de Raoult (13-1) encontramos:

$$P = xP^o \quad P = aP^o$$

de donde la actividad puede expresarse en este caso ($x \rightarrow 1$) como:

$$a = P/P^o \quad (\text{XVI-7})$$

Empleando en (XVI-7) los datos de la tabla encontramos que los valores de la actividad de la acetona en las tres soluciones son:

$$\text{Solución 1} \quad a = \frac{323.2}{344.5} = 0.93817$$

$$\text{Solución 2} \quad a = \frac{299.3}{344.5} = 0.86879$$

$$\text{Solución 3} \quad a = 0.79942$$

Usando ahora que $\gamma = a/x$, los coeficientes de actividad serán:

$$\text{Solución 1} \quad \gamma = \frac{0.93817}{0.941} = 0.9969$$

$$\text{Solución 2} \quad \gamma = \frac{0.86879}{0.877} = 0.9906$$

$$\text{Solución 3} \quad \gamma = 0.9808$$

16-4. Una solución líquida binaria regular está definida por la ecuación

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln x_i + w(1 - x_i)^2$$

donde w es una constante.

- ¿Cuál es el significado de la función μ_i^o ?
- Expresar $\ln \gamma_i$ en función de w ; γ_i es el coeficiente de actividad racional.
- A 25°C, $w = 77.5$ cal/mol para mezclas de benceno y tetracloruro de carbono. Calcular γ para el CCl_4 en soluciones con $x_{\text{CCl}_4} = 0; 0.25; 0.75$ y 1.0.

a) Utilizando la expresión del enunciado, cuando $x_i = 1$, encontramos:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln 1 + w(0)$$

$$\mu_i = \mu_i^\circ$$

de donde μ_i° es el potencial químico del componente i puro.

b) En el sistema racional $\ln \gamma_i$ está dado por la ecuación (16-9) del texto:

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i - \mu_i(id) \quad (XVI-8)$$

Sustituyendo en (XVI-8) la ecuación del enunciado para μ_i y la fórmula para $\mu_i(id)$ ecuación (16-6) del texto, obtenemos:

$$RT \ln \gamma_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i + w(1 - x_i)^2 - \mu_i^\circ - RT \ln x_i$$

$$RT \ln \gamma_i = w(1 - x_i)^2 \quad (XVI-9)$$

que expresa la dependencia de $\ln \gamma_i$ con la constante w .

c) Despejando $\ln \gamma_i$ de (XVI-9) tenemos:

$$\ln \gamma_i = \frac{w}{RT} (1 - x_i)^2$$

de donde, para las soluciones indicadas en el enunciado, el coeficiente de actividad es:

x_{CCl_4}	0	0.25	0.5	0.75	1.0
γ	1.13982	1.0764	1.0332	1.0082	1.0

16-5. El descenso en la temperatura de congelación de soluciones de NaCl es:

m	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
$\theta^\circ\text{C}$	0.003676	0.007322	0.01817	0.03606	0.07144	0.1758	0.3470

a) Calcular el valor de j para cada una de estas soluciones.

b) Representar j/m contra m y evaluar $-\log_{10} \gamma_\pm$ para cada solución. $K_f = 1.858 \text{ grad. kg. mol}^{-1}$. Según la ley límite de Debye-Hückel se puede demostrar que $\int_0^{0.001} (j/m) dm = 0.0226$ (G.Scatchard y S.S.Prentice, Journal of Amer. Soc; 55,4355 (1933)).

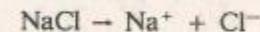
a) El coeficiente osmótico para soluciones electrolíticas, como las que tenemos en este problema, queda definido por la expresión (16-55) del texto de Castellan:

$$\theta = \nu K_f m(1 - j)$$

de donde:

$$j = 1 - \frac{\theta}{K_f \nu m} \quad (XVI-10)$$

En la solución el NaCl se disociará según la ecuación química:



de donde el número de iones producido ν por la disociación de 1 mol de NaCl es de 2. Usando los datos de la tabla del enunciado en la expresión (XV-10), el valor de K_f y $\nu = 2$, encontramos que cuando $m = 0.001$, j toma el valor:

$$j = 1 - \frac{.003676}{(1.858)(2)(0.001)} = 0.010764$$

Si siguiendo el mismo procedimiento con las demás soluciones obtenemos la tabla:

m	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1
j	0.010764	0.0148	0.02206	0.0296	0.03875	0.05382	0.0662

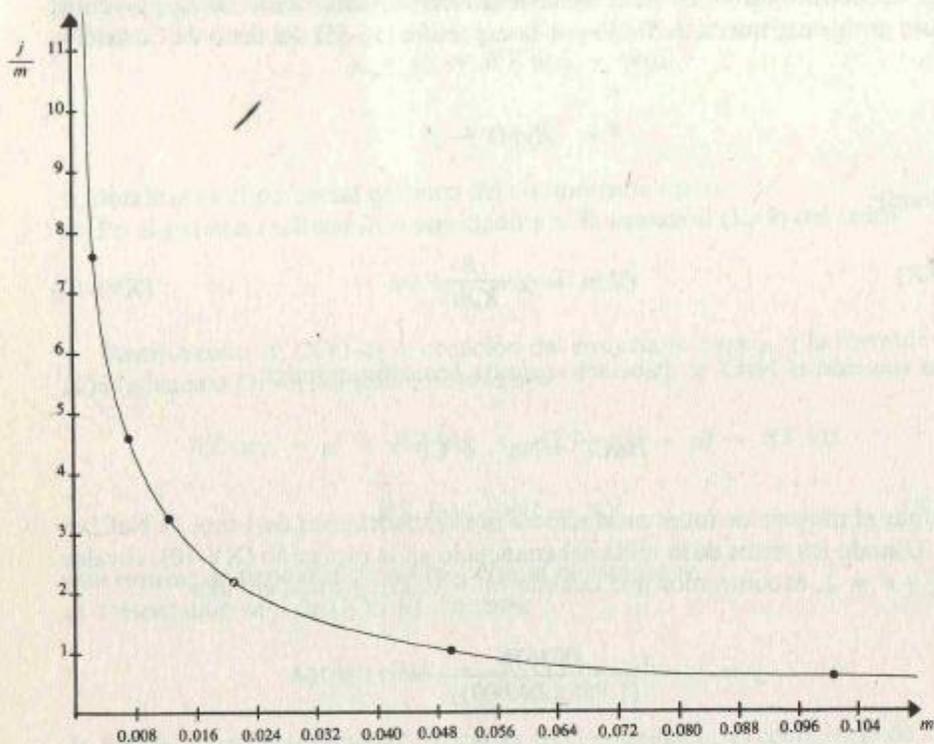
b) El $\ln \gamma_\pm$ está dado por la expresión (16-56) como:

$$\ln \gamma_\pm = -j - \int_0^m (j/m) dm \quad (XVI-11)$$

Usando los valores de j calculados en el inciso (a), podemos construir la tabla:

j/m	10.764	7.4004	4.4132	2.9601	1.9375	1.0764	0.662
m	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1

La figura de la página siguiente muestra la gráfica de j/m v.s. m :



Para la primera solución ($m = 0.001$), utilizando la ecuación (XVI-11) tenemos que:

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.010764 - \int_0^{0.001} j/m \, dm$$

que por la ley límite de Deybe-Hückel es:

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.010764 - 0.0226$$

$$-\log_{10} \gamma_{\pm} = 0.01448 \quad (m = 0.001)$$

Para la segunda solución ($m = 0.002$), (XVI-11) indica que:

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.0148 - \int_0^{0.002} j/m \, dm$$

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.0148 - \left[\int_0^{0.001} j/m \, dm + \int_{0.001}^{0.002} j/m \, dm \right] \quad (\text{XVI-12})$$

donde por la ley límite de Deybe-Hückel la primera integral es 0.0226. La segunda integral es el área bajo la curva en la figura entre $m = 0.001$ y $m = 0.002$. Esta in-

tegral puede hacerse numéricamente utilizando la Regla del Trapecio, que fué descrita en el problema 9-19 (fórmula (IX-22)). Usando, entonces, (IX-22) y los valores de la tabla, la segunda integral en (XVI-12) toma el valor:

$$\int_{0.001}^{0.002} j/m \, dm = \left[\frac{0.002 - 0.001}{2} \right] (7.4004 + 10.764) = 0.0090822$$

de donde:

$$\ln \gamma_{\pm} = -0.0148 - 0.0226 - 0.0090822$$

$$-\log_{10} \gamma_{\pm} = 0.02018 \quad (m = 0.002)$$

Para las demás soluciones podemos seguir el mismo procedimiento. Usando la Regla del Trapecio para evaluar las integrales que necesitamos, obtenemos la tabla:

b	$b = 0.005$	$b = 0.01$	$b = 0.02$	$b = 0.05$	$b = 0.1$
a	$a = 0.002$	$a = 0.005$	$a = 0.01$	$a = 0.02$	$a = 0.05$
$\int_a^b (j/m) \, dm$	0.01772	0.01843	0.02448	0.04521	0.04346

Usando estos valores en la fórmula (XVI-11), encontramos para cada solución:

$m = 0.005$	$\ln \gamma_{\pm} = -0.05374$	$-\log_{10} \gamma_{\pm} = 0.03103$
$m = 0.01$	$\ln \gamma_{\pm} = -0.09743$	$-\log_{10} \gamma_{\pm} = 0.04231$
$m = 0.02$	$\ln \gamma_{\pm} = -0.13107$	$-\log_{10} \gamma_{\pm} = 0.05692$
$m = 0.05$	$\ln \gamma_{\pm} = -0.19135$	$-\log_{10} \gamma_{\pm} = 0.08310$
$m = 0.1$	$\ln \gamma_{\pm} = -0.20198$	$-\log_{10} \gamma_{\pm} = 0.10735$

16-6. A partir de los datos de la tabla 16-1, calcular la actividad del electrólito y la actividad media de los iones en soluciones 0.1 m de:

- KCl
- H_2SO_4
- CuSO_4
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3$
- $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$

La actividad media de los iones a_{\pm} está definida por la fórmula (16-43) del texto como:

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm} \quad (\text{XVI-13})$$

donde γ_{\pm} es el coeficiente de la actividad iónica media y $m\gamma_{\pm}$ es la molalidad iónica media. En la tabla 16-1 se encuentran, a distintas molalidades, los valores de γ_{\pm} para varios electrólitos fuertes. Por otra parte, $m\gamma_{\pm}$ puede calcularse empleando (16-48):

$$m_{\pm} = (\nu_+^{\nu} \nu_-^{\nu})^{1/\nu} m \quad (\text{XVI-14})$$

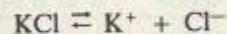
donde ν_+ es el número de iones positivos, ν_- es el número de iones negativos y ν el número total de iones que produce la disociación.

Además, la actividad a del electrólito está dada por (16-40) como:

$$a_{\pm}^{\nu} = a \quad (\text{XVI-15})$$

Utilizando las ecuaciones (XVI-13) a (XVI-15), junto con la ecuación química de la disociación de cada sustancia podemos obtener a_{\pm} y a de la siguiente forma:

a) Para el KCl, ecuación química es:



de donde $\nu = 2$, $\nu_+ = 1$ y $\nu_- = 1$. Con ello (XVI-14) es:

$$m_{\pm} = (1^1 1^1)^{1/2} m = m = 0.1$$

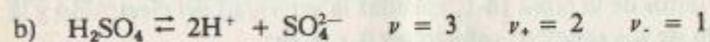
Sustituyendo en (XVI-13) este valor y γ_{\pm} (a $m = 0.1$) obtenido de la tabla 16-1, tenemos:

$$a_{\pm} = 0.769(0.1) = 0.0769$$

Finalmente usando (XVI-15):

$$a = a_{\pm}^2 = 0.005913$$

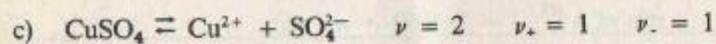
Utilizando el mismo procedimiento para las demás sustancias:



$$m_{\pm} = (2^2 1^1)^{1/3} m = (4)^{1/3}(0.1) = 0.15374$$

$$a_{\pm} = 0.265(0.15374) = 0.04206$$

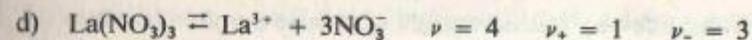
$$a = a_{\pm}^3 = 7.443 \times 10^{-5}$$



$$m_{\pm} = (1^1)^{1/2} m = 0.1$$

$$a_{\pm} = 0.16(0.1) = .016$$

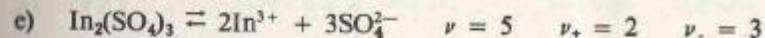
$$a = a_{\pm}^2 = 2.56 \times 10^{-4}$$



$$m_{\pm} = (1^1 3^3)^{1/4} m = (27)^{1/4}(0.1) = 0.22795$$

$$a_{\pm} = 0.33(.22795) = 0.075223$$

$$a = a_{\pm}^4 = 3.202 \times 10^{-5}$$



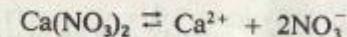
$$m_{\pm} = (2^2 3^3)^{1/5} m = 0.25508$$

$$a_{\pm} = 0.035(0.25508) = 0.008928$$

$$a = a_{\pm}^5 = 5.67 \times 10^{-11}$$

- 16-7. a) Calcular la molalidad iónica media, m_{\pm} , en soluciones 0.05 molales de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NaOH y MgSO_4 .
b) ¿Cuál es la intensidad iónica de cada solución en (a)?

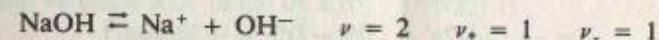
a) Con la ecuación química para el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:



encontramos que: $\nu = 3$, $\nu_+ = 1$ $\nu_- = 2$, de donde usando (XVI-14) m_{\pm} toma el valor:

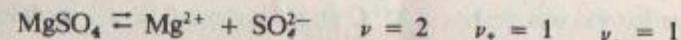
$$m_{\pm} = (1^1 2^2)^{1/3} m = (4)^{1/3}(.05) = 0.07937$$

De igual forma, para el NaOH :



$$m_{\pm} = (1^1)^{1/2} m = 0.05$$

Y finalmente, para el MgSO_4 :



$$m_{\pm} = (1^1)^{1/2} m = 0.05$$

b) La intensidad iónica de una solución puede calcularse usando (16-64)

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \quad (\text{XVI-16})$$

donde c_i es la concentración molar de cada ión y z_i la valencia de cada ión. Así, para el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ como z_+ es la valencia del ión positivo, $z_+ = 2$, y z_- = valencia del ión negativo = -1 puesto que la valencia del grupo NO_3 es -1. Con ello (XVI-16) queda como:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_+ z_+^2 + c_- z_-^2) = \frac{1}{2} (m_+(2)^2 + m_-(-1)^2) \quad (\text{XVI-17})$$

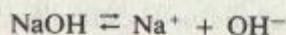
donde m_+ y m_- pueden calcularse como $m_+ = \nu_+ m$ y $m_- = \nu_- m$; entonces, para el $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ m_+ y m_- toman los valores:

$$m_+ = (1)(0.05) = 0.05 \quad m_- = 2(0.05) = 0.1$$

Sustituyendo en (XVI-17), la intensidad iónica de la solución es:

$$\mu = \frac{1}{2} (0.05(4) + 0.1) = 0.15 \text{ mol/l}$$

De la misma manera, para la solución 0.05 m de NaOH

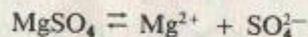


$$\mu = \frac{1}{2} (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2)$$

$$m_+ = \nu_+ m = m = 0.05 \quad m_- = \nu_- m = m = 0.05$$

$$\mu = \frac{1}{2} (0.05 + 0.05) = 0.05 \text{ mol/l}$$

Y para la solución $m = 0.05$ de MgSO_4 :



$$m_+ = 0.05 \quad m_- = 0.05$$

$$\mu = \frac{1}{2} (.05(2)^2 + .05(-2)^2) = 0.20 \text{ mol/l}$$

16-8. Calcular los valores de $1/x$ a 25°C en soluciones 0.01 y 1 molales de KBr. Para el agua $\epsilon = 81$.

La cantidad x^2 está dada por la expresión (16-65) del texto de Castellan que indica:

$$x^2 = \left(\frac{2}{10}\right)^3 \frac{\pi N_o e^2}{\epsilon k T} \mu \quad (\text{XVI-18})$$

de donde las unidades de x^2 son:

$$[x^2] = \frac{(\text{iones/mol})(\text{u.e.s}^2)(\text{mol/l})}{(\text{cm}^3/\text{l})(\text{erg}/^\circ\text{K})^\circ\text{K}} = \frac{\text{u.e.s}^2}{\text{cm}^3 \text{erg}} = \frac{\text{dina}}{\text{erg-cm}} = [\text{cm}^{-2}]$$

De (XVI-18) tenemos:

$$x = \frac{2(2\pi N_o)^{1/2} \mu^{1/2}}{10^{3/2} (\epsilon k T)^{1/2}} \quad (\text{XVI-19})$$

Sustituyendo (XVI-19) en la expresión para el coeficiente de actividad iónica media γ_{\pm} (16-76) encontramos que:

$$\ln \gamma_{\pm} = -\frac{e^2 x}{2\epsilon k T} z_+ z_-$$

$$\log \gamma_{\pm} = \left[\frac{(2\pi N_o)^{1/2}}{2.303} \left(\frac{e^2}{10\epsilon k T} \right)^{3/2} \right] z_+ z_- \mu^{1/2} \quad (\text{XVI-20})$$

El término en paréntesis cuadrados en (XVI-20) es una constante para cada solvente a cada temperatura. Esta constante se denomina A , es decir:

$$A = \frac{(2\pi N_o)^{1/2}}{2.303} \left(\frac{e^2}{10\epsilon k T} \right)^{3/2} \quad (\text{XVI-21})$$

Como $\mu^{1/2}$ tiene unidades de $(\text{mol/l})^{1/2}$ y γ_{\pm} es adimensional, las unidades de A son $(\text{mol/l})^{-1/2}$. Para el agua $A = 0.5 (\text{mol/l})^{-1/2}$. Usando (XVI-21) y (XVI-19), la relación entre x y A es:

$$A = \frac{1}{2.303} \frac{e^2 x}{2\epsilon k T \mu^{1/2}}$$

$$\frac{1}{x} = \frac{e^2}{4.606 \epsilon k T \mu^{1/2} A} \quad (\text{XVI-22})$$

Para una solución 0.01 molar de KBr, (XVI-22) es:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (0.01 + 0.01) = 0.01$$

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{4.606(81)(298.15)(1.38044 \times 10^{-16})(0.01)^{1/2} 0.5} = 3.0009 \times 10^{-7} \text{ cm}$$

$$\frac{1}{x} = 30 \text{ \AA}$$

Para una solución 1 molal de KBr, (XVI-22) toma el valor:

$$\frac{1}{x} = \frac{(4.8 \times 10^{-10})^2}{4.606(81)(298.15)(1.38044 \times 10^{-16})(1)^{1/2} 0.5} = 3.0009 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\frac{1}{x} = 3.0 \text{ \AA}$$

- 16-9. a) ¿Cuál es la probabilidad total de encontrar el ión equilibrante a una distancia mayor que $1/x$ del ión central?
 b) ¿Cuál es el radio de la esfera del ión central para que la probabilidad de hallar el ion equilibrante en la esfera sea 0.5?.

a) La función de distribución $f(r)$ de carga en la atmósfera iónica es la expresión (16-80) del texto:

$$f(r) = x^2 r e^{-xr} \quad (\text{XVI-23})$$

Como $f(r)$ representa la probabilidad, por unidad de anchura dr , de encontrar el ion equilibrante en el casco esférico a una distancia r del ion central, entonces:

$$P = \int_0^{1/x} f(r) dr$$

es la probabilidad de encontrar al ion equilibrante dentro de una esfera de radio $1/x$ centrada en el ion central. Como la probabilidad en todo el espacio es de 1, la probabilidad de hallar al ion equilibrante a una distancia mayor de $1/x$ (más allá de la esfera de radio $1/x$) será:

$$1 - \int_0^{1/x} f(r) dr \quad (\text{XVI-24})$$

Haciendo la integral en (XVI-24) tenemos que:

$$\int_0^{1/x} x^2 e^{-xr} r dr = x^2 \left[\frac{-e^{-xr}}{x} \left(r + \frac{1}{x} \right) \right]_0^{1/x}$$

de donde la probabilidad que estamos buscando es:

$$1 - x^2 \left[\frac{-e^{-1}}{x} \left(\frac{1}{x} + \frac{1}{x} \right) + \frac{e^0}{x} \left(0 + \frac{1}{x} \right) \right] \\ = 1 - (-2e^{-1} + 1) = 0.7357$$

b) Siguiendo el mismo razonamiento que en el inciso (a), si la probabilidad de hallar al ion equilibrante dentro de una esfera de radio r es de 0.5, la expresión:

$$\int_0^r f(r) dr = 0.5 = \int_0^r x^2 r e^{-xr} dr$$

nos proporciona una manera de calcular dicho radio r . Realizando la integral encontramos:

$$0.5 = x^2 \left[\frac{-e^{-xr}}{x} \left(r + \frac{1}{x} \right) \right]_0^r$$

$$0.5 = x^2 \left[\frac{-e^{-xr}}{x} \left(r + \frac{1}{x} \right) + \frac{1}{x^2} \right]; \quad 0.5 = -rx e^{-xr} - e^{-xr} + 1$$

$$0.5 = -e^{-xr}(rx + 1) + 1$$

Llamando al producto $xr = x$, ésta última expresión puede reescribirse como:

$$0.5 = -e^{-x}(x + 1) + 1; \quad x = \ln \frac{x + 1}{0.5} \quad (\text{XVI-25})$$

Como no es posible despejar x de (XVI-25), debemos emplear un método numérico. Usaremos el Método de un punto fijo, que fué descrito en la solución del problema 11-12. Iniciando las iteraciones con $x_0 = 1$ encontramos que x_1 toma el valor de:

$$x_1 = \ln \frac{1 + 1}{0.5} = 1.3862 \neq x_0$$

Como x_1 no es una aproximación aceptable a la raíz de (XVI-25), continuamos con las iteraciones:

$$x_2 = \ln \frac{1.3862 + 1}{0.5} = 1.5628$$

$$x_3 = 1.6342$$

$$x_4 = 1.6617$$

$$x_5 = 1.6721$$

$$x_6 = 1.6760$$

y como $[x_6 - x_5] = 0.003 \approx 0$, podemos considerar que 1.676 es una aproximación aceptable a la solución de (XVI-25). Como $xr = x$, el radio al cual la probabilidad de hallar al ion equilibrante es de 0.5 será:

$$r = \frac{1.676}{x}$$

16-10.

