

Para procesos de expansión-compresión reversibles :

$$dW_{\text{rev}} = PdV \quad \text{-----} \quad (3)$$

Sustituyendo (2) y (3) en (1) y reorganizando :

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

Por definición : $dU = nC_V dT$

y para un gas ideal : $PdV = \frac{nRT}{V} dV$

Luego : $dS = n \left[C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \right]$

Por último, integrando entre límites y dividiendo entre n moles del gas :

$$\Delta \underline{S} = C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \text{-----} \quad (1.27)$$

Por definición : $dH = dU + d(PV) = dU + PdV + VdP$ ----- (4)

De (1), (2) y (3) :

$$dU = TdS - PdV \quad \text{-----} \quad (5)$$

Sustituyendo (6) en (5) y reorganizando :

$$\begin{aligned} dH &= TdS - PdV + PdV + VdP , \\ TdS &= dH - VdP , \end{aligned}$$

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$$

Por definición : $dH = nC_p dT$,

y para un gas ideal :

$$V = \frac{nRT}{P} ,$$

Luego :
$$dS = n \left[C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \right] ,$$

Integrando entre límites y dividiendo entre los n moles del gas :

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad \text{----- (1.28)}$$

1.7.2. Función Trabajo y Energía Libre de Gibbs.

De la combinación de la primera ($dU = dQ - dW$) y segunda ($TdS \geq dQ$) leyes, se obtiene la ecuación fundamental de la termodinámica :

$$dU - TdS + \underbrace{P_{op} dV + dW_{adic.}}_{dW_T} \geq 0 \quad \text{----- (1.29)}$$

que expresa las condiciones generales de espontaneidad (" $>$ ") y equilibrio (" $=$ ").

Casos Particulares.-

a.) Sistema aislado :

$$\Rightarrow dU = dQ = dW = 0 ;$$

De (1.29) :

$$-TdS \geq 0 ,$$

en forma integrada :

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{----- (1.30)}$$

resultado conocido como "principio del incremento de entropía" en sistemas aislados.

b.) Procesos isotérmicos :

$$\Rightarrow TdS = d(TS) \quad \text{----- (1.31)}$$

Sustituyendo en la ecuación fundamental :

$$dU - d(TS) + dW \geq 0 ;$$

$$-dU + d(TS) \geq dW ,$$

$$-d(U - TS) \geq dW \quad \text{----- (1.32)}$$

Por conveniencia se define :

$$A = U - TS \quad \text{-----} \quad (1.33)$$

en donde A, la función trabajo, es una nueva propiedad de estado llamada así porque su disminución representa el trabajo de todos los tipos o formas hecho por el sistema :

$$\begin{aligned} -dA &\geq dW \quad , \\ -\Delta A &\geq W \quad \text{-----} \quad (1.34) \end{aligned}$$

c.) Procesos isotérmicos e isobáricos :

$$\begin{aligned} TdS &= d(TS) \quad , \\ P_{op}dV &= PdV = d(PV) \quad , \end{aligned}$$

sustituyendo estas implicaciones en la ecuación fundamental :

$$\begin{aligned} - [dU + d(PV) - d(TS)] &\geq dW_{adic.} \quad , \\ -d[U + PV - TS] &\geq dW_{adic.} \quad , \\ -d(H - TS) &\geq dW_{adic.} \end{aligned}$$

Por conveniencia, se define :

$$G = H - TS \quad \text{-----} \quad (1.35)$$

El decremento en la propiedad de estado llamada "energía libre de Gibbs (G)" representa todos los tipos de trabajo hechos por el sistema sobre los alrededores, menos los de expansión-compresión :

$$\begin{aligned} -dG &\geq dW_{adic.} \quad , \\ -\Delta G &\geq W_{adic.} \quad \text{-----} \quad (1.36) \quad . \end{aligned}$$

1.7.3. Ecuaciones Fundamentales de la Termodinámica.

Para procesos de expansión-compresión reversibles :

$$dW = PdV \quad , \quad dQ_{rev.} = TdS \quad ,$$

sustituyendo en la primera ley :

$$dU = TdS - PdV \quad \text{-----} \quad (1.37)$$

Nótese que esta primera ecuación fundamental expresa la conservación de la energía exclusivamente en términos de propiedades de estado, para procesos reversibles.

De la definición de entalpia (ec. 1.15) :

$$H = U + PV \quad ,$$

diferenciando :

$$dH = dU + PdV + VdP \quad ,$$

sustituyendo la ecuación fundamental y reorganizando :

$$dH = TdS - PdV + PdV + VdP \quad ,$$

$$dH = TdS + VdP \quad \text{-----} \quad (1.38)$$

es decir, las variables naturales de la entalpia son la entropía y la presión.

Diferenciando la función trabajo ($A = U - TS$) :

$$dA = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT$$

sustituyendo la ecuación fundamental y reorganizando :

$$dA = TdS - PdV - TdS - SdT \quad ,$$

$$dA = - SdT - PdV \quad \text{-----} \quad (1.39)$$

Por último, diferenciando la energía libre de Gibbs ($G = H - TS$) :

$$dG = dH - TdS - SdT \quad ,$$

Sustituyendo la ecuación fundamental para dH :

$$dG = TdS + VdP - TdS - SdT \quad ,$$

$$dG = VdP - SdT \quad \text{-----} \quad (1.40)$$

Esta última ecuación es fundamental en todo el desarrollo subsiguiente de equilibrio entre fases y equilibrio químico.