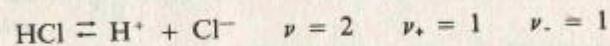
Empleando la ley límite, calcular el valor de γ_{\pm} en soluciones 10^{-4} y 10^{-3} molares de HCl, CaCl_2 y ZnSO_4 .

La ley límite de Debye-Hückel es la expresión (16-78) del texto:

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = Az_{+}z_{-}\mu^{1/2} \quad (\text{XVI-26})$$

donde μ está dada por (XVI-16). La constante A a 25°C en una solución acuosa es 0.5 (moles/l) $^{-1/2}$.

Para el HCl en una solución 10^{-4} molar, la intensidad iónica de la solución (XVI-16) toma el valor:



$$\mu = \frac{1}{2} (m_{+}z_{+}^2 + m_{-}z_{-}^2) \quad m_{+} = \nu_{+}m = 10^{-4} \quad m_{-} = 10^{-4}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (10^{-4}(1)^2 + 10^{-4}(1)^2)$$

$$\mu = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$$

Sustituyendo en (XVI-26), el coeficiente de actividad iónica media es:

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = (0.5)(1)(-1)(1 \times 10^{-4})^{1/2}$$

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = -5.0 \times 10^{-3}$$

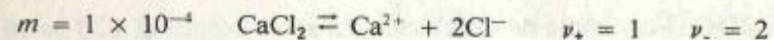
$$\gamma_{\pm} = 0.98855$$

Si la molaridad es 10^{-3} tendremos:

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = (0.5)(1)(-1)(1 \times 10^{-3})^{1/2}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.9642$$

Para el CaCl_2 , siguiendo el mismo procedimiento, tenemos:



$$m_{+} = \nu_{+}m = (1)(10^{-4}) = 10^{-4}$$

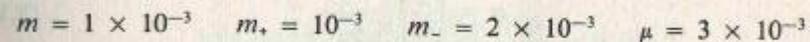
$$m_{-} = \nu_{-}m = (2)(10^{-4}) = 2 \times 10^{-4}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (10^{-4}(2)^2 + 2 \times 10^{-4}(-1)^2)$$

$$\mu = 3 \times 10^{-4}$$

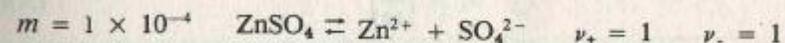
$$\log_{10}\gamma_{\pm} = 0.5(2)(-1)(3 \times 10^{-4})^{1/2}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.9609$$



$$\gamma_{\pm} = 0.88151$$

Y para las soluciones de ZnSO_4 :



$$m_{+} = 10^{-4} = m_{-}$$

$$\mu = \frac{1}{2} (2^2 \times 10^{-4} + 2^2 \times 10^{-4}) = 4 \times 10^{-4}$$

$$\log_{10}\gamma_{\pm} = 0.5(2)(-2)(4 \times 10^{-4})^{1/2} \quad \gamma_{\pm} = 0.9120$$



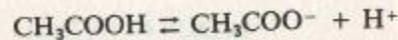
$$\mu = 4 \times 10^{-3}$$

$$\gamma_{\pm} = 0.74732$$

16-11.

A 25°C la constante de disociación del ácido acético es 1.75×10^{-5} . Aplicando la ley límite, calcular el grado de disociación en una solución 0.1 m. Comparar este valor con el valor aproximado obtenido al ignorarse la interacción iónica.

La disociación del ácido acético es:



y como se trata de un ácido débil, podemos emplear (16-83) para calcular el grado de disociación:

$$\alpha = \left(\frac{x}{m} \right)^{1/2} \frac{1}{\gamma_{\pm}} \quad (\text{XVI-27})$$

Si ignoramos las interacciones iónicas $\gamma_{\pm} = 1$. Llamando α_0 al grado de disociación calculado ignorando las interacciones iónicas, usando (XVI-27) tenemos:

$$\alpha_0 = \left(\frac{x}{m} \right)^{1/2} \quad (\text{XVI-28})$$

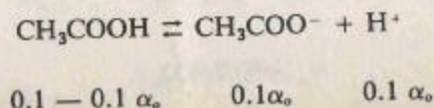
Sustituyendo los valores, α_0 es, para el ácido acético:

$$\alpha_0 = \left(\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.1} \right)^{1/2} = 1.3228 \times 10^{-2}$$

Si no queremos despreciar las interacciones iónicas, debemos calcular γ_{\pm} . Para ello, podemos emplear la ley límite (XVI-26); ésta ley límite, considerando que el electrólito es 1:1 toma la forma:

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0.5\mu^{1/2}} \quad (\text{XVI-29})$$

En el equilibrio, la disociación produce las concentraciones:



y entonces la expresión (XVI-16) para la intensidad iónica toma el valor:

$$\mu = \frac{1}{2} (m_+ z_+^2 + m_- z_-^2) = \frac{1}{2} (0.1 \alpha_0 + 0.1 \alpha_0) = 0.1 \alpha_0$$

Sustituyendo en (XVI-29), el coeficiente de actividad iónica media será:

$$\gamma_{\pm} = 10^{-0.5(0.1 \alpha_0)^{1/2}} = 10^{-0.5(0.1 \times 1.3228 \times 10^{-2})^{1/2}} = 0.95899$$

Finalmente, sustituyendo γ_{\pm} en (XVI-27), el grado de disociación toma el valor:

$$\alpha = \left(\frac{1.75 \times 10^{-5}}{0.1} \right)^{1/2} \frac{1}{0.95899} = 1.37944 \times 10^{-2}$$

El porcentaje en que el grado de disociación calculado con las interacciones iónicas es mayor que el calculado sin interacciones es:

$$100 - \frac{1.3228 \times 10^{-2} \times 100}{1.37944 \times 10^{-2}} = 4.1\%$$

Como puede verse la diferencia es pequeña, es decir, el efecto de la interacción iónica es pequeño; esto ocurre porque como el ácido acético es un ácido débil, su disociación no produce muchos iones.

16-12. Para el AgCl a 25°C, $K_{ps} = 1.56 \times 10^{-10}$. Empleando los datos de la tabla 16-1, hallar la solubilidad del AgCl en soluciones 0.001 m, 0.01 m, 0.1 m y 1.0 m de KNO₃. Representar $\log_{10} s$ contra $m^{1/2}$.

Según la sección 16-11 del texto de Castellan, si s_0 es la solubilidad calculada sin tener en cuenta la interacción iónica, entonces:

$$s_0 = \sqrt{K_{ps}} \quad (\text{XVI-30})$$

de donde, sustituyendo el valor de K_{ps} para el AgCl tendremos:

$$s_0 = \sqrt{1.56 \times 10^{-10}} = 1.2489 \times 10^{-5} \text{ moles/l}$$

Por otra parte, la solubilidad s calculada tomando en cuenta la interacción iónica es (sección 16-11 del texto):

$$s = \frac{s_0}{\gamma_{\pm}} \quad (\text{XVI-31})$$

donde:

$$\gamma_{\pm}^2 \text{KNO}_3 = \gamma_{\text{K}^+} \gamma_{\text{NO}_3^-}$$

El valor de $\gamma_{\pm} \text{KNO}_3$ no aparece en la tabla 16-1 de tal manera que debemos utilizar alguna alternativa para calcularlo: como el electrólito es 1:1, $\gamma_{\text{K}^+} = \gamma_{\text{NO}_3^-}$ y entonces:

$$\gamma_{\pm}^2 \text{KNO}_3 = \gamma_{\text{K}^+}^2 \quad (\text{XVI-32})$$

De la tabla 16-1 vemos que a $m = 0.001$ y 25°C

$$\gamma_{\pm} \text{KCl} = 0.965 \quad \gamma_{\pm}^2 \text{KCl} = 0.931225 = \gamma_{\text{Cl}^-} \gamma_{\text{K}^+}$$

pero como el KCl también es un electrólito 1:1 entonces:

$$\gamma_{\pm}^2 \text{KCl} = 0.931225 = \gamma_{\text{K}^+}^2$$

Utilizando ahora (XVI-27) encontramos:

$$\gamma_{\pm} \text{KNO}_3 = (0.931225)^{1/2} = 0.965$$

Esto permite calcular la solubilidad s empleando (XVI-31) como:

$$s = \frac{1.2489 \times 10^{-5}}{0.965}$$

$$s = 1.2943 \times 10^{-5} \text{ moles/l } (m = 0.001, 25^\circ\text{C})$$

Para $m = 0.01$, de la tabla 16-1 obtenemos:

$$\gamma_{\pm} \text{KCl} = 0.901 \quad \gamma_{\pm}^2 \text{KCl} = 0.811801 = \gamma_{\text{K}^+}^2$$

$$\gamma_{\pm} \text{KOH} = 0.9 \quad \gamma_{\pm}^2 \text{KOH} = 0.81 = \gamma_{\text{K}^+}^2$$

Tomando el promedio entre estos valores:

$$\bar{\gamma}_{\text{K}^+}^2 = \frac{0.811801 + 0.81}{2} = 0.8109$$

y entonces

$$\gamma_{\pm} \text{KNO}_3 = (0.8109)^{1/2} = 0.9005$$

de donde la solubilidad es, a $m = 0.01$, igual a:

$$s = \frac{1.2489 \times 10^{-5}}{0.9005} = 1.387 \times 10^{-5} \text{ moles/l } (m = 0.01, 25^\circ\text{C})$$

Siguiendo el mismo procedimiento para $m = 0.1$ y $m = 1.0$ tenemos:

A $m = 0.1$

$$\gamma_{\pm}^2 \text{KCl} = (0.769)^2 \quad \gamma_{\pm}^2 \text{KOH} = (0.8)^2$$

$$\bar{\gamma}_{\text{K}^+}^2 = \frac{0.591361 + 0.64}{2} = 0.61568 \quad \gamma_{\pm} \text{KNO}_3 = 0.78465 \quad (\text{XVI-33})$$

$$s = \frac{1.2489 \times 10^{-5}}{0.78465} = 1.5917 \times 10^{-5} \text{ moles/l } (m = 0.1, 25^\circ\text{C})$$

A $m = 1.0$

$$\bar{\gamma}_{\text{K}^+}^2 = \frac{(0.606)^2 + (0.76)^2}{2} = 0.472418$$

$$\gamma_{\pm} \text{KNO}_3 = 0.6873 \quad (\text{XVI-34})$$

$$s = 1.82 \times 10^{-5} \text{ moles/l } (m = 1.0, 25^\circ\text{C})$$

Es importante notar aquí que para las dos primeras concentraciones de KNO_3 ($m = 0.001$ y $m = 0.01$) hubiésemos podido calcular γ_{\pm} usando la ley límite (XVI-21) como:

$$m = 0.001 \log \gamma_{\pm} = 0.5(1)(-1)(.001)^{1/2} \rightarrow \gamma_{\pm} = 0.9642$$

$$m = 0.01 \log \gamma_{\pm} = 0.5(1)(-1)(0.1) \rightarrow \gamma_{\pm} = 0.8912$$

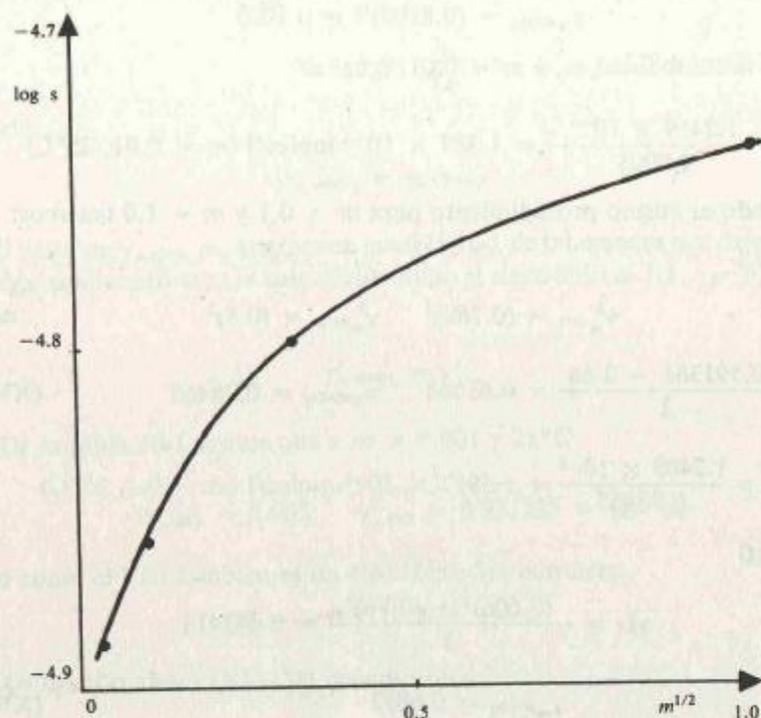
que están cerca de los valores calculados con el procedimiento de los promedios que utilizamos. Sin embargo, para $m = 0.1$ y $m = 1.0$, usando la ley límite:

$$m = 0.1 \log \gamma_{\pm} = 0.5(1)(-1)(0.1)^{1/2} \rightarrow \gamma_{\pm} = 0.6948$$

$$m = 1.0 \log \gamma_{\pm} = 0.5(1)(-1)(0.1) \rightarrow \gamma_{\pm} = 0.3162$$

que, como puede verse difieren considerablemente de los valores experimentales (XVI-33) y (XVI-34). Si utilizáramos los valores de γ_{\pm} para $m = 0.1$ y $m = 1.0$ de KNO_3 calculados por la ley límite cometeríamos un error importante en el cálculo de s ; esto ocurre porque la ley límite sólo debe emplearse para concentraciones menores a $0.1m$.

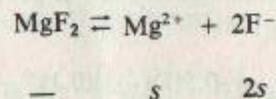
La representación de $\log_{10}s$ contra $m^{1/2}$ se muestra en la figura:



16-13. A 25 °C para MgF_2 , $K_{ps} = 7 \times 10^{-9}$. Calcular la solubilidad en moles/(kg de agua) en:

- agua,
- 0.01m de NaF,
- 0.01m de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

a) Las concentraciones al equilibrio para la disociación del MgF_2 son:



Con ello, el K_{ps} puede expresarse como:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 = (s)(2s)^2 = 4s^3$$

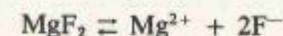
de donde la solubilidad s es:

$$s = \left(\frac{K_{ps}}{4} \right)^{1/3} = \left(\frac{7 \times 10^{-9}}{4} \right)^{1/3} = 1.205 \times 10^{-3} \text{ moles/Kg agua}$$

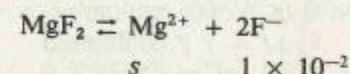
b) En este caso tenemos MgF_2 en una solución 0.01m de NaF. Esto constituye un sistema donde está presente un ión común: F^- . El sistema es:



donde la concentración de F^- es 1×10^{-2} y:



donde puede considerarse que la concentración de F^- proviene fundamentalmente de la disociación del NaF y no del MgF_2 , ya que ésta última especie es poco soluble (K_{ps} es muy pequeño). Con ello las concentraciones al equilibrio son:



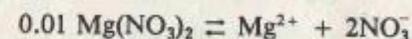
de donde el K_{ps} es:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 = s (1 \times 10^{-2})^2$$

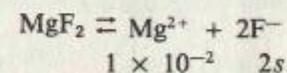
y la solubilidad s toma el valor:

$$s = \frac{7 \times 10^{-9}}{(1 \times 10^{-2})^2} = 7 \times 10^{-5} \text{ moles/Kg agua}$$

c) En este caso nos encontramos también con un sistema que tiene un ión común: Mg^{2+} . De igual manera que en el inciso (b):



donde la concentración del Mg^{2+} es 0.01. Además, en el equilibrio:



Con ello el K_{ps} y la solubilidad s son:

$$K_{ps} = [\text{Mg}^{2+}][\text{F}^-]^2 = 1 \times 10^{-2}(2s)^2$$

$$s = \left[\frac{7 \times 10^{-9}}{(1 \times 10^{-2})4} \right]^{1/2} = 4.18 \times 10^{-4} \text{ moles/Kg agua}$$

Equilibrio en celdas electroquímicas

Unidades y factores de conversión:

$$R = 8.3147 \text{ J.grad}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

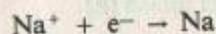
$$\mathcal{F} = 96490 (\sim 96500) \text{ coulombio/equivalente}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ V.coulombio}$$

$$1 \text{ cal} = 4.1840 \text{ J.}$$

17-1. A partir de los valores de los potenciales estándar indicados en la tabla 17-1, calcular la energía libre molar estándar μ° de los iones Na^+ , Pb^{2+} , Ag^+ .

Para el Na, considerando la reacción:



de la tabla 17-1 obtenemos $\mathcal{V}^\circ = -2.714 \text{ V}$. Usando ahora la expresión (17-10) del texto, que indica:

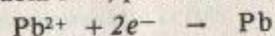
$$\mu^\circ = z\mathcal{F}\mathcal{V}^\circ \quad (\text{XVII-1})$$

la energía libre molar estándar del Na^+ será:

$$\mu_{\text{Na}^+}^\circ = \mathcal{F}\mathcal{V}_{\text{Na}^+, \text{Na}}^\circ = (96.5)(-2.714) = -261.9 \text{ V-coul} = -261.9 \text{ KJ/mol}$$

$$\mu_{\text{Na}^+}^\circ = -261.9 \frac{\text{KJ}}{\text{mol}} \left(\frac{1 \text{ Kcal}}{4.184 \text{ KJ}} \right) = -62.59 \text{ Kcal/mol}$$

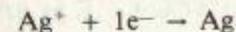
Para el Pb^{2+} , de la tabla 17-1, para la reacción:



encontramos $\mathcal{V}_{\text{Pb}^{2+}, \text{Pb}}^\circ = -0.126$. Empleando (XVII-1) tenemos:

$$\mu_{\text{Pb}^{2+}}^\circ = 2(96.5)(-0.126)(1/4.184) = -5.812 \text{ kcal/mol}$$

De igual forma, para el Ag^+ :



$$\mu_{\text{Ag}^+}^\circ = 96.5(0.7991)(1/4.184) = 18.43 \text{ Kcal/mol}$$

17-2. Calcular $\mu_{\text{Fe}^{3+}}^\circ$ a partir de los siguientes datos: $\mathcal{V}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^\circ = +0.771 \text{ V}$, $\mathcal{V}_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^\circ = -0.440 \text{ V}$.

Considerando la reacción:



y usando (XVII-1) obtenemos:

$$\mu^\circ = \mathcal{F}\mathcal{V}_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}}^\circ = \frac{(96.5)(0.771)}{4.184} = 17.782 \text{ Kcal/mol}$$

Por otra parte, para la reacción:



de la ecuación (XVII-1) encontramos:

$$\mu^\circ = 2\mathcal{F}\mathcal{V}_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^\circ = \frac{2(96.5)(-0.44)}{4.184} = -20.296 \text{ Kcal/mol}$$

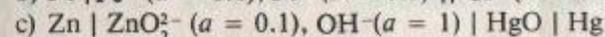
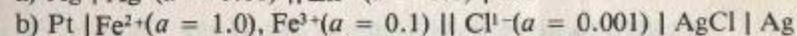
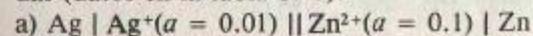
Sumando ahora (XVII-2) con (XVII-3), encontramos para $\mu_{\text{Fe}^{3+}}^\circ$:

$$\text{Fe}^{3+} + 1e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} \quad \mu^\circ = 17.782$$

$$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe} \quad \mu^\circ = -20.296$$

$$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightarrow \text{Fe} \quad \mu_{\text{Fe}^{3+}}^\circ = -2.514 \text{ Kcal/mol}$$

17-3. Calcular el potencial de la celda y hallar la reacción de cada una de las celdas (datos en la tabla 17-1):



Tal como están expresadas, ¿es la reacción en cada una de las celdas espontánea o no?

a) El potencial químico de un ión en una solución está dado por la ecuación (17-17) del texto, que es:

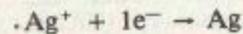
$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (\text{XVIII-4})$$

Usando (17-10) en (XVII-4) obtenemos:

$$z\mathcal{F}\psi = z\mathcal{F}\psi^0 + RT \ln a \quad (\text{XVIII-5})$$

$$\psi = \psi^0 - \frac{RT}{z\mathcal{F}} \ln \frac{1}{a}$$

Para la media celda:

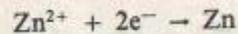


la tabla 17-1 indica $\psi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 = 0.7991 \text{ V}$. Sustituyendo en (XVII-5), el potencial de ésta media celda será:

$$\psi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.7991 \text{ V} - \frac{8.3147 \text{ J/}^\circ\text{K mol}(298.15^\circ\text{K})}{(1)96500 \text{ C/mol}} \ln \frac{1}{0.01}$$

$$\psi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.6807 \text{ V}$$

Por otra parte, para la otra media celda:



usando de la tabla 17-1 que $\psi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}}^0 = -0.763$ en (XVII-5) tenemos:

$$\psi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} = -0.763 - \frac{8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln \frac{1}{0.1} = -0.7925 \text{ V}$$

La fuerza electromotriz de la celda (fem) está definida por (17-25) del texto:

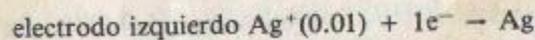
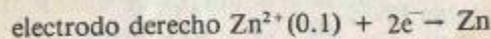
$$\mathcal{E} = \psi_{\text{derecha}} - \psi_{\text{izquierda}}$$

de donde para nuestra celda obtenemos:

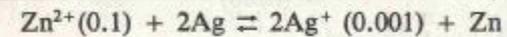
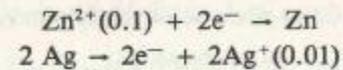
$$\mathcal{E} = \psi_{\text{Zn}^{2+}, \text{Zn}} - \psi_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}$$

$$\mathcal{E} = -0.7925 - 0.6807 = -1.4732 \text{ V}$$

Para obtener la reacción en la celda debemos primero escribir las reacciones que ocurren en cada electrodo:



Multiplicando la reacción del electrodo izquierdo por 2 para conservar la carga, y sustrayendo estos equilibrios en el mismo sentido que se hizo con los potenciales, es decir derecha-izquierda, obtenemos:



Como \mathcal{E} en la celda resultó ser negativa, la reacción de la celda tal y como está aquí expresada no es espontánea.

b) Empleando la ecuación de Nernst (17-50) del texto para el electrodo oxidación-reducción con los datos de la tabla 17-1, encontramos:

$$\psi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = \psi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}}^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$$

$$\psi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = 0.771 - \frac{8.3147(298.15)}{96500} \ln \frac{1.0}{0.1}$$

$$\psi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = 0.7118 \text{ V}$$

El electrodo de la derecha de esta celda es un electrodo metal-sal insoluble-anión. Para un electrodo de este tipo, la ecuación de Nernst toma la forma (17-48):

$$\psi_{\text{AgCl}, \text{Cl}^-} = \psi_{\text{AgCl}, \text{Cl}^-}^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

Sustituyendo los datos de la tabla 17-1, obtenemos para este electrodo:

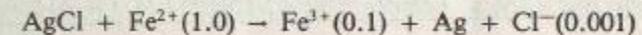
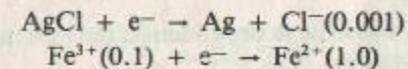
$$\psi_{\text{AgCl}, \text{Cl}^-} = 0.222 - \frac{8.3147(298.15)}{96500} \ln 0.001$$

$$\psi_{\text{AgCl}, \text{Cl}^-} = 0.3994 \text{ V}$$

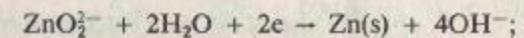
Con ello, el potencial de esta celda será:

$$\mathcal{E} = \psi_{\text{AgCl}, \text{Cl}^-} - \psi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}} = 0.3994 - 0.7118 = -0.3123 \text{ V}$$

Como \mathcal{E} es negativa, la reacción no es espontánea. De igual forma que en el inciso (a), la reacción de la celda es:



c) La ecuación de Nernst para el electrodo de la izquierda es:

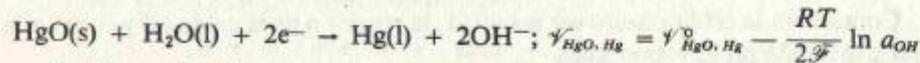


$$\psi_{\text{ZnO}_2^{2-}, \text{Zn}} = \psi_{\text{ZnO}_2^{2-}, \text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{a_{\text{ZnO}_2^{2-}}}$$

de donde, empleando los datos de la tabla 17-1, obtenemos:

$$\mathcal{V}_{\text{ZnO}_2^-, \text{Zn}} = -1.216 - \frac{8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln \frac{1}{0.1} = -1.2455 \text{ V}$$

Para el electrodo de la derecha:



Sustituyendo valores:

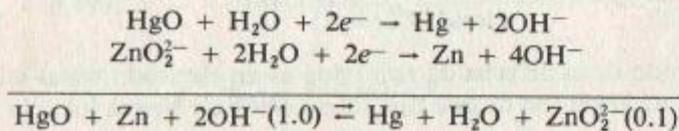
$$\mathcal{V}_{\text{HgO, Hg}} = 0.098 - \frac{8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln 1.0 = 0.098 \text{ V}$$

El potencial de la celda es entonces:

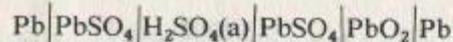
$$\mathcal{E} = 0.098 - (-1.2455) = 1.3435 \text{ V}$$

que, como es positivo, indica que la reacción en la celda es espontánea.

La reacción en esta celda, sustrayendo los equilibrios en cada electrodo en el sentido derecha-izquierda, es:



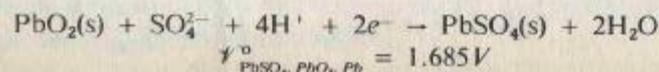
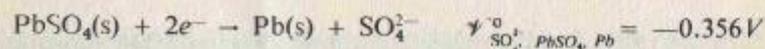
17-4. Consideremos el acumulador de plomo



en el cual $\mathcal{V}_{\text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4, \text{Pb}}^\circ = -0.356 \text{ V}$, y $\mathcal{V}_{\text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}}^\circ = +1.685 \text{ V}$.

- Calcular la actividad del H_2SO_4 , si la fem de la celda es 2.016 V.
- Expresar la reacción de la celda; ¿es esta reacción espontánea según la celda indicada arriba?
- Si la celda produce trabajo (descarga), la reacción se desplaza en una dirección, mientras que si se destruye trabajo (carga), la reacción se desplaza en sentido opuesto. ¿Cuánto trabajo debe destruirse por equivalente producido en materiales electródicos, si el potencial promedio durante la carga es 2.15 V?
- Representar gráficamente la dependencia del potencial de la celda en función de la actividad del H_2SO_4 .

a) Las dos reacciones que ocurren en el acumulador son:



de donde la fem de la celda puede escribirse como:

$$\mathcal{E} = 2.016 \text{ V} = \mathcal{V}_{\text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}} - \mathcal{V}_{\text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4, \text{Pb}} \quad (\text{XVII-6})$$

La ecuación de Nernst para cada una de las reacciones es:

$$\mathcal{V}_{\text{PbSO}_4, \text{O}_2, \text{Pb}} = \mathcal{V}_{\text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{PbSO}_4} a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{PbO}_2}} \quad (\text{XVII-7})$$

$$\mathcal{V}_{\text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4, \text{Pb}} = \mathcal{V}_{\text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4, \text{Pb}}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Como las actividades de $\text{PbSO}_4(\text{s})$, $\text{PbO}_2(\text{s})$, $\text{Pb}(\text{s})$ y H_2O son la unidad, éstas ecuaciones se modifican a:

$$\mathcal{V}_{\text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}} = \mathcal{V}_{\text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

$$\mathcal{V}_{\text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4, \text{Pb}} = \mathcal{V}_{\text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4, \text{Pb}}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (\text{XVII-8})$$

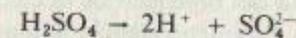
Empleando las expresiones (XVII-8) en (XVII-6), tenemos:

$$\mathcal{E} = 2.016 = \mathcal{V}_{\text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}}^\circ - \mathcal{V}_{\text{SO}_4^{2-}, \text{PbSO}_4, \text{Pb}}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \left[\ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}} - \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \right]$$

$$2.016 = 1.685 - (-0.356) - \frac{298.15(8.3147)}{2(96500)} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}}}$$

$$\ln a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}} = -1.9463 \quad a_{\text{H}^+}^4 a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.14279; \quad a_{\text{H}^+} a_{\text{SO}_4^{2-}} = 0.37788 \quad (\text{XVII-9})$$

Por otra parte, para la disociación:



empleando la expresión (16-41), la actividad iónica media del electrolito H_2SO_4 es:

$$a_{\pm}^{\nu} = a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}; \quad a_{\pm}^3 = a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad (\text{XVII-10})$$

Usando, entonces, (XVII-9) en (XVII-10), la actividad iónica media del ácido sulfúrico es:

$$a_{\pm}^3 = 0.37788$$

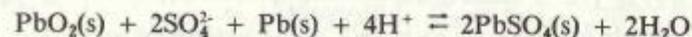
Como, por (16-40), la actividad iónica media y la actividad del electrolito se relacionan por:

$$a = a_{\pm}^3 \quad a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = a_{\pm}^3 a_{\text{H}_2\text{SO}_4} \quad \dots \quad (\text{XVII-11})$$

tenemos que la actividad del H_2SO_4 en el acumulador es:

$$a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0.37788$$

b) Usando las reacciones de cada electrodo indicadas en el inciso (a), la reacción de la celda es:



Esta reacción es espontánea puesto que la fem de la celda (+2.016 V) es positiva.

c) Para cualquier reacción de la celda, que incluya n equivalentes, la energía libre está dada por la fórmula (17-32) del texto:

$$\frac{\Delta G}{n} = -\mathcal{F}\mathcal{E} \quad \dots \text{(XVII-12)}$$

Como el potencial promedio durante la carga (trabajo destruido) es 2.15 V, el trabajo que debe destruirse por equivalente producido será, empleando (XVII-12):

$$\frac{\Delta G}{n} = \frac{-96.5 \text{ KJ/V} (2.15 \text{ V})}{4.184 \text{ KJ/Kcal}} = 49.5877 \text{ Kcal}$$

d) Empleando las ecuaciones (XVII-8) en la expresión para la fem de la celda, tenemos:

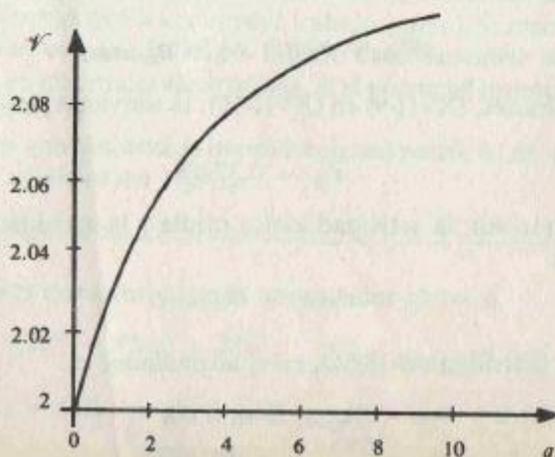
$$\mathcal{V} = 1.685 - (-0.356) - \frac{298.15(8.3147)}{2(96500)} 2.303 \log \frac{1}{(a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}})^2}$$

$$\mathcal{V} = 2.041 + 0.05916 \log a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

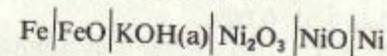
Usando ahora (XVII-10) y (XVII-11), obtenemos:

$$\mathcal{V} = 2.041 + 0.05916 \log a$$

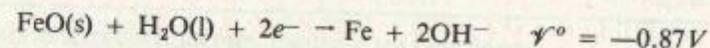
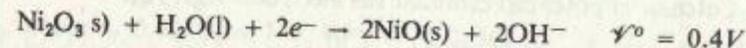
que representa la dependencia del potencial de la celda como una función de la actividad del ácido sulfúrico. Esta dependencia se muestra gráficamente en la figura:



17-5. El acumulador de Edison se formula como:



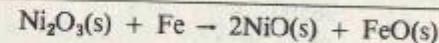
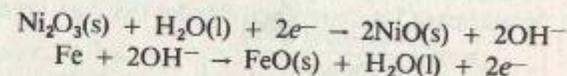
las reacciones de las semi-celdas son



a) ¿Cuál es la reacción de la celda?

b) ¿Cómo depende el potencial de la celda de la actividad del KOH?

a) Utilizando las reacciones de semi-celda, la reacción de la celda es, sustrayendo en el sentido derecha-izquierda:



b) La fem de la celda es:

$$\mathcal{E} = \mathcal{V}_{\text{Ni}^{3+}, \text{Ni}^{2+}} - \mathcal{V}_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}} \quad \text{(XVII-13)}$$

donde cada potencial, utilizando la ecuación de Nernst, se expresa como:

$$\mathcal{V}_{\text{Ni}^{3+}, \text{Ni}^{2+}} = \mathcal{V}_{\text{Ni}^{3+}, \text{Ni}^{2+}}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\mathcal{V}_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}} = \mathcal{V}_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{OH}^-}^2}{a_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Considerando que la solución está diluida, la actividad del agua es 1.0, y entonces (XIII-13) es:

$$\mathcal{E} = 0.4 + 0.87 - \frac{RT}{2\mathcal{F}} [\ln a_{\text{OH}^-}^2 - \ln a_{\text{OH}^-}^2]$$

$$\mathcal{E} = 1.27 \text{ V}$$

Es decir, el potencial del acumulador de Edison es independiente de la actividad del KOH.

- 17-6 a) Calcular el potencial del electrodo Ag^+, Ag ; $\mathcal{V}^0 = 0.8 \text{ V}$, para actividades del $\text{Ag}^+ = 1; 0.1; 0.01; 0.001$.
 b) Para el AgI , $K_{ps} = 1 \times 10^{-16}$, ¿cuál será el potencial del electrodo Ag^+, Ag en una solución saturada de AgI ?
 c) Calcular el potencial estándar del electrodo AgI, AgI^- .

- a) La ecuación de Nernst para el electrodo Ag^+, Ag indica que:

$$\mathcal{V}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = \mathcal{V}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}} \quad (\text{XVII-14})$$

Si la actividad del Ag^+ es 1.0, usando (XVII-14), el potencial del electrodo es:

$$\mathcal{V}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = \mathcal{V}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^0 = 0.8 \text{ V} \quad (a_{\text{Ag}^+} = 1.0)$$

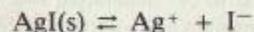
De la misma forma, para las demás actividades del Ag^+ tenemos:

$$\mathcal{V}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.8 - \frac{8.3147(298.15)}{96500} \ln \frac{1}{0.1} = 0.7408 \text{ V} \quad (a_{\text{Ag}^+} = 0.1)$$

$$\mathcal{V}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.8 - \frac{8.3147(298.15)}{96500} \ln \frac{1}{0.01} = 0.6817 \text{ V} \quad (a_{\text{Ag}^+} = 0.01)$$

$$\mathcal{V}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.8 - \frac{8.3147(298.15)}{96500} \ln \frac{1}{0.001} = 0.6225 \text{ V} \quad (a_{\text{Ag}^+} = 0.001)$$

- b) En la solución saturada de AgI , se establece el equilibrio:



La expresión para el K_{ps} es:

$$K_{ps} = a_{\text{Ag}^+} a_{\text{I}^-} = 1 \times 10^{-16}$$

$$\ln a_{\text{Ag}^+} + \ln a_{\text{I}^-} = \ln 1 \times 10^{-16} \quad (\text{XVII-15})$$

Usando (XVII-15) en (XVII-14) encontramos:

$$\mathcal{V}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.8 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln a_{\text{Ag}^+}$$

$$\mathcal{V}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.8 + 0.02569(\ln 1 \times 10^{-16}) - 0.02569 \ln a_{\text{I}^-} \quad (\text{XVII-16})$$

Como la especie AgI es poco soluble (K_{ps} pequeño), la solución puede considerarse ideal y entonces las actividades pueden aproximarse por las concentra-

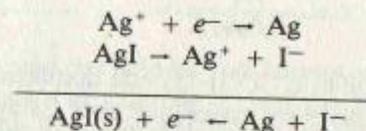
ciones. Por la estequiometría de la reacción $[\text{Ag}^+] = [\text{I}^-]$ y entonces $a_{\text{Ag}^+} = a_{\text{I}^-}$; con ello,

$$a_{\text{I}^-} = \sqrt{K_{ps}} = 1 \times 10^{-8}$$

Sustituyendo este resultado en (XVII-16), el potencial del electrodo Ag^+, Ag en la solución saturada de AgI toma el valor:

$$\mathcal{V}_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.8 + 0.02569 \ln 1 \times 10^{-16} - 0.02569 \ln 1 \times 10^{-8} = 0.3267 \text{ V}$$

- c) Para este electrodo podemos plantear las reacciones:



Para esta reacción total, la ecuación de Nernst indica que:

$$\mathcal{V}_{\text{AgI}, \text{Ag}, \text{I}^-} = \mathcal{V}_{\text{AgI}, \text{Ag}, \text{I}^-}^0 - \frac{(298.15)(8.3147)}{96500} \ln a_{\text{I}^-}$$

$$\mathcal{V}_{\text{AgI}, \text{Ag}, \text{I}^-} = \mathcal{V}_{\text{AgI}, \text{Ag}, \text{I}^-}^0 - 0.02569 \ln a_{\text{I}^-} \quad (\text{XVII-17})$$

Comparando (XVII-17) con (XVII-16) tenemos que:

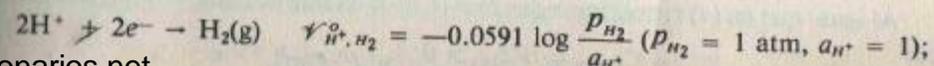
$$\mathcal{V}_{\text{AgI}, \text{Ag}, \text{I}^-}^0 = 0.8 + 0.02569 \ln 1 \times 10^{-16}$$

$$\mathcal{V}_{\text{AgI}, \text{Ag}, \text{I}^-}^0 = -0.14645 \text{ V}$$

17-7. Considérese el par $O + e^- = R$ con una actividad igual a la unidad para todas las especies oxidadas y reducidas. ¿Cuál debe ser el valor de \mathcal{V}^0 del par para que el reductor R libere hidrógeno de:

- una solución ácida, $a_{\text{H}^+} = 1$,
- agua con un $\text{pH} = 7$
- ¿Es el hidrógeno mejor agente reductor en solución ácida que en solución básica?

- a) Para que una solución que contiene H^+ desprenda H_2 deben ocurrir las siguientes reacciones:



$$\mathcal{V}_{H^+, H_2}^{\circ} = 0$$



de donde la reacción total es:



La constante de equilibrio de esta reacción está dada por la expresión (17-54) del texto, es decir:

$$\log K = \frac{n\mathcal{E}^{\circ}}{0.05915} \quad (\text{XVII-19})$$

Si deseamos que el equilibrio (XVII-18) esté desplazado hacia la derecha, la constante de equilibrio K debe ser mayor que uno. Es decir, en (XVII-19) debe cumplirse que:

$$\log K > 0, \quad \frac{n\mathcal{E}^{\circ}}{0.05915} > 0 \quad (\text{XVII-20})$$

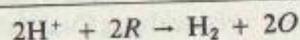
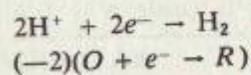
Para que ésta condición se cumpla es necesario que $\mathcal{E}^{\circ} > 0$; como, por otra parte \mathcal{E}° es:

$$\mathcal{E}^{\circ} = \mathcal{V}_{H^+, H_2}^{\circ} - \mathcal{V}_{O/R}^{\circ}$$

concluimos que para que se desprenda H_2 es necesario que se cumpla que:

$$\mathcal{V}_{H^+, H_2}^{\circ} > \mathcal{V}_{O/R}^{\circ}; \quad \mathcal{V}_{O/R}^{\circ} < 0$$

b) De la misma forma que en (a), el equilibrio es:



pero ahora

$$\mathcal{V}_{H^+, H_2} = -0.0591 \log \frac{p_{H_2}}{a_{H^+}} \quad (\text{XVII-21})$$

Si el pH = 7, entonces la concentración de H^+ es de 10^{-7} . Si suponemos que $p_{H_2} = 1$ atm, la expresión (XVII-21) toma el valor:

$$\mathcal{V}_{H^+, H_2} = -0.0591 \log \frac{1}{10^{-7}} = -0.4137$$

Al igual que en (a) requerimos que $K > 1$, lo cual implica que $\mathcal{E}^{\circ} > 0$, y entonces

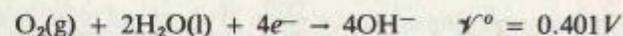
$$\mathcal{E}^{\circ} = \mathcal{V}_{H^+, H_2} - \mathcal{V}_{O/R}^{\circ} > 0 \quad \therefore \mathcal{V}_{H^+, H_2} > \mathcal{V}_{O/R}^{\circ} \quad \text{http://librosolucionarios.net}$$

Por tanto para que se desprenda H_2 de agua con un pH = 7 debe cumplirse:

$$\mathcal{V}_{O/R}^{\circ} < -0.4137 V$$

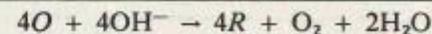
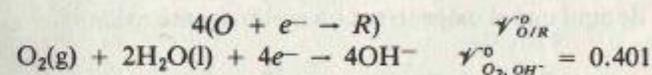
c) En el inciso (a) (medio ácido) $\mathcal{V}_{H^+, H_2}^{\circ} = 0$, y en el inciso (b) en un medio neutro (más básico que en (a)) $\mathcal{V}_{H^+, H_2}^{\circ} = -0.4137 V$. Como a menor potencial, la fuerza de la especie reductora aumenta, el hidrógeno es mejor reductor en la solución (b) que en (a). Cuanto más básico sea el medio $\mathcal{V}_{H^+, H_2}^{\circ}$ será menor, y entonces el hidrógeno será mejor reductor.

17-8. Considérese el mismo par bajo las condiciones especificadas en el problema 17-7. ¿Cuál debe ser el valor de \mathcal{V}° del par para que el oxidante libere oxígeno por medio de la reacción de la semi-celda



- de una solución básica, $a_{OH^-} = 1.0$
- de una solución ácida, $a_{H^+} = 1.0$
- de agua con un pH = 7
- ¿Es el oxígeno mejor agente oxidante en solución ácida que en solución básica?

a) Para que se libere O_2 deben ocurrir las reacciones:



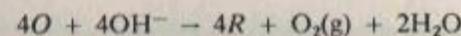
Al igual que el problema 17-7, para que el equilibrio esté desplazado a la derecha, la constante de equilibrio K debe ser mayor que uno, y entonces, usando (XVII-19), $\log K$ debe ser mayor que cero; por otra parte \mathcal{E}° es:

$$\mathcal{E}^{\circ} = \mathcal{V}_{O/R}^{\circ} - \mathcal{V}_{O_2, OH^-}^{\circ}$$

de donde, para que $\mathcal{E}^{\circ} > 0$, debe cumplirse que:

$$\mathcal{V}_{O/R}^{\circ} - \mathcal{V}_{O_2, OH^-}^{\circ} > 0 \quad \mathcal{V}_{O/R}^{\circ} > \mathcal{V}_{O_2, OH^-}^{\circ}; \mathcal{V}_{O/R}^{\circ} > 0.401 V$$

b) El equilibrio en este caso es el mismo que en (a):



pero aquí:

$$\mathcal{V}_{O_2, OH^-} = \mathcal{V}_{O_2, OH^-}^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{p_{O_2}}{(a_{OH^-})^4}$$

Como $a_H a_{OH^-} = 10^{-14}$ y $a_H = 1.0$, entonces $a_{OH^-} = 10^{-14}$ y tenemos que, considerando $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$.

$$\mathcal{V}_{O_2, OH^-} = 0.401 + \frac{0.0591}{4} \log \frac{1}{(10^{-14})^4} = 1.228 \text{ V}$$

Para que se libere O_2 , $K > 0$, es decir $\mathcal{E}^\circ > 0$, y entonces:

$$\mathcal{E}^\circ = \mathcal{V}_{OIR}^0 - \mathcal{V}_{O_2, OH^-}^0 \quad \mathcal{V}_{OIR}^0 > \mathcal{V}_{O_2, OH^-}^0$$

$$\mathcal{V}_{OIR}^0 > 1.228 \text{ V}$$

c) Si el pH es de 7, entonces $a_{OH^-} = 10^{-7}$; con ello, suponiendo que $p_{O_2} = 1 \text{ atm}$, tenemos:

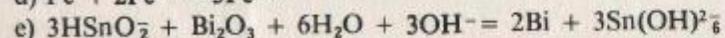
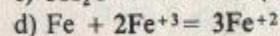
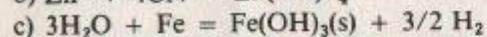
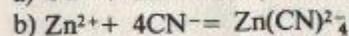
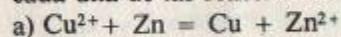
$$\mathcal{V}_{O_2, OH^-} = 0.401 + \frac{0.0591}{4} \log \frac{1}{(10^{-7})^4} = 0.8147 \text{ V}$$

de donde la condición para que se libere O_2 es ahora:

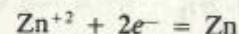
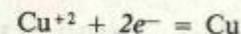
$$\mathcal{V}_{OIR}^0 > 0.8147 \text{ V}$$

d) Cuanto más grande sea el potencial, mayor es la fuerza oxidante del oxígeno. De los resultados en (a), (b) y (c) vemos que el potencial es mayor cuando la solución es ácida; de aquí que el oxígeno sea un mejor agente oxidante si la solución es ácida.

17-9. A partir de los datos de la tabla 17-1, calcular la constante de equilibrio para cada una de las reacciones



a) Para esta reacción, las reacciones de semi-celda son:



De la tabla 17-1 los potenciales de cada reacción son:

$$\mathcal{V}_{Cu^{+2}, Cu}^0 = 0.337 \quad \mathcal{V}_{Zn^{+2}, Zn}^0 = -0.763$$

de donde la fem de la celda es:

$$\mathcal{E}^\circ = 0.337 - (-0.763) = 1.1 \text{ V}$$

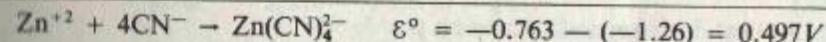
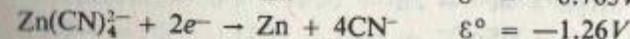
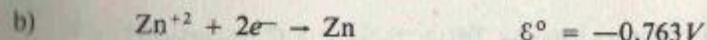
La relación entre la fem de la celda y la constante de equilibrio K , es la expresión (17-54) del texto:

$$\log K = \frac{n\mathcal{E}^\circ}{0.05915} \quad (\text{XVII-22})$$

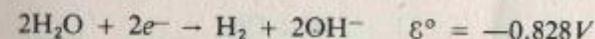
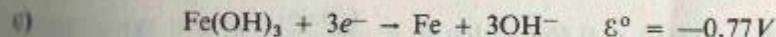
Sustituyendo en (XVII-22), la constante de equilibrio para la reacción es:

$$\log K = \frac{2(1.1)}{0.05915} = 37.1935; \quad K = 1.5613 \times 10^{37}$$

Para las demás reacciones podemos seguir un procedimiento análogo.

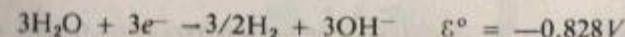


$$\log K = \frac{2(0.497)}{0.05915} = 16.8047 \quad K = 6.37 \times 10^{16}$$

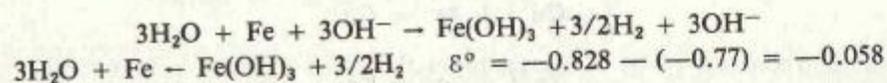


Para que la carga se conserve debemos multiplicar la segunda ecuación por

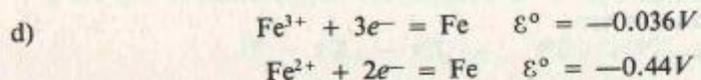
1/2



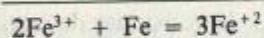
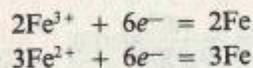
donde la fem de la semi-celda no se multiplica por 3/2 porque la fem es una propiedad intensiva. Con ello:



$$\log K = \frac{3(-0.058)}{0.05915} = -2.9416; \quad K = 1.14 \times 10^{-3}$$

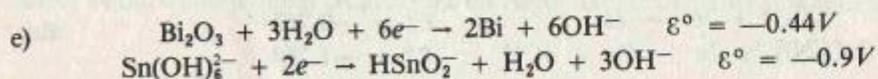


Multiplicando la primera ecuación por 2 y la segunda por 3, la condición de conservación de la carga se cumple:

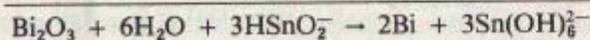
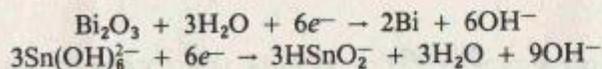


$$\varepsilon^\circ = -0.036 - (-0.44) = 0.404\text{V}$$

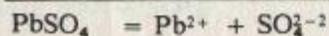
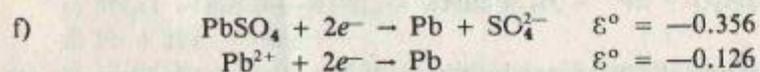
$$\log K = \frac{6(0.404)}{0.05915} = 40.9805; \quad K = 9.561 \times 10^{40}$$



Multiplicando la segunda ecuación por 3:



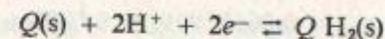
$$\varepsilon^\circ = -0.44 - (-0.9) = 0.46\text{V} \quad \log K = \frac{6(0.46)}{0.05915}; \quad K = 4.581 \times 10^{46}$$



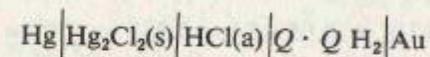
$$\varepsilon^\circ = -0.356 - (-0.126) = -0.23\text{V}$$

$$\log K = \frac{2(-0.23)}{0.05915} = -7.7768 \quad K = 1.67 \times 10^{-8}$$

17-10. El potencial estándar del electrodo de hidroquinona es $\mathcal{V}^\circ = 0.6994\text{V}$. La reacción de semi-celda es:



Empleando el electrodo de calomel como referencia $\mathcal{V}^\circ = 0.2676\text{V}$, tenemos la celda



Usando los valores de los coeficientes de actividad dados en la tabla 16-1, calcular el potencial de esta celda cuando $m_{\text{HCl}} = 0.001, 0.005, 0.01$.

Para el electrodo de hidroquinona, la ecuación de Nernst (sección 17-20 del texto) es:

$$\mathcal{V}_{Q, QH_2} = \mathcal{V}_{Q, QH_2}^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} = \mathcal{V}_{Q, QH_2}^\circ + 0.05915 \log a_{\text{H}^+} \quad (\text{XVII-23})$$

Por otra parte, para el electrodo de calomel (sección 17-21 del texto):

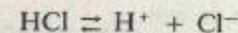
$$\mathcal{V}_{\text{calomel}} = \mathcal{V}_{\text{calomel}}^\circ - 0.05915 \log a_{\text{Cl}^-} \quad (\text{XVII-24})$$

Con (XVII-23) y (XVII-24) el potencial de la celda es:

$$\mathcal{V}_{\text{celda}} = \mathcal{V}_{Q, QH_2} - \mathcal{V}_{\text{calomel}} = 0.6994 - 0.2676 + 0.05915(\log a_{\text{H}^+} + \log a_{\text{Cl}^-})$$

Para el equilibrio:

$$(\text{XVII-25})$$



la actividad iónica media es, usando (16-41):

$$a_{\pm}^2 = a_{\text{H}^+} a_{\text{Cl}^-}$$

y por (16-43):

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} m_{\pm}$$

Como $m = 0.001$, la expresión (16-48) indica que m_{\pm} es, para el HCl

$$m_{\pm} = (m_+ m_-)^{1/2} = (1 \cdot 1)^{1/2} m = 0.001$$

De la tabla 16-1, usando $m = 0.001$ el valor de γ_{\pm} es $= 0.966$. Con ello:

$$a_{\pm} = 0.966(0.001) = 0.000966$$

$$a_{\pm}^2 = a_H a_{Cl} = 9.332 \times 10^{-7}$$

Sustituyendo en (XVII-25), el potencial de la celda es:

$$\mathcal{V}_{celda} = 0.4318 + 0.05915 \log 9.332 \times 10^{-7} = 0.07512V$$

Si $m = 0.005$, de la tabla 16-1 $\gamma_{\pm} = 0.928$ y entonces:

$$a_{\pm}^2 = 2.153 \times 10^{-5}$$

de donde, usando (XVII-25):

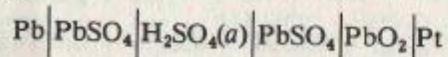
$$\mathcal{V}_{celda} = 0.15575V$$

Si $m = 0.01$, $\gamma_{\pm} = 0.904$ y entonces:

$$a_{\pm}^2 = 8.172 \times 10^{-5}$$

$$\mathcal{V}_{celda} = 0.19V$$

17-11. H.S.Harned y W.J.Hamer (J.Amer.Soc. 57.33(1935)) dan valores para la fem de la celda



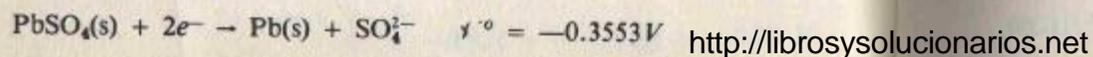
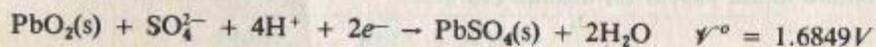
para intervalos amplios de temperatura y concentración de H_2SO_4 . Encontraron, en H_2SO_4 1 m , entre 0 y 60°C:

$$\mathcal{E} = 1.91737 + 56.1 \times 10^{-6} t + 108 \times 10^{-8} t^2$$

donde t es la temperatura en celsius.

a) Calcular ΔG , ΔH y ΔS para la reacción de la celda a 0° y 25°C.

b) Para las semi-celdas a 25°C:



Calcular el coeficiente de actividad iónica media en H_2SO_4 1 m a 25°C. Supóngase que la actividad del agua es la unidad.

a) Usando la expresión para \mathcal{E} del enunciado, tenemos que a 0°C:

$$\mathcal{E}(0^\circ\text{C}) = 1.91737V$$

Usando ahora la ecuación (17-32), la energía libre a 0°C será:

$$\Delta G = -n\mathcal{F}\mathcal{E}$$

$$\Delta G = 2\text{equiv}(96500 \text{ coul/equiv})(1.91737V) = \frac{-370052.41J}{4.184 \text{ J/cal}} = -88.444 \text{ Kcal}$$

De igual manera, a 25°C:

$$\begin{aligned} \mathcal{E}(25^\circ\text{C}) &= 1.91737 + 56.1 \times 10^{-6}(25) + 108 \times 10^{-8}(25)^2 \\ \mathcal{E}(25^\circ\text{C}) &= 1.919447V \end{aligned}$$

$$\Delta G = \frac{-2(96500)(1.919447)}{41.814(1000)} = -88.54 \text{ Kcal}$$

Para calcular el ΔS , podemos hacer uso de la expresión (17-62):

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{n\mathcal{F}}$$

Utilizando la expresión para \mathcal{E} del enunciado:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p = 56.1 \times 10^{-6} + 216 \times 10^{-8}t \quad (\text{XVII-26})$$

A 0°C, (XVII-26) toma el valor:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p(0^\circ\text{C}) = 56.1 \times 10^{-6}$$

y entonces el ΔS es:

$$\Delta S = n\mathcal{F}\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p = 2(96500)(56.1 \times 10^{-6}) = 10.8273J/\text{grado}$$

$$\Delta S = \frac{10.8273J/\text{grado}}{4.184 \text{ J/cal}} = 2.5877 \text{ cal/grado}$$

A 25°C, (XVII-26) es:

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_p(25^\circ\text{C}) = 1.101 \times 10^{-4}$$

y entonces ΔS será:

$$\Delta S = \frac{2(96500)(1.101 \times 10^{-4})}{4.184} = 5.078 \text{ cal/grado}$$

Para calcular ΔH puede usarse (17-64):

$$\Delta H = -n\mathcal{F} \left[\varepsilon - T \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_n \right]$$

Sustituyendo a 0°C y 25°C tenemos para el ΔH :

$$\Delta H (0^\circ\text{C}) = -2(96500)[1.91373 - 273.15(56.1 \times 10^{-6})] = -3.6709 \times 10^5 \text{ J}$$

$$\Delta H (0^\circ\text{C}) = \frac{-3.6709 \times 10^5 \text{ J}}{4.184(1000) \text{ J/Kcal}} = 87.737 \text{ Kcal}$$

$$\Delta H (25^\circ\text{C}) = \frac{-2(96500)}{4184} [1.919447 - 298.15(1.101 \times 10^{-4})]$$

$$\Delta H^\circ (25^\circ\text{C}) = -87.026 \text{ Kcal}$$

b) La ecuación de Nernst para cada reacción de semi-celda es:

$$\mathcal{V}_1 = \mathcal{V}_1^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^2} ; \quad \mathcal{V}_2 = \mathcal{V}_2^\circ - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

de donde la ε para la celda toma la forma:

$$\varepsilon_{\text{celda}} = 1.6849 - (-0.3553) - \frac{RT}{2\mathcal{F}} \left[\ln \frac{a_{\text{H}_2}^2}{a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^2} - \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \right] \quad (\text{XVII-27})$$

Como la actividad del agua es la unidad (XVII-27) se reduce a:

$$\varepsilon_{\text{celda}} = 2.0402 + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 a_{\text{H}^+}^2 \quad (\text{XVII-28})$$

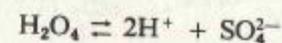
Del inciso (a) la ε de la celda a 25°C , usando la expresión del enunciado, es 1.919447; con ello (XVII-28) es:

$$1.919447 = 2.0402 + \frac{298.15(8.3147)}{2(96500)} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 a_{\text{H}^+}^2$$

$$\ln a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 a_{\text{H}^+}^2 = -9.4009$$

$$a_{\text{SO}_4^{2-}}^2 a_{\text{H}^+}^2 = 8.264 \times 10^{-5}; \quad a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+} = 9.0907 \times 10^{-3} \quad (\text{XVII-29})$$

Para el ácido sulfúrico:



de donde la actividad iónica media es, usando (16-41)

$$a_{\pm}^3 = a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^2$$

Comparando con (XVII-29) tenemos:

$$a_{\pm}^3 = 9.0907 \times 10^{-3}$$

$$a_{\pm} = 0.208704$$

Para el coeficiente de actividad iónica media podemos emplear (16-43)

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$$

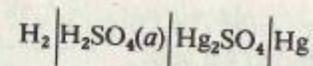
donde m_{\pm} está dado por (16-47) que en este caso toma el valor:

$$m_{\pm}^3 = m_+ m_-^2 [(2(1))^2 \times (1)(1)] = 4; \quad m_{\pm}^3 = 4; \quad m_{\pm} = 1.5874$$

De aquí que γ_{\pm} para el ácido sulfúrico sea:

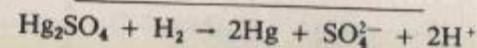
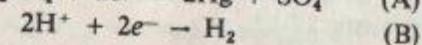
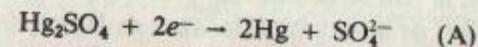
$$\gamma_{\pm} = \frac{0.208704}{1.5874} = 0.131475$$

17-12. A 25°C , la fem de la celda



es 0.61201 V en H_2SO_4 4m; $\varepsilon^\circ = 0.61515$ V. Calcular el coeficiente de actividad iónica media en H_2SO_4 4m (H.S.Harned y W.J.Hamer, J.Amer.Chem.Soc 57,27(1933)).

Las reacciones de semi-celda, la ecuación de Nernst para cada una y la expresión para ε total son:



$$\varepsilon_A = \varepsilon_A^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \quad \varepsilon_B = \varepsilon_B^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}}$$

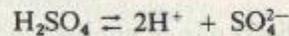
$$\varepsilon_{\text{celda}} = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{2F} (\ln a_{\text{SO}_4^{2-}} - \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}})$$

$$0.61201 = 0.61515 - \frac{8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}; \quad a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+} = 1.2769$$

Como el H_2SO_4 es un ácido fuerte y tenemos una solución concentrada de él, podemos considerar que el pH es cero, es decir que $a_{\text{H}^+} = 1.0$. Con ello:

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.2769$$

Por otra parte, para el equilibrio:



usando (16-41):

$$a_{\pm}^3 = a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{SO}_4^{2-}} = a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.2769; \quad a_{\pm} = 1.08489$$

y con (16-47):

$$m_{\pm}^3 = m_{\text{H}^+}^2 m_{\text{SO}_4^{2-}}; \quad m_{\text{H}^+} = \nu_+ m = (2)(4) = 8, \quad m_{\text{SO}_4^{2-}} = \nu_- m = 1(4) = 4 \\ m_{\pm}^3 = (8)^2 4 = 256$$

$$m_{\pm} = 6.3496$$

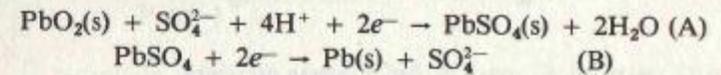
Empleando ahora la expresión (16-43) del texto, el coeficiente de actividad iónica media del ácido sulfúrico 4*m* será:

$$\gamma_{\pm} = \frac{a_{\pm}}{m_{\pm}}$$

$$\gamma_{\pm} = \frac{1.08489}{6.3496} = 0.17086$$

17-13. En H_2SO_4 4*m*, la fem de la celda del problema 17-11 es 2.0529 V a 25°C. Calcular el valor de la actividad del agua en H_2SO_4 4*m*, empleando el resultado del problema 17-12.

Las reacciones de semi-celda, la ecuación de Nernst para cada una y la fem total para la celda del problema 17-11 son:



$$\varepsilon_A = \varepsilon_A^\circ - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^4} \quad \varepsilon_B = \varepsilon_B^\circ - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$\varepsilon_{\text{celda}} = 2.0529 = \varepsilon_A^\circ - \varepsilon_B^\circ - \frac{RT}{2F} \left[\ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{a_{\text{SO}_4^{2-}} a_{\text{H}^+}^4} - \ln a_{\text{SO}_4^{2-}} \right] \quad (\text{XVII-30})$$

El resultado del problema 17-12 indica que para H_2SO_4 4*m*:

$$a_{\text{SO}_4^{2-}} = 1.2769$$

Sustituyendo en (XVII-30) encontramos que la actividad del agua en ácido sulfúrico 4*m* es:

$$2.0529 = 1.6849 - (-0.3553) - \frac{RT}{2F} \left[\ln \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}^2}{(1.2769)^2 (1)^4} \right]$$

$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 0.7788$$

17-14. Una solución 0.1M de NaCl es valorada con AgNO_3 . La valoración se controla potenciométricamente empleando un alambre de Ag como electrodo de referencia apropiado. Calcular el potencial del alambre de Ag cuando la cantidad de AgNO_3 añadida es 50%, 90%, 99%, 99.9%, 100%, 100.1%, 101%, 110% y 150% de la cantidad equivalente; no se considere el cambio de volumen en la solución.

$$\gamma_{\text{AgCl}, \text{Ag}, \text{Cl}^-}^\circ = 0.222V \quad \gamma_{\text{Ag}^+, \text{Ag}}^\circ = 0.799V$$

$$K_{\text{ps}} = 1.7 \times 10^{-10} \text{ para AgCl.}$$

Si valoramos NaCl con AgNO_3 , ocurrirá la reacción:



La ecuación de Nernst para la reacción (XVII-31) indica que:

$$\varepsilon_{Ag^+, Ag} = \varepsilon^\circ - 0.05915 \log \frac{1}{[Ag^+]} \quad (\text{XVII-32})$$

Por otra parte, el K_{ps} para el AgCl puede escribirse como:

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-]; [Ag^+] = \frac{K_{ps}}{[Cl^-]}$$

de donde (XVII-32) toma la forma:

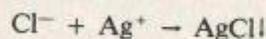
$$\varepsilon_{Ag^+, Ag} = \varepsilon^\circ - 0.05915 \log \frac{[Cl^-]}{K_{ps}}$$

$$\varepsilon_{Ag^+, Ag} = \varepsilon^\circ + 0.05915 \log K_{ps} - 0.05915 \log a_{Cl^-}$$

$$\varepsilon_{Ag^+, Ag} = 0.222 - 0.05915 \log a_{Cl^-} \quad (\text{XVII-33})$$

La ecuación (XVII-33) indica que el potencial del alambre de Ag es una función del Cl⁻ presente en la solución; a medida que agregamos AgNO₃ el Cl⁻ presente en la solución disminuye, puesto que cada vez más AgCl precipita. La cantidad equivalente de AgNO₃ es aquella con la cual todo el Cl⁻ precipita como AgCl. Si continuamos agregando AgNO₃ tendremos un exceso de Ag⁺ en la solución.

Utilizando la reacción (XVII-31) tenemos que las concentraciones iniciales (no hemos agregado AgNO₃ todavía) son:

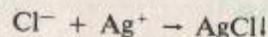


$$0.1 \quad 0.0$$

Agregamos ahora una cantidad igual a 50% de la cantidad equivalente necesaria para precipitar todo el Cl⁻. Como la concentración inicial de Cl⁻ es 0.1, y la reacción es 1:1, la cantidad equivalente también es 0.1; con ello el 50% de la cantidad equivalente es:

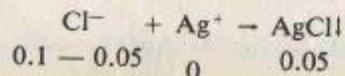
$$\frac{50(0.1)}{100} = 0.05$$

Es decir agregamos 0.05 de AgNO₃. Utilizando de nuevo (XVII-33), las cantidades que reaccionan son:



$$0.05 \quad 0.05$$

De aquí que, una vez que precipita el AgCl, las concentraciones finales sean:



$$0.1 - 0.05 \quad 0 \quad 0.05$$

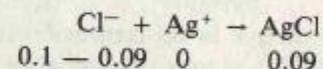
Entonces, una vez que el 50% de la cantidad equivalente se ha agregado la concentración de Cl⁻ es 0.05; como la solución es diluida, las actividades son iguales a las concentraciones y entonces el potencial del alambre de Ag es, usando (XVII-33)

$$\varepsilon_{Ag^+, Ag} = 0.222 - 0.059015 \log 0.05 = 0.2987V$$

De la misma forma, cuando agregamos el 90% de la cantidad equivalente (respecto de la concentración inicial de Cl⁻), tenemos que la cantidad de AgNO₃ agregada es ahora:

$$\frac{90(0.1)}{100} = 0.09$$

De aquí que las concentraciones finales sean:



$$0.1 - 0.09 \quad 0 \quad 0.09$$

y el potencial del alambre de Ag, usando (XVII-33), sea:

$$\varepsilon_{Ag^+, Ag} = 0.222 - 0.059015 \log 0.01 = 0.34V$$

Para 99% y 99.9%, el procedimiento para calcular el potencial es análogo. Los resultados son:

$$\frac{99(0.1)}{100} = 0.099 \quad a_{Cl^-} = 0.001$$

$$\varepsilon_{Ag^+, Ag} = 0.222 - 0.059015 \log 0.001 = 0.399V$$

$$\frac{99.9(0.1)}{100} = 0.0999 \quad a_{Cl^-} = 0.0001$$

$$\varepsilon_{Ag^+, Ag} = 0.458V$$

Cuando hemos agregado el 100% de la cantidad equivalente:

$$[Ag^+] = [Cl^-]; K_{ps} = 1.7 \times 10^{-10} = [Ag^+]^2; [Ag^+] = 1.3038 \times 10^{-5}$$

Esto ocurre porque aunque hemos agregado el 100% de la cantidad equivalente [Cl⁻] ≠ 0. La ecuación (XVII-33) indica que el potencial de alambre de Ag es:

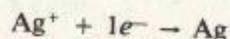
$$\varepsilon_{Ag^+, Ag} = 0.222 - 0.059015 \log \frac{K_{ps}}{[Ag^+]} = 0.222 - 0.05915 \log \frac{1.7 \times 10^{-10}}{1.3038 \times 10^{-5}}$$

$$\varepsilon_{Ag^+, Ag} = 0.510V$$

Cuando agregamos el 100.1% de la cantidad equivalente, la cantidad de AgNO_3 que hemos agregado es:

$$\frac{100.1(0.1)}{100} = 0.1001$$

Es decir, se ha agregado $(0.1001 - 0.1) = 0.0001$ más de lo que se requiere para precipitar todo el Cl^- . Como ya no existe Cl^- en la solución la única reacción que ocurre es:



para la cual la ecuación de Nernst es:

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.799 - 0.059015 \log \frac{1}{a_{\text{Ag}^+}}$$

Usando entonces, el hecho de que la concentración de Ag^+ presente es de 0.0001 (el resto precipitó con el Cl^-), el potencial del alambre de plata será:

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.799 - 0.059015 \log \frac{1}{0.0001} = 0.5629V$$

De igual manera para 101%, 110% y 150% de la cantidad equivalente añadida, el potencial es:

$$\frac{101(0.1)}{100} = 0.101 \quad [\text{Ag}^+] = 0.101 - 0.1 = 0.001$$

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.799 - 0.059015 \log \frac{1}{0.001} = 0.6219V$$

$$\frac{110(0.1)}{100} = 0.11 \quad [\text{Ag}^+] = 0.11 - 0.1 = 0.01$$

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.6809V$$

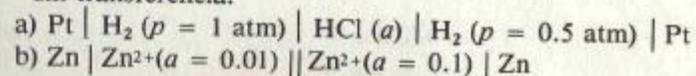
$$\frac{150(0.1)}{100} = 0.15 \quad [\text{Ag}^+] = 0.15 - 0.1 = 0.05$$

$$\varepsilon_{\text{Ag}^+, \text{Ag}} = 0.7222V$$

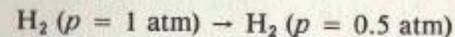
Los resultados de esta valoración se resumen en la siguiente tabla:

% de la cantidad equivalente añadida (AgNO_3)	50	90	99	99.9	100	100.1	101	110	150
Potencial del alambre de Ag [V]	0.298	0.34	0.399	0.458	0.51	0.563	0.621	0.680	0.722

17-15. Expresar la reacción de la celda y calcular la fem de las siguientes celdas sin transferencia:



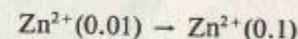
a) La reacción de esta celda es:



y empleando (17-70) del texto, la fem sin transferencia será:

$$\varepsilon_{st} = \frac{-RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{-8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln \frac{0.5}{1.0} = 0.0089V$$

b) En este caso la reacción de la celda es:

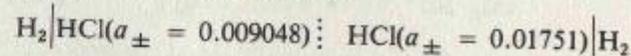


y empleando (17-70) la fem sin transferencia toma el valor:

$$\varepsilon_{st} = \frac{-RT}{2\mathcal{F}} \ln \frac{a_2}{a_1}$$

$$\varepsilon_{st} = \frac{-8.3147(298.15)}{2(96500)} \ln \frac{0.01}{0.1} = 0.02957V$$

17-16. La fem de la celda con transferencia



a 25°C es $0.02802V$. La celda correspondiente sin transferencia tiene una fem de $0.01696V$. Calcular el número de transferencia del ion H^+ y el valor de potencial de unión.

La relación entre la fem con transferencia y sin transferencia es la fórmula (17-73) del texto:

$$\varepsilon_{ct} = 2t_+ \varepsilon_{st}$$

donde t_+ es el número de transferencia. Sustituyendo valores:

$$t_+ = \frac{\varepsilon_{ct}}{2\varepsilon_{st}} = \frac{0.02802}{2(0.01696)} = 0.82606$$

Para el potencial de unión, empleando (17-71) del texto tenemos:

$$\varepsilon_u = \varepsilon_{er} - \varepsilon_{sr}$$

$$\varepsilon_u = 0.02802 - 0.01696$$

$$\varepsilon_u = 0.01106 \text{ V}$$

XVIII

Fenómenos superficiales

18-1. Un cm^3 de agua se divide en finas gotas con un radio de 10^{-5} cm. Si la tensión superficial del agua es de 72.8 dinas/cm, calcular la energía libre de esas gotitas en relación con la del agua.

La energía libre asociada a cada gota de agua será de acuerdo con la ecuación (18-12) del texto de Castellan:

$$G_s = \gamma A \quad (\text{XVIII-1})$$

Suponiendo que la forma de las gotas es esférica, tendremos:

$$G_s = \gamma 4\pi r^2 = 72.8 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} 4\pi (10^{-5})^2 \text{cm}^2 = 9.148 \times 10^{-8} \text{ dina-cm}$$

$$G_s = 2.179 \times 10^{-15} \text{ cal/gota}$$

El número de gotas formadas a partir de un cm^3 de agua será:

$$\text{N}^\circ \text{ de gotas} = \frac{1 \text{ cm}^3}{\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{gota}}} = 2.387 \times 10^{14} \text{ gotas}$$

y así la energía libre asociada con todas las gotas es:

$$G_s = 2.179 \times 10^{-15} \frac{\text{cal}}{\text{gota}} \times 2.387 \times 10^{14} \text{ gotas}$$

$$G_s = 0.520 \text{ cal}$$

Para el potencial de unión, empleando (17-71) del texto tenemos:

$$\varepsilon_u = \varepsilon_{er} - \varepsilon_{sr}$$

$$\varepsilon_u = 0.02802 - 0.01696$$

$$\varepsilon_u = 0.01106 \text{ V}$$

XVIII

Fenómenos superficiales

18-1. Un cm^3 de agua se divide en finas gotas con un radio de 10^{-5} cm. Si la tensión superficial del agua es de 72.8 dinas/cm, calcular la energía libre de esas gotitas en relación con la del agua.

La energía libre asociada a cada gota de agua será de acuerdo con la ecuación (18-12) del texto de Castellan:

$$G_s = \gamma A \quad (\text{XVIII-1})$$

Suponiendo que la forma de las gotas es esférica, tendremos:

$$G_s = \gamma 4\pi r^2 = 72.8 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} 4\pi (10^{-5})^2 \text{cm}^2 = 9.148 \times 10^{-8} \text{ dina-cm}$$

$$G_s = 2.179 \times 10^{-15} \text{ cal/gota}$$

El número de gotas formadas a partir de un cm^3 de agua será:

$$\text{N}^\circ \text{ de gotas} = \frac{1 \text{ cm}^3}{\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{gota}}} = 2.387 \times 10^{14} \text{ gotas}$$

y así la energía libre asociada con todas las gotas es:

$$G_s = 2.179 \times 10^{-15} \frac{\text{cal}}{\text{gota}} \times 2.387 \times 10^{14} \text{ gotas}$$

$$G_s = 0.520 \text{ cal}$$

18-2. En el tensiómetro de DuNouy se mide la fuerza requerida para levantar un anillo de alambre delgado que yace en la superficie de un líquido. Si el diámetro del anillo es de 1.0 cm y la fuerza para levantar el anillo, con la superficie del líquido unido a la periferia interna y externa del anillo, es de 677 dinas, ¿cuál es la tensión superficial del líquido?

La fuerza aplicada por unidad de longitud del alambre en contacto con el líquido es la tensión superficial. Por lo tanto, como el anillo está unido al líquido por dentro y por fuera, la longitud total en contacto será $2\pi D$ (dos veces la longitud de la circunferencia), y así tendremos:

$$\gamma = \frac{F}{l} = \frac{F}{2\pi D} = \frac{677 \text{ dinas}}{2\pi(1) \text{ cm}} = 107.75 \text{ dina/cm}$$

18-3. A medida que un vapor se condensa y una gotita crece de tamaño, la energía libre de la gotita varía con su tamaño. Para una masa de líquido, $G_{\text{vap}} - G_{\text{liq}} = \Delta H_{\text{vap}} - T\Delta S_{\text{vap}}$ si ΔH_{vap} y ΔS_{vap} son independientes de la temperatura, tenemos $\Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}}/T_0$, donde T_0 es la temperatura de ebullición. Si tomamos $G_{\text{vap}} = 0$, entonces $G_{\text{liq}} = -\Delta H_{\text{vap}}(1 - T/T_0)$. Si G_{liq} y ΔH_{vap} se refieren a los valores por cm^3 de líquido, entonces la energía libre total del volumen V de la masa líquida es $G' = VG_{\text{liq}} = -V\Delta H_{\text{vap}}(1 - T/T_0)$. Si hablamos de una gotita en vez de la masa líquida, entonces se debe adicionar a la expresión un término γA donde A es el área de las gotitas: $G' = -V\Delta H_{\text{vap}}(1 - T/T_0) + \gamma A$.

a) Demostrar que para una gotita esférica la energía libre es positiva cuando la gota es pequeña, luego pasa por un máximo y finalmente disminuye rápidamente a medida que el radio aumenta. Si $T < T_0$, ¿qué valor del radio r es $G' = 0$? Demostrar que para valores muy grandes de r , G' es negativa. Teniendo en cuenta que escogemos $G_{\text{vap}} = 0$, ¿qué radio debe tener la gota antes de que pueda crecer espontáneamente por la condensación del vapor?

b) Para el agua $\gamma = 73 \text{ erg/cm}^2$, $\Delta H_{\text{vap}} = 540 \text{ cal/gm}$, la densidad es igual a la unidad. ¿Qué radio debe tener una gotita de agua a 25°C antes de que comience a crecer espontáneamente?

a) Para una gota esférica,

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3$$

y

$$A = 4\pi r^2$$

por lo tanto

$$G' = -\Delta H'_{\text{vap}}(1 - T/T_0) \frac{4}{3} \pi r^3 + \gamma 4\pi r^2$$

Cuando $r \ll 1$ el término $r^2 \gg r^3$ y $G' > 0$. El máximo ocurrirá cuando

$$\frac{dG'}{dr} = 0 = -\Delta H'_{\text{vap}}(1 - T/T_0) 4\pi r^2 + \gamma 8\pi r$$

que corresponde a

$$r' = \frac{2\gamma}{\Delta H'_{\text{vap}}(1 - T/T_0)}$$

Para este valor de r se obtiene que

$$G' = \frac{16\pi \gamma^3}{\Delta H'_{\text{vap}}{}^2(1 - T/T_0)^2} > 0, \text{ a partir de este valor } G' \text{ decrece}$$

El valor de r para el cual $G' = 0$ lo obtenemos a partir de la ecuación

$$G' = 0 = -\Delta H'_{\text{vap}}(1 - T/T_0) \frac{4}{3} \pi r^3 + \gamma 4\pi r^2$$

de donde, despejando r se obtiene que.

$$r'' = \frac{3\gamma}{\Delta H'_{\text{vap}}(1 - T/T_0)}$$

A partir de este valor $G' < 0$ y la gota crecerá espontáneamente.

b) A partir de los resultados obtenidos en el inciso anterior, vemos que el radio que debe tener la gota para empezar a crecer espontáneamente es:

$$r'' = \frac{(3)(73)}{(540 \times 4.184 \times 10^7)(1 - \frac{298.15}{373.15})} = 4.82 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

18-4. La densidad del Hg es 13.5 gm/cm^3 y $\gamma = 480 \text{ dina/cm}$. ¿Cuál sería la depresión capilar del Hg en un tubo de vidrio de 1 mm de diámetro interior, si se supone que $\theta = 180^\circ$? Despreciar la densidad del aire.

Utilizaremos la ecuación (18-9) del texto de Castellan

$$\gamma \cos \Theta = \frac{1}{2} (\rho_2 - \rho_1) g r H \quad (\text{XVIII-2})$$

donde H es el ascenso capilar y $-h = H$ es la depresión capilar, por lo tanto, despejando H y reemplazándola por $-h$ obtenemos que

$$h = -\frac{2\gamma \cos \Theta}{(\rho_2 - \rho_1) g r} = -\frac{2(480) \cos(180^\circ)}{(13.5 - 0)980(1/2)}$$

$$h = 1.45 \text{ cm} = 14.5 \text{ mm}$$

18-5. En un tubo de vidrio, el agua presenta un ascenso capilar de 2 cm. Si $\rho = 1 \text{ gm/cm}^3$ y $\gamma = 73 \text{ dinas/cm}$, calcular el diámetro del tubo ($\theta = 0^\circ$).

A partir de la ecuación (XVIII-2) tenemos que:

$$D = 2r = \frac{4\gamma \cos \Theta}{(\rho_2 - \rho_1) g H} = \frac{4(73) \cos 0^\circ}{(1 - 0)(980)(2)}$$

$$D = 0.149 \text{ cm} = 1.49 \text{ mm}$$

18-6. La densidad del ácido esteárico, $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, es 0.85 gm/cm^3 . La molécula ocupa un área de 20.5 \AA^2 en una película superficial empaquetada al máximo. Calcular la longitud de la molécula.

La longitud de la molécula de ácido esteárico estará dada por la relación:

$$l = V/A$$

donde V es el volumen y A el área. Para calcular el volumen de una molécula a partir de la densidad tenemos que:

$$0.85 \frac{\text{gr}}{\text{cm}^3} \times \frac{1}{284 \text{ gr/mol}} \times 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{molec}}{\text{mol}} = 1.803 \times 10^{21} \frac{\text{molec}}{\text{cm}^3}$$

$$= 1.803 \times 10^{21} \frac{\text{molec}}{\text{cm}^3} \times \frac{(10^{-8} \text{ cm})^3}{\text{\AA}^3} = 1.803 \times 10^{-3} \frac{\text{molec}}{\text{\AA}^3}$$

y por lo tanto el volumen por molécula será igual al inverso de esta cantidad, es decir,

$$V = \frac{1}{1.803 \times 10^{-3} \frac{\text{\AA}^3}{\text{molec}}} = 554.739 \frac{\text{\AA}^3}{\text{molec}}$$

Así, la longitud de la molécula será igual a:

$$l = \frac{V}{A} = \frac{554.739}{20.5} = 27.06 \text{ \AA}$$

18-7. El número de centímetros cúbicos de metano, en condiciones estándar de presión y temperatura, adsorbidos por un gramo de carbón de leña a 0°C y diferentes presiones es:

p, cm Hg	10	20	30	40
cm ³ adsorbidos	9.75	14.5	18.2	21.4

Representar gráficamente los datos aplicando la isoterma de Freundlich y determinar las constantes k y $1/n$.

La isoterma de Freundlich está dada por la ecuación (18-22) del texto de Castellan

$$m = kc^{1/n} \quad (\text{XVIII-3})$$

en donde m son los gramos adsorbidos por gramo de adsorbente y C es la concentración.

La constante k tomará diferentes valores según las unidades que se utilicen. En este caso, lo más simple es expresar la concentración por medio de la presión de metano en cm de Hg y m como el volumen de metano adsorbido en 1 g de carbón de leña, pues de esta forma podemos utilizar directamente los datos de la tabla. Bajo estas condiciones las unidades de k serán:

$$k = \frac{m}{c^{1/n}} \quad \frac{[\text{cm}^3/\text{gr}]}{[\text{cm de Hg}]^{1/n}}$$

y la ecuación (XVIII-3) se convierte en

$$v = kp^{1/n}$$

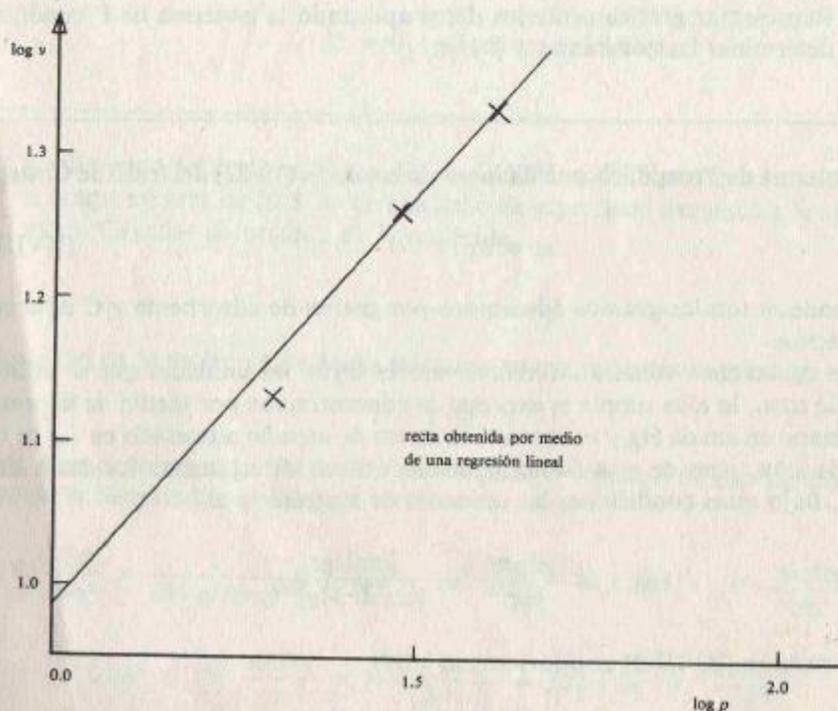
Esta ecuación implica que la gráfica de $\log v$ contra $\log p$ es una línea recta con pendiente $1/n$ y ordenada al origen $\log k$. Nos damos cuenta, al elaborar la gráfica, que los cuatro puntos no caen perfectamente en la línea recta, por lo que es necesario seguir el procedimiento de regresión lineal descrito en el problema (5-9). Así, utilizando las ecuaciones (V-24) y (V-25) tenemos que

$$\begin{aligned}x &= \log p \\y &= \log v \\n &= 4 \\ \Sigma x &= 5.380 \\ \Sigma y &= 4.740 \\ \Sigma x^2 &= 7.440 \\ \Sigma(xy) &= 6.491\end{aligned}$$

$$\frac{1}{n} = b = \frac{4(6.491) - (5.380)(4.740)}{4(7.440) - (5.38)^2} = 0.568$$

$$\log k = a = \frac{1}{4} [4.740 - 0.568(5.38)] = 0.421$$

$$k = 2.637$$



18-8. a) La adsorción de cloruro de etilo en una muestra de carbón de madera a 0°C y diferentes presiones es

p, cm Hg	2	5	10	20	30
gramos adsorbidos	3.0	3.8	4.3	4.7	4.8

Empleando la isoterma de Langmuir, determinar la fracción de superficie cubierta para cada presión.

b) Si el área de la molécula de cloruro de etilo es de 10 \AA^2 , ¿Cuál es el área del carbón de madera?

La isoterma de Langmuir se define por la ecuación (18-24) y (18-26) del texto de Castellan

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (\text{XVIII-4})$$

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{b} + \frac{1}{bKp} \quad (\text{XVIII-5})$$

donde θ es la fracción de superficie cubierta, K es la constante de equilibrio para la adsorción, b es una constante y m es la masa de sustancia adsorbida.

Representando gráficamente $1/m$ contra $1/p$ se pueden determinar las constantes K y b a partir de la pendiente y la intersección de la línea. Conociendo K , podemos calcular la fracción de superficie cubierta por medio de la ecuación (XVIII-4). De la gráfica, vemos que es necesario aplicar el método de regresión lineal, por lo tanto

$$x = 1/p$$

$$y = 1/m$$

$$n = 5$$

$$\Sigma x = 0.883$$

$$\Sigma y = 1.250$$

$$\Sigma x^2 = 0.3056$$

$$\Sigma(xy) = 0.261$$

y así

$$\frac{1}{Kb} = \frac{5(0.261) - (0.883)(1.25)}{5(0.3056) - (0.883)^2} = 0.273$$

$$\frac{1}{b} = \frac{1}{5} [1.25 - (0.273)(0.883)] = 0.2018$$

Combinando estos dos resultados obtenemos

$$b = 4.96$$

$$K = 0.739$$

y sustituyendo este valor en la ecuación (XVIII-4) tenemos para cada presión

p	θ
2	0.596
5	0.787
10	0.881
20	0.937
30	0.957

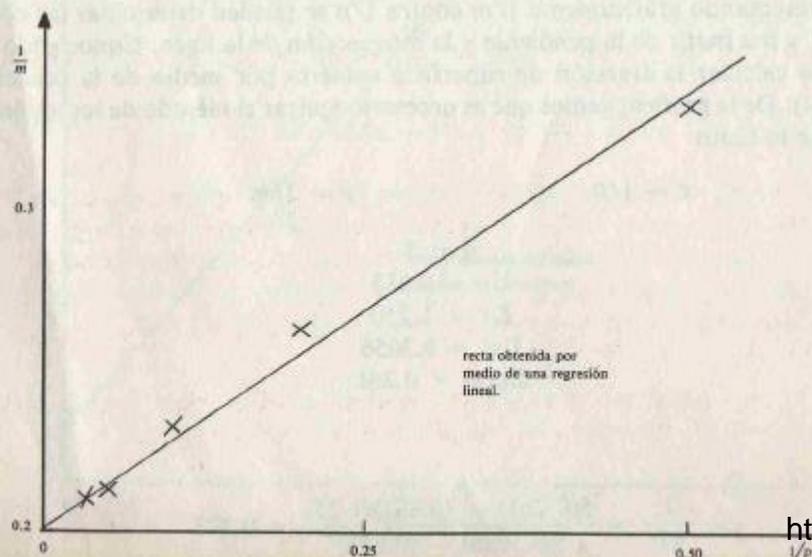
b) Como θ es la fracción de superficie cubierta, tendremos

$$\theta = A_A / A_T$$

donde A_A es el área cubierta del carbón de madera y A_T es el área total del carbón de madera.

El área cubierta podemos calcularla a partir de la relación

$$A_A = \frac{m_A N_o}{M_A} A'_A$$



donde M_A es la masa de A adsorbida, N_o es el número de Avogadro, M_A es el peso molecular de la sustancia adsorbida y A'_A es el área de una molécula adsorbida.

Es fácil entender esta relación si nos damos cuenta que $m_A N_o / M_A$ es el número de moléculas adsorbidas. Por lo tanto si multiplicamos el área que ocupa una molécula por el número de moléculas adsorbidas, obtendremos el área cubierta. Despejando A_T de la primera ecuación y sustituyendo A_A ,

$$A_T = \frac{A_A}{\theta} = \frac{m_A N_o A'_A}{M_A \theta}$$

y como

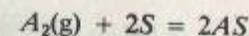
$$m_A = b\theta$$

$$A_T = \frac{N_o b A'_A}{M_A} = \frac{(6.023 \times 10^{23})(4.96)(10)(10^{-8})^2}{64.45}$$

$$A_T = 4.64 \times 10^7 \text{ cm}^2$$

18-9. Considerando la deducción de la isoterma de Langmuir sobre la base de una reacción química entre un gas y una superficie, demostrar que si un gas diatómico es adsorbido en forma atómica en la superficie, entonces $\theta = K^{1/2} p^{1/2} / (1 + K^{1/2} p^{1/2})$.

Si describimos el proceso de adsorción por medio de una ecuación química, tendremos



ya que nos dicen que el gas es diatómico pero se adsorbe en forma atómica. Es decir, al adsorberse se rompe en dos átomos; cada uno de ellos ocupa un lugar en la superficie. De esta manera la constante de equilibrio la expresamos como

$$K = \frac{x_{AS}^2}{x_2^2 p}$$

donde x_{AS} es la fracción molar de sitios ocupados en la superficie, x_s es la fracción molar de sitios libres en la superficie y p es la presión del gas.

como

$$\theta = x_{AS} \quad \text{y} \quad (1 - \theta) = x_s$$

tenemos que

$$K = \frac{\Theta^2}{(1 - \Theta)^2 p}$$

Despejando obtenemos

$$\Theta = \frac{K^{1/2} p^{1/2}}{(1 + K^{1/2} p^{1/2})}$$

que es lo que queríamos demostrar.

18-10. Una emulsión de tolueno en agua se prepara vertiendo una solución alcohólica de tolueno en agua. El alcohol se difunde en el agua y deja el tolueno en gotas divididas finamente. Si en 10 g de agua se vierte 10 g de una solución que contiene 15% de etanol y 85% de tolueno en su peso, se forma una emulsión espontáneamente. La tensión interfacial entre las gotitas suspendidas del tolueno y la mezcla de alcohol-agua es de 36 dinas/cm; el diámetro promedio de las gotitas es de 10^{-4} cm y la densidad del tolueno es de 0.87 g/cm³. Calcular el aumento de energía libre asociado con la formación de las gotitas. Comparar este aumento con la energía libre de la mezcla de alcohol y agua a 25°C.

El aumento de energía libre asociado con la formación de cada gota es, de acuerdo con la ecuación (XVIII-1)

$$\begin{aligned} \Delta G'_s &= \gamma A = \gamma 4\pi r^2 = 36 \frac{\text{dinas}}{\text{cm}} 4\pi \left(\frac{1}{2} \times 10^{-4}\right)^2 \text{cm}^2 \\ &= 1.131 \times 10^{-6} \text{ joules/gota} \\ &= 2.703 \times 10^{-14} \text{ cal/gota} \end{aligned}$$

Para calcular el número de gotas formadas calculamos el volumen de tolueno en la mezcla

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{(10)(0.85) \text{ gr}}{0.87 \text{ gr/cm}^3} = 9.77 \text{ cm}^3 \text{ de tolueno}$$

y

$$N_G = \text{número de gotas} = \frac{9.77 \text{ cm}^3}{\frac{4}{3}\pi \left(\frac{1}{2} \times 10^{-4}\right)^3 \frac{\text{cm}^3}{\text{gota}}} = 1.866 \times 10^{13} \text{ gotas}$$

por lo tanto, el aumento total de energía libre asociado a la formación de gotas es

$$\Delta G_s = \Delta G'_s N_G = 2.703 \times 10^{-14} \frac{\text{cal}}{\text{gota}} 1.866 \times 10^{13} \text{ gotas} = 0.5044 \text{ cal}$$

El aumento en energía libre de una mezcla está dado por la ecuación (11-16) del texto de Castellan

$$\Delta G_{mez} = NRT \sum x_i \ln x_i$$

donde N es el número total de moles en la mezcla y x_i es la fracción mol de cada componente.

Así,

$$n_{H_2O} = \frac{10 \text{ gr}}{18 \text{ gr/mol}} = 0.5555$$

$$n_{EtOH} = \frac{10(0.15) \text{ gr}}{46 \text{ gr/mol}} = 0.0326$$

$$x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{EtOH}} = \frac{0.5555}{0.5881} = 0.9437$$

$$x_{EtOH} = \frac{n_{EtOH}}{n_{H_2O} + n_{EtOH}} = \frac{0.0326}{0.5881} = 0.0563$$

y por lo tanto

$$\begin{aligned} \Delta G_{mez} &= (0.5881) \text{ moles} (1.9872) \frac{\text{cal}}{\text{mol}^\circ\text{K}} (298^\circ\text{K}) \\ &\times [0.9437 \ln 0.9437 + 0.0563 \ln 0.0563] \\ &= 74.58 \text{ cal} \end{aligned}$$

El cambio en energía libre asociado a la formación de las gotitas es despreciable frente al cambio en energía libre de la mezcla.

Estructura de la materia

19-1. Calcular la densidad de energía de la radiación en una cavidad a 100°K, 300°K y 1000°K.

De acuerdo a la ecuación (19-3) del texto de Castellan, la densidad de energía en una cavidad es

$$u = \alpha T^4 \tag{XIX-1}$$

con $\alpha = 7.569 \times 10^{-15} \text{ erg cm}^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-4}$. Lo que debemos hacer es simplemente sustituir valores.

a) 100°K

$$u = (7.569 \times 10^{-15} \text{ erg cm}^{-3} \text{ }^\circ\text{K}^{-4})(100^\circ\text{K})^4 =$$

$$u = 7.569 \times 10^{-7} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

b) En forma enteramente similar, para 300°K el resultado es

$$u = 6.131 \times 10^{-5} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

c) Finalmente, para 1000°K

$$u = 7.569 \times 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

19-2. a) En una cavidad a 1000°K, determinar qué fracción de la densidad de energía es proporcionada por la luz en la región entre 7800 y 8000 Å.

b) Repetir los cálculos para 2500°K.

La densidad de energía de la radiación en una cavidad está dada por la ecuación (XIX-1). Aquella correspondiente a una cierta longitud de onda, expresada por unidad de longitud de onda, es

$$u_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \tag{XIX-2}$$

que es precisamente la ecuación (19-6) del texto de Castellan.

Para evaluar la densidad de energía para λ entre 7800 y 8000 Å es necesario evaluar la integral

$$I = \int_{7800}^{8000} u_\lambda d\lambda \tag{XIX-3}$$

Sustituyendo en (XIX-3) la expresión (XIX-2) y los valores para π , h , c y k .

$$I = \int_{7.8 \times 10^{-5}}^{8 \times 10^{-5}} \frac{4.99184 \times 10^{-15} d\lambda}{\lambda^5 (e^{1.43881/\lambda T} - 1)}$$

Aparentemente la evaluación de esta integral no es sencilla, pero puede hacerse una aproximación. Para el intervalo de longitudes de onda para el cual se integra, λ es del orden de $8 \times 10^{-5} \text{ cm}$. Además, tanto en el inciso a) como en el b) las temperaturas son del orden de miles de grados. Por lo tanto, la exponencial del denominador toma valores alrededor de $e^{18} \approx 6 \times 10^7$, de donde es claro que el factor unidad que se resta en el denominador puede despreciarse. Es decir, en vez de evaluar dicha integral, con una mínima aproximación puede sustituirse por la siguiente

$$I = \int_{7.8 \times 10^{-5}}^{8 \times 10^{-5}} \frac{4.99184 \times 10^{-15} d\lambda}{\lambda^5 e^{1.43881/\lambda T}} \tag{XIX-4}$$

Para evaluar (XIX-4) haremos primero el cambio de variable

$$x = \frac{1}{\lambda} \text{ y entonces como } \frac{dx}{d\lambda} = -\frac{1}{\lambda^2} = -x^2,$$

$$d\lambda = -\frac{dx}{x^2}$$

lo que sustituido en (XIX-4) conduce a

$$I = -b \int_{1/7.8 \times 10^{-5}}^{1/8 \times 10^{-5}} x^5 e^{ax} dx$$

donde
$$b = 4.9918 \times 10^{-15}, a = \frac{-1.43881}{T} \quad (\text{XIX-5})$$

De una tabla de integrales, obtenemos

$$I = -b \left[\frac{e^{ax}}{a^4} (a^3 x^3 - 3a^2 x^2 + 6ax - 6) \right]_{12820.5}^{12500} \quad (\text{XIX-6})$$

a) $T = 1000^\circ\text{K}$

Para esta temperatura, de (XIX-5), $a = -1.4388 \times 10^{-3}$, lo que sustituido en (XIX-6) conduce a

$$I = \frac{-4.9918 \times 10^{-15}}{(-1.4388 \times 10^{-3})^4} \left\{ e^{12500(-1.4388 \times 10^{-3})} \left[(-1.4388 \times 10^{-3})^3 (12500)^3 - 3(-1.4388 \times 10^{-3})^2 (12500)^2 + 6(-1.4388 \times 10^{-3})(12500) - 6 \right] - e^{(12820.5)(-1.4388 \times 10^{-3})} \left[(-1.4388 \times 10^{-3})^3 (12820.5)^3 - 3(-1.4388 \times 10^{-3})^2 (12820.5)^2 + 6(-1.4388 \times 10^{-3})(12820.5) - 6 \right] \right\}$$

Realizando operaciones,

$$I = 1.1648 \times 10^{-3} \{ 1.5458 \times 10^{-8} (-6901.86) - 9.7474 \times 10^{-9} (-7414.08) \}$$

$$I = 4.009 \times 10^{-8} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

Esta es la densidad de energía de la radiación con la longitud de onda entre 7800 y 8000 Å, y para obtener a qué fracción de la densidad total de energía corresponde, ésta última debe calcularse de (XIX-1):

$$u = (7.569 \times 10^{-15})(1 \times 10^3)^4 = 7.569 \times 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

Finalmente, la fracción de densidad se obtiene mediante el cociente

$$f_{1000} = \frac{I}{u} = \frac{4.009 \times 10^{-8}}{7.569 \times 10^{-3}} = 5.297 \times 10^{-6}$$

b) $T = 2500^\circ\text{K}$. En este caso, de (XIX-5), $a = -5.755 \times 10^{-4}$. Haciendo sustituciones y operaciones en la ecuación (XIX-6) llegamos ahora al resultado

$$I = 2.224 \times 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

La densidad total de energía a esta temperatura es

$$u = (7.569 \times 10^{-15})(2.5 \times 10^3)^4 = 0.2957$$

La fracción de densidad de energía es

$$f_{2500} = \frac{I}{u} = \frac{2.224 \times 10^{-3}}{0.2957} = 7.523 \times 10^{-3}$$

19-3. ¿A qué longitud de onda se presenta el máximo para la función de distribución de la densidad de energía de un cuerpo negro si

a) $T = 300^\circ\text{K}$ b) $T = 500^\circ\text{K}$?

Emplearemos la ecuación (19-12) del texto:

$$\lambda_{\max} T = \frac{hc}{4.965 k} \quad (\text{XIX-7})$$

Despejando λ_{\max} y sustituyendo valores tenemos

a) $T = 300^\circ\text{K}$

$$\lambda_{\max} = \frac{hc}{4.965 kT} = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})(2.99793 \times 10^{10} \text{ cm/seg})}{4.965(1.38044 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K})(300^\circ\text{K})}$$

$$\lambda_{\max} = 9.659 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

b) $T = 500^\circ\text{K}$

$$\lambda_{\max} = 5.797 \times 10^{-4} \text{ cm}$$

19-4. Si la función de distribución de la densidad de energía tiene un máximo para 6000 Å, ¿Cuál debe ser la temperatura?

Volveremos a emplear (XIX-7) pero despejando ahora T

$$T = \frac{hc}{4.965 k \lambda_{\max}} = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})(2.99793 \times 10^{10} \text{ cm/seg})}{4.965(1.38044 \times 10^{-16} \text{ erg/}^\circ\text{K})(6 \times 10^{-5} \text{ cm})}$$

$$T = 4831.4^\circ\text{K}$$

19-5. Para sacar un electrón del interior del platino se necesitan 5 eV . ¿Cuál es la frecuencia mínima de la luz para que se observe el efecto fotoeléctrico?

Por definición, la función trabajo del platino es 5 eV . Existe una relación directa entre esta función trabajo, w , y la frecuencia crítica para que empiece a observarse el efecto fotoeléctrico:

$$w = h\nu_0 \quad (\text{XIX-8})$$

Sustituyendo valores y transformando a las unidades adecuadas la función trabajo obtenemos

$$\nu_0 = \frac{w}{h} = \frac{5 \text{ eV}}{6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg}} \left(\frac{1.6021 \times 10^{-12} \text{ erg}}{1 \text{ eV}} \right) = 1.21 \times 10^{15} \text{ seg}^{-1}$$

19-6. Cuando un electrón es sometido a una diferencia de potencial de un voltio, adquiere una energía de un electrón-voltio. ¿Qué diferencia de potencial es necesaria para que un electrón adquiera una longitud de onda de 1 \AA ?

Podemos combinar la definición de energía cinética

$$E_c = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m}$$

y la relación de De Broglie (ecuación (19-25) del texto),

$$\lambda = \frac{h}{p} \text{ o bien, despejando } p, p = \frac{h}{\lambda},$$

para expresar la energía cinética del electrón en función de su longitud de onda asociada como:

$$E_c = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (\text{XIX-9})$$

Sustituyendo valores en (XIX-9) y transformando a eV , tenemos

$$E_c = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})^2}{2(9.108 \times 10^{-28} \text{ gm})(1 \times 10^{-8} \text{ cm})^2} \left(\frac{1 \text{ eV}}{1.6021 \times 10^{-12} \text{ erg}} \right) = 150.49 \text{ eV}$$

Por lo tanto, la diferencia de potencial que se requiere es de 150.49 volts ya que con un volt la energía cinética que adquiriría sería, de acuerdo al enunciado, de un eV .

19-7. ¿Qué diferencia de potencial se necesita para que un protón adquiera una longitud de onda de 1 \AA ?

Volviendo a emplear (XIX-9) pero ahora con la masa del protón:

$$E_c = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})^2}{2(1.67 \times 10^{-24} \text{ g})(1 \times 10^{-8} \text{ cm})^2} \left(\frac{1 \text{ eV}}{1.6021 \times 10^{-12} \text{ erg}} \right) = 0.082 \text{ eV}$$

Debido a que el protón tiene, en valor absoluto, la misma carga que el electrón, la diferencia de potencial necesaria sería de $.082 \text{ volts}$.

19-8. ¿Cuál es la longitud de onda de una esfera, $m = 10 \text{ g}$ y $v = 10 \text{ cm/seg}$?

Emplearemos la relación de De Broglie $\lambda = h/mv$ y sustituiremos valores:

$$\lambda = \frac{6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg}}{10 \text{ g}(10 \text{ cm/seg})}$$

$$\lambda = 6.6252 \times 10^{-29} \text{ cm}$$

19-9. ¿Cuál es la energía cinética de un electrón cuya longitud de onda es 100 \AA ?

Aprovechando la relación (XIX-9) y sustituyendo valores, tenemos

$$E_c = \frac{(6.6252 \times 10^{-27} \text{ erg seg})^2}{2(9.108 \times 10^{-28} \text{ g})(1 \times 10^{-6} \text{ cm})^2} = 2.41 \times 10^{-14} \text{ erg}$$

En eV , obtenemos

$$E_c = 2.41 \times 10^{-14} \text{ erg} \left(\frac{1 \text{ eV}}{1.6021 \times 10^{-12} \text{ erg}} \right) = 0.015 \text{ eV}$$

19-10. Utilizar el valor de D , dado por la ecuación (19-27), en la ecuación (19-26) y probar la ecuación (19-29).

Sustituyendo (19-27):

$$D = \Psi(x, y, z) e^{i2\pi vt}$$

en (19-26):

$$\frac{\partial^2 D}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 D}{\partial z^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 D}{\partial t^2}$$

obtenemos

$$e^{i2\pi vt} \left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] = \frac{1}{v^2} \Psi \frac{\partial^2 e^{i2\pi vt}}{\partial t^2}$$

Evaluando la segunda derivada parcial del lado derecho y cancelando a ambos lados de la ecuación el factor $e^{i2\pi vt}$,

$$\left[\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right] = -\frac{4\pi^2 v^2}{v^2} \Psi$$

que es la ecuación (19-29), como deseaba demostrarse.

11. Deducir la ley del desplazamiento de Wein mediante la ecuación (19-11).

Tenemos que encontrar el máximo de u_λ (ecuación (XIX-2)), para lo cual es una condición necesaria

$$\frac{d}{d\lambda} (u_\lambda) = 0$$

$$\frac{d}{d\lambda} \left[\frac{8\pi hc}{\lambda^5} \left(\frac{1}{e^{hc/\lambda kT} - 1} \right) \right] = 0$$

Haciendo la derivación obtenemos, después de hacer las cancelaciones necesarias,

$$\frac{hc}{\lambda kT} e^{hc/\lambda kT} - 5(e^{hc/\lambda kT} - 1) = 0$$

Sea

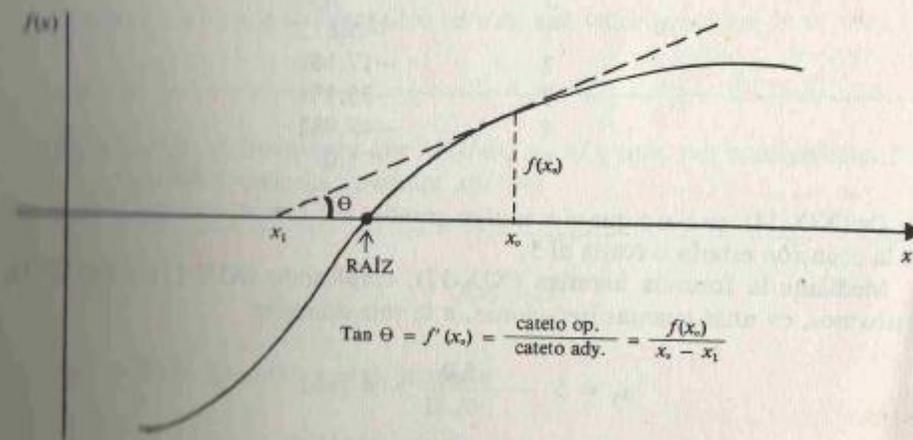
$$x = \frac{hc}{\lambda kT} \quad \dots \text{(XIX-10)}$$

Entonces la ecuación a resolver es

$$f(x) = xe^x - 5(e^x - 1) = 0 \quad \dots \text{(XIX-11)}$$

de la cual no podemos despejar a la variable x , y por ello es necesario emplear un procedimiento numérico.

Emplearemos para este problema el procedimiento de Newton-Raphson para encontrar la raíz de la ecuación (XIX-11). En éste método, a partir de un valor estimado de x (valor inicial), se obtiene una corrección Δx , tal que $x + \Delta x$ se acerca cada vez más a la raíz de la ecuación. En la figura se ilustra el procedimiento,



La nueva $x = x_1$ se obtiene a partir de la inicial $x = x_0$ en el lugar donde la tangente en x interseca el eje x . De la figura es claro que

$$x_1 = x_0 - \frac{f(x_0)}{f'(x_0)}$$

El procedimiento continúa repitiendo el argumento pero ahora a partir de x_1 , es decir

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \\ &\vdots \\ x_n &= x_{n-1} - \frac{f(x_{n-1})}{f'(x_{n-1})} \end{aligned} \quad (\text{XIX-12})$$

hasta que $f(x_n)$ sea tan cercana a cero como se desee. Hay que aclarar que éste procedimiento no es infalible y que pueden presentarse, en casos especiales, problemas de convergencia.

En nuestro caso, para $f(x)$ de (XIX-11), la derivada es

$$f'(x) = xe^x - 4e^x \quad (\text{XIX-13})$$

Para estimar x_0 , e iniciar la iteración, es conveniente conocer un valor próximo a la verdadera raíz. En nuestro caso, mediante la evaluación de $f(x)$ para unos cuantos enteros (por supuesto, positivos), nos damos cuenta que un buen valor para iniciar es $x_0 = 5$, pues f cambia de signo entre $x = 4$ y $x = 5$.

x	$f(x)$
1	-5.873
2	-17.167
3	-35.171
4	-49.982
5	5.0

De (XIX-11), es claro que si x es algo grande, $e^x - 1 \simeq e^x$, en cuyo caso la raíz de la ecuación estaría cercana al 5.

Mediante la fórmula iterativa (XIX-12), empleando (XIX-11) y (XIX-13), arribamos, en unas cuantas iteraciones, a la raíz deseada:

$$\begin{aligned} x_1 &= 5 - \frac{5.0}{148.41} = 4.9663 \\ x_2 &= 4.9663 - \frac{0.1656}{138.66} = 4.9651 \end{aligned}$$

Como $f(4.9651) = 0.002$ puede detenerse aquí el proceso, aunque una iteración adicional lleva a $x = 4.965114$, valor para el cual $f(4.965114) = -0.000032$.

Por lo tanto, de (XIX-10), el valor máximo de la longitud de onda para una dada temperatura es el que satisface la relación

$$4.9651 = \frac{hc}{\lambda_{\max} kT}$$

que es la ley de Wein.

Introducción a los estudios mecánico-cuánticos

20-1. Demuestre que la función Ae^{ax} es una función propia del operador diferencial, (d/dx) .

Aplicando el operador a la función, tenemos

$$\frac{d}{dx} (Ae^{ax}) = a(Ae^{ax})$$

de donde es propia del operador (d/dx) , con valor propio a .

20-2. Si $f = x^n$, demuestre que $x(df/dx) = nf$ y que, por consiguiente, f es una función propia del operador $x(d/dx)$.

$$f(x) = x^n$$

Aplicando el operador a $f(x)$, tenemos

$$x(df/dx) = x(nx^{n-1}) = nx^n = nf(x)$$

que es lo que se quería demostrar. El valor propio es n .

20-3. Determine el conmutador de los operadores x^2 y d^2/dx^2 .

El procedimiento continúa repitiendo el argumento pero ahora a partir de x_1 , es decir

$$\begin{aligned} x_2 &= x_1 - \frac{f(x_1)}{f'(x_1)} \\ &\vdots \\ x_n &= x_{n-1} - \frac{f(x_{n-1})}{f'(x_{n-1})} \end{aligned} \quad (\text{XIX-12})$$

hasta que $f(x_n)$ sea tan cercana a cero como se desee. Hay que aclarar que éste procedimiento no es infalible y que pueden presentarse, en casos especiales, problemas de convergencia.

En nuestro caso, para $f(x)$ de (XIX-11), la derivada es

$$f'(x) = xe^x - 4e^x \quad (\text{XIX-13})$$

Para estimar x_0 , e iniciar la iteración, es conveniente conocer un valor próximo a la verdadera raíz. En nuestro caso, mediante la evaluación de $f(x)$ para unos cuantos enteros (por supuesto, positivos), nos damos cuenta que un buen valor para iniciar es $x_0 = 5$, pues f cambia de signo entre $x = 4$ y $x = 5$.

x	$f(x)$
1	-5.873
2	-17.167
3	-35.171
4	-49.982
5	5.0

De (XIX-11), es claro que si x es algo grande, $e^x - 1 \simeq e^x$, en cuyo caso la raíz de la ecuación estaría cercana al 5.

Mediante la fórmula iterativa (XIX-12), empleando (XIX-11) y (XIX-13), arribamos, en unas cuantas iteraciones, a la raíz deseada:

$$\begin{aligned} x_1 &= 5 - \frac{5.0}{148.41} = 4.9663 \\ x_2 &= 4.9663 - \frac{0.1656}{138.66} = 4.9651 \end{aligned}$$

Como $f(4.9651) = 0.002$ puede detenerse aquí el proceso, aunque una iteración adicional lleva a $x = 4.965114$, valor para el cual $f(4.965114) = -0.000032$.

Por lo tanto, de (XIX-10), el valor máximo de la longitud de onda para una dada temperatura es el que satisface la relación

$$4.9651 = \frac{hc}{\lambda_{\text{max}} kT}$$

que es la ley de Wein.

Introducción a los estudios mecánico-cuánticos

20-1. Demuestre que la función Ae^{ax} es una función propia del operador diferencial, (d/dx) .

Aplicando el operador a la función, tenemos

$$\frac{d}{dx} (Ae^{ax}) = a(Ae^{ax})$$

de donde es propia del operador (d/dx) , con valor propio a .

20-2. Si $f = x^n$, demuestre que $x(df/dx) = nf$ y que, por consiguiente, f es una función propia del operador $x(d/dx)$.

$$f(x) = x^n$$

Aplicando el operador a $f(x)$, tenemos

$$x(df/dx) = x(nx^{n-1}) = nx^n = nf(x)$$

que es lo que se quería demostrar. El valor propio es n .

20-3. Determine el conmutador de los operadores x^2 y d^2/dx^2 .

Por definición del conmutador de dos operadores:

$$[x^2, d^2/dx^2] = x^2 \frac{d^2}{dx^2} - \frac{d^2}{dx^2} x^2 \quad (\text{XX-1})$$

Aplicando este conmutador a una función arbitraria $f(x)$,

$$\begin{aligned} (x^2 \frac{d^2}{dx^2} - \frac{d^2}{dx^2} x^2)f &= x^2 \frac{d^2 f}{dx^2} - \frac{d^2 x^2 f}{dx^2} = x^2 \frac{d^2 f}{dx^2} - x^2 \frac{d^2 f}{dx^2} - \\ &- 2(2x) \frac{df}{dx} - 2f = -2f - 4x \frac{df}{dx} = (-2 - 4x \frac{d}{dx})f \end{aligned}$$

y ya que f es cualquier función de x , el operador $-2 - 4x(d/dx)$ tiene el mismo efecto que el conmutador (XX-1), así que

$$[x^2, d^2/dx^2] = -2 - 4x \frac{d}{dx}$$

20-4. Considere la ecuación diferencial $d^2u/dx^2 + k^2u = 0$. Muestre que las dos soluciones posibles son $u_1 = \sin kx$ y $u_2 = \cos kx$. Demuestre que si a_1 y a_2 son constantes, $a_1u_1 + a_2u_2$ también es solución.

Ya que $(d^2/dx^2) \sin kx = -k^2 \sin kx$ y que

$$(d^2/dx^2) \cos kx = -k^2 \cos kx, \text{ tanto } u_1 \text{ como } u_2$$

satisfacen la ecuación diferencial, es decir,

$$d^2u_1/dx^2 + k^2u_1 = 0$$

$$d^2u_2/dx^2 + k^2u_2 = 0$$

Multiplicando la primera de estas ecuaciones por a_1 y la segunda por a_2 y sumando ambas, tenemos

$$(d^2/dx^2)(a_1u_1 + a_2u_2) + k^2(a_1u_1 + a_2u_2) = 0$$

de donde se demuestra que cualquier combinación lineal de u_1 y u_2 es también solución de la ecuación diferencial.

20-5. Demuestre que en el intervalo $-1 \leq x \leq 1$ los polinomios $P_0(x) = a_0$, $P_1(x) = a_1 + b_1x$, $P_2(x) = a_2 + b_2x + c_2x^2$ son los primeros miembros de un conjunto de funciones ortonormales. Evalúe las constantes a_0, a_1, b_1, \dots , etc.

Los polinomios P_0, P_1 , y P_2 deben ser ortogonales entre sí y además deben de estar normalizados, ambas condiciones en el intervalo $-1 \leq x \leq 1$, lo cual implica que

$$\int_{-1}^1 P_n(x)P_k(x)dx = \delta_{nk} \quad n, k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{XX-2})$$

La ecuación (XX-2) es, en realidad, un conjunto de seis ecuaciones independientes, a partir de las cuales pueden obtenerse los valores de las constantes a_0, a_1, a_2, b_1, b_2 y c_2 . Las ecuaciones son: tres de normalización:

$$\int_{-1}^1 P_0^2(x)dx = 1 \quad \int_{-1}^1 P_1^2(x)dx = 1 \quad \int_{-1}^1 P_2^2(x)dx = 1$$

y tres de ortogonalidad:

$$\int_{-1}^1 P_0(x)P_1(x)dx = 0 \quad \int_{-1}^1 P_0(x)P_2(x)dx = 0 \quad \int_{-1}^1 P_1(x)P_2(x)dx = 0$$

Sustituyendo en estas seis relaciones los polinomios $P_0(x)$, $P_1(x)$ y $P_2(x)$ del enunciado, obtenemos:

$a_0 = \sqrt{1/2}$ de la primera ecuación de normalización
 $a_1 = 0$ de la primera relación de ortogonalidad
 $b_1 = \sqrt{3/2}$ de la segunda ecuación de normalización
 $a_2 = -c_2/3$ de la segunda ecuación de ortogonalidad
 $b_2 = 0$ de la tercera relación de ortogonalidad y
 $a_2 + 2a_2c_2/3 + c_2^2/5 = 1/2$ de la última condición de normalización. La solución simultánea de las dos ecuaciones que tenemos en a_2 y c_2 lleva a

$$a_2 = -\frac{1}{2} \sqrt{\frac{5}{2}}$$

$$c_2 = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{5}{2}}$$

Por definición del conmutador de dos operadores:

$$[x^2, d^2/dx^2] = x^2 \frac{d^2}{dx^2} - \frac{d^2}{dx^2} x^2 \quad (\text{XX-1})$$

Aplicando este conmutador a una función arbitraria $f(x)$,

$$\begin{aligned} (x^2 \frac{d^2}{dx^2} - \frac{d^2}{dx^2} x^2)f &= x^2 \frac{d^2 f}{dx^2} - \frac{d^2 x^2 f}{dx^2} = x^2 \frac{d^2 f}{dx^2} - x^2 \frac{d^2 f}{dx^2} - \\ &- 2(2x) \frac{df}{dx} - 2f = -2f - 4x \frac{df}{dx} = (-2 - 4x \frac{d}{dx})f \end{aligned}$$

y ya que f es cualquier función de x , el operador $-2 - 4x(d/dx)$ tiene el mismo efecto que el conmutador (XX-1), así que

$$[x^2, d^2/dx^2] = -2 - 4x \frac{d}{dx}$$

20-4. Considere la ecuación diferencial $d^2u/dx^2 + k^2u = 0$. Muestre que las dos soluciones posibles son $u_1 = \sin kx$ y $u_2 = \cos kx$. Demuestre que si a_1 y a_2 son constantes, $a_1u_1 + a_2u_2$ también es solución.

Ya que $(d^2/dx^2) \sin kx = -k^2 \sin kx$ y que

$$(d^2/dx^2) \cos kx = -k^2 \cos kx, \text{ tanto } u_1 \text{ como } u_2$$

satisfacen la ecuación diferencial, es decir,

$$d^2u_1/dx^2 + k^2u_1 = 0$$

$$d^2u_2/dx^2 + k^2u_2 = 0$$

Multiplicando la primera de estas ecuaciones por a_1 y la segunda por a_2 y sumando ambas, tenemos

$$(d^2/dx^2)(a_1u_1 + a_2u_2) + k^2(a_1u_1 + a_2u_2) = 0$$

de donde se demuestra que cualquier combinación lineal de u_1 y u_2 es también solución de la ecuación diferencial.

20-5. Demuestre que en el intervalo $-1 \leq x \leq 1$ los polinomios $P_0(x) = a_0$, $P_1(x) = a_1 + b_1x$, $P_2(x) = a_2 + b_2x + c_2x^2$ son los primeros miembros de un conjunto de funciones ortonormales. Evalúe las constantes a_0, a_1, b_1, \dots , etc.

Los polinomios P_0, P_1 , y P_2 deben ser ortogonales entre sí y además deben de estar normalizados, ambas condiciones en el intervalo $-1 \leq x \leq 1$, lo cual implica que

$$\int_{-1}^1 P_n(x)P_k(x)dx = \delta_{nk} \quad n, k = 0, 1, 2, \dots \quad (\text{XX-2})$$

La ecuación (XX-2) es, en realidad, un conjunto de seis ecuaciones independientes, a partir de las cuales pueden obtenerse los valores de las constantes a_0, a_1, a_2, b_1, b_2 y c_2 . Las ecuaciones son: tres de normalización:

$$\int_{-1}^1 P_0^2(x)dx = 1 \quad \int_{-1}^1 P_1^2(x)dx = 1 \quad \int_{-1}^1 P_2^2(x)dx = 1$$

y tres de ortogonalidad:

$$\int_{-1}^1 P_0(x)P_1(x)dx = 0 \quad \int_{-1}^1 P_0(x)P_2(x)dx = 0 \quad \int_{-1}^1 P_1(x)P_2(x)dx = 0$$

Sustituyendo en estas seis relaciones los polinomios $P_0(x)$, $P_1(x)$ y $P_2(x)$ del enunciado, obtenemos:

$a_0 = \sqrt{1/2}$ de la primera ecuación de normalización
 $a_1 = 0$ de la primera relación de ortogonalidad
 $b_1 = \sqrt{3/2}$ de la segunda ecuación de normalización
 $a_2 = -c_2/3$ de la segunda ecuación de ortogonalidad
 $b_2 = 0$ de la tercera relación de ortogonalidad y
 $a_2^2 + 2a_2c_2/3 + c_2^2/5 = 1/2$ de la última condición de normalización. La solución simultánea de las dos ecuaciones que tenemos en a_2 y c_2 lleva a

$$a_2 = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}$$

$$c_2 = \frac{3}{2}\sqrt{\frac{5}{2}}$$

Entonces, los tres polinomios ortonormales son:

$$P_0(x) = \sqrt{1/2}$$

$$P_1(x) = \sqrt{3/2} x$$

$$P_2(x) = \sqrt{\frac{5}{2}} \left(\frac{3}{2} x^2 - \frac{1}{2} \right)$$

20-6. Demuestre que en el intervalo $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ las funciones $e^{im\varphi}$, donde $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ forman un conjunto ortogonal.

La condición de ortogonalidad en el intervalo citado es, para $m \neq n$:

$$\int_0^{2\pi} (e^{im\varphi})^* e^{in\varphi} d\varphi = 0$$

Evaluando la integral, el resultado es

$$\int_0^{2\pi} e^{i(m-n)\varphi} d\varphi = \frac{1}{i(m-n)} [e^{i(m-n)2\pi} - 1]$$

Pero ya que m y n son enteros diferentes, $(m-n)$ es también un entero diferente de cero y ya que

$$e^{i(m-n)2\pi} = \cos(m-n)2\pi + i \operatorname{sen}(m-n)2\pi$$

la ortogonalidad de las funciones sigue de que el coseno de un múltiplo de veces 2π es la unidad y el seno de un múltiplo entero de veces 2π vale cero.

20-7. Los operadores para las componentes del momentum angular son:

$$M_x = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right), M_y = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right), M_z = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

Demostrar que: $M_x M_y - M_y M_x = i\hbar M_z$ y $M^2 M_x = M_x M^2$

donde $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$. Deduzca las reglas correspondientes de conmutación para M_x y M_y , para M_x y M_z , y para M^2 con M_x y con M_y .

Sustituyendo M_x y M_y del enunciado, obtenemos primero el producto $M_x M_y$:

$$M_x M_y = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) =$$

$$M_x M_y = -\hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial x} - y \frac{\partial}{\partial z} x \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} z \frac{\partial}{\partial x} + z \frac{\partial}{\partial y} x \frac{\partial}{\partial z} \right) \quad (\text{XX-3})$$

Similarmente, para el producto conmutado:

$$M_y M_x = -\hbar^2 \left(z \frac{\partial}{\partial x} y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial x} z \frac{\partial}{\partial y} - x \frac{\partial}{\partial z} y \frac{\partial}{\partial z} + x \frac{\partial}{\partial z} z \frac{\partial}{\partial y} \right) \quad (\text{XX-4})$$

Restando (XX-3) y (XX-4) para obtener el conmutador $[M_x, M_y]$ y simplificando, obtenemos:

$$[M_x, M_y] = \hbar^2 \left[y \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial}{\partial z} z - z \frac{\partial}{\partial z} \right) + x \frac{\partial}{\partial z} \left(z \frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial z} z \right) \right]$$

Ahora bien, el conmutador de $\partial/\partial z$ y z es un operador unidad pues $\left(\frac{\partial}{\partial z} z - z \frac{\partial}{\partial z} \right) f = z \frac{\partial f}{\partial z} + f - z \frac{\partial f}{\partial z} = 1f$ y entonces

$$[M_x, M_y] = \hbar^2 \left(y \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial y} \right)$$

Rearreglando esta ecuación para hacer visible el operador de la componente en z , arribamos al resultado deseado:

$$[M_x, M_y] = i\hbar \left\{ -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right) \right\} = i\hbar M_z \quad (\text{XX-5})$$

De una forma enteramente similar pueden demostrarse los siguientes dos conmutadores entre las otras componentes del momentum angular

$$[M_y, M_z] = i\hbar M_x \quad (\text{XX-6})$$

$$[M_z, M_x] = i\hbar M_y \quad (\text{XX-7})$$

Para demostrar que M^2 conmuta con M_x , emplearemos las relaciones (XX-6) y (XX-7) pues la deducción a partir de las definiciones resulta algebraicamente tediosa.

Multiplicando, por la derecha, ambos lados de la ecuación (XX-6) por M_x , obtenemos:

$$(M_y M_x - M_x M_y) M_x = i\hbar M_x M_y \quad (\text{XX-8})$$

Multiplicando la misma ecuación por M_x , pero ahora por el lado izquierdo,

$$M_x (M_y M_x - M_x M_y) = i\hbar M_x M_y \quad (\text{XX-9})$$

Sumando (XX-8) y (XX-9), obtenemos el conmutador de M^2 y M_x , o sea

$$M_x^2 M_x - M_x M_x^2 = i\hbar (M_y M_x + M_x M_y) \quad (\text{XX-10})$$

Procediendo en forma similar con la ecuación (XX-7), multiplicando por M_x , tanto por la derecha como por la izquierda y sumando ambas expresiones, alcanzamos la ecuación:

$$M_x M_x^2 - M_x^2 M_x = i\hbar (M_y M_x + M_x M_y) \quad (\text{XX-11})$$

Es claro que las ecuaciones (XX-10) y (XX-11) pueden igualarse. Rearreglando obtenemos:

$$(M_x^2 + M_x^2) M_x - M_x (M_x^2 + M_x^2) = 0 \quad (\text{XX-12})$$

Ya que $M^2 = M_x^2 + M_y^2 + M_z^2$, $M_x^2 + M_x^2 = M^2 - M_x^2$, lo que reemplazado en (XX-12) lleva a

$$(M^2 - M_x^2) M_x - M_x (M^2 - M_x^2) = 0$$

Cancelando el factor M_x , que suma y resta,

$$M^2 M_x - M_x M^2 = [M^2, M_x] = 0$$

que es precisamente lo que deseaba demostrarse.

De manera similar, dada la simetría cíclica de las ecuaciones (XX-5), (XX-6) y (XX-7), puede demostrarse que

$$[M^2, M_x] = 0 \quad \text{y} \\ [M^2, M_y] = 0$$

20-8. De la descripción dada en el texto, deduzca las ecuaciones (20-57), (20-58) y (20-59).

Partiremos de la ecuación (20-50),

$$H^0 \varphi_n^{(2)} + H^{(1)} \varphi_n^{(1)} + H^{(2)} \Psi_n^0 = E_n^0 \varphi_n^{(2)} + E_n^{(1)} \varphi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Psi_n^0 \quad (\text{XX-13})$$

Desarrollando $\varphi_n^{(2)}$, empleando el conjunto ortonormal de funciones del sistema no perturbado $\{\Psi_k^0\}$

$$\varphi_n^{(2)} = \sum_k b_{nk} \Psi_k^0 \quad (\text{XX-14})$$

aplicando H^0 a (XX-14), obtenemos

$$H^0 \varphi_n^{(2)} = \sum_k b_{nk} E_k^0 \Psi_k^0 \quad (\text{XX-15})$$

Los resultados para la corrección a primer orden de la perturbación fueron:

$$E_n^{(1)} = H_{nn}^{(1)} \quad (\text{XX-16})$$

y

$$\varphi_n^{(1)} = \sum_{k \neq n} a_{nk} \Psi_k^0 \quad (\text{XX-17})$$

con

$$a_{nk} = \frac{H_{kn}^{(1)}}{E_n^0 - E_k^0} \quad (\text{XX-18})$$

Sustituyendo (XX-14), (XX-15), (XX-16) y (XX-17) en (XX-13), obtenemos

$$\sum_k b_{nk} E_k^0 \Psi_k^0 + \sum_{k \neq n} a_{nk} H^{(1)} \Psi_k^0 + H^{(2)} \Psi_n^0 = \\ \sum_k b_{nk} E_n^0 \Psi_k^0 + \sum_{k \neq n} a_{nk} H_{nn}^{(1)} \Psi_k^0 + E_n^{(2)} \Psi_n^0$$

Multiplicando por Ψ_m^{0*} , integrando y reagrupando términos, tenemos

$$(E_n^{(2)} - E_n^0) \delta_{mn} + \sum_{k \neq n} a_{nk} (H_{mk}^{(1)} - H_{nn}^{(1)} \delta_{mk}) + H_{mn}^{(2)} = E_n^{(2)} \delta_{mn}$$

Dejando aplicar las δ_{mk} ,

$$b_{nm}(E_m^0 - E_n^0) + \sum_{k \neq n} a_{nk} H_{mk}^{(1)} - a_{nm} H_{nn}^{(1)} + H_{nn}^{(2)} = E_n^{(2)} \delta_{mn} \quad (\text{XX-19})$$

En (XX-19), para $m = n$, resulta

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} a_{nk} H_{nk}^{(1)} - a_{nn} H_{nn}^{(1)} + H_{nn}^{(2)}$$

donde podemos reemplazar de (XX-18) los valores de a_{nk} y el hecho de que $a_{nn} = 0$ para obtener

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{H_{kn}^{(1)} H_{nk}^{(1)}}{E_n^0 - E_k^0} + H_{nn}^{(2)}$$

que es precisamente la ecuación (20-57) del texto de Castellan.

Para el caso $m \neq n$, la ecuación (XX-19) conduce a

$$b_{nm}(E_m^0 - E_n^0) + \sum_{k \neq n} a_{nk} H_{mk}^{(1)} - a_{nm} H_{nn}^{(1)} + H_{mn}^{(2)} = 0$$

de donde, sustituyendo a_{nk} y a_{nm} de (XX-18), alcanzamos

$$b_{nm} = \frac{1}{E_n^0 - E_m^0} \left[\sum_{k \neq n} \frac{H_{mk}^{(1)} H_{kn}^{(1)}}{E_n^0 - E_k^0} - \frac{H_{mn}^{(1)} H_{nn}^{(1)}}{E_n^0 - E_m^0} + H_{mn}^{(2)} \right]$$

que es la ecuación (20-58) del texto.

Finalmente, empleando la condición de normalización para la función de onda corregida por la perturbación a primero y segundo orden;

$$\begin{aligned} \varphi_n &= \Psi_n^0 + \varphi_n^{(1)} + \varphi_n^{(2)} \\ &= \Psi_n^0 + \sum_k a_{nk} \Psi_k^0 + \sum_k b_{nk} \Psi_k^0 \end{aligned}$$

obtenemos,

$$1 = \int \varphi_n^* \varphi_n d\tau = \int [\Psi_n^{0*} + \sum_k (a_{nk} + b_{nk}) \Psi_k^{0*}] [\Psi_n^0 + \sum_m (a_{nm} + b_{nm}) \Psi_m^0] d\tau$$

Desarrollando los paréntesis y aprovechando la ortonormalidad del conjunto de funciones no perturbadas se llega a

$$0 = 2(a_{nn} + b_{nn}) + \sum_k (a_{nk} + b_{nk})^2$$

Ya que $a_{nn} = 0$, y separando la suma para $k = n$ y $k \neq n$, obtenemos

$$0 = 2b_{nn} + b_{nn}^2 + \sum_{k \neq n} (a_{nk}^2 + 2a_{nk} b_{nk} + b_{nk}^2)$$

Como los términos con $a_{nk} b_{nk}$ son de tercer orden en la perturbación y aquellos b_{nk}^2 lo son de cuarto orden, los despreciamos, y entonces

$$b_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_{k \neq n} a_{nk}^2$$

Sustituyendo nuevamente la expresión para a_{nk} de (XX-18), tenemos

$$b_{nn} = -\frac{1}{2} \sum_{k \neq n} \left(\frac{H_{kn}^{(1)}}{E_n^0 - E_k^0} \right)^2$$

que es la ecuación (20-59) del texto.