2. EQUILIBRIO DE FASES.

2.1. Ecuación de Clausius-Clapeyron.

Definición: Fase es la porción homogénea de un sistema, físicamente diferenciable y separable mecánicamente.

Definición: Sustancia pura es aquella que tiene una composición química homogénea e invariable. Puede existir en una o más fases, pero siempre con la misma composición.

De la ecuación fundamental (1.40) para un solo componente :

$$\frac{dG}{dn} = \mu = - \underline{S}dT + \underline{V}dP \quad \text{-----} \quad (2.1)$$

en donde μ es el potencial químico.

El criterio de equilibrio entre fases (cuando hay varias presentes) es que el potencial químico de todas las fases sea el mismo :

$$\mu_{\alpha} = \mu_{\beta} \quad , \quad (\alpha , \beta : \text{fases}).$$

Considérese el equilibrio entre las fases α y β sujetas a una presión P a la temperatura de equilibrio T :

$$\mu_{\alpha}(T,P) = \mu_{\beta}(T,P) \quad \text{-----} \quad (2.2)$$

Si la presión y la temperatura de equilibrio cambian infinitesimalmente , entonces habrá un alejamiento infinitesimal en el equilibrio entre las fases :

$$\mu_{\alpha}(T,P) + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}(T,P) + d\mu_{\beta}$$

por transitividad :

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \quad ,$$

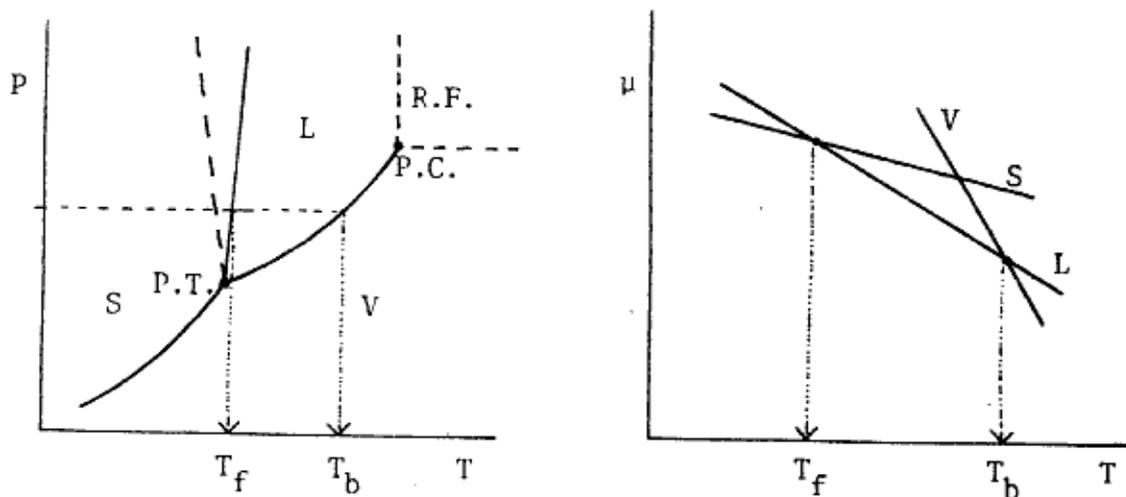
explícitamente :

$$- \underline{S}_{\alpha}dT + \underline{V}_{\alpha}dP = - \underline{S}_{\beta}dT + \underline{V}_{\beta}dP \quad ,$$

$$(\underline{S}_\beta - \underline{S}_\alpha) dT = (\underline{V}_\beta - \underline{V}_\alpha) dP \quad ,$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \text{--- (2.3)}$$

Tanto la ecuación fundamental del equilibrio (2.2) como la ecuación de Clapeyron (2.3), indican que las pendientes de las líneas de equilibrio (sucesión de puntos en equilibrio) entre fases en sustancias puras -- exhiben las tendencias mostradas a continuación en los diagramas de fases en coordenadas P-T y μ -T (éste último a presión constante) :



T_f : temperatura de fusión a la presión P
 T_b : temperatura de ebullición a la presión P

P.C. : punto crítico
 P.T. : punto triple
 S : fase sólida
 L : " líquida
 V : " gaseosa

FIGURA 2.1
 DIAGRAMAS DE FASES (SUBST. PURA)

El criterio de estabilidad es que la fase estable sea la de menor energía libre. Así, entre T_f y T_b es estable solamente la fase líquida; abajo de T_f lo es sólo la fase sólida y por arriba de T_b , la fase vapor (a presiones mayores que la del punto triple).

Para cada presión hay temperaturas de cruce que corresponden a puntos de equilibrio entre las fases. Estos cruces quedan representados en el diagrama de fases en coordenadas P-T como una sucesión de puntos en equilibrio.

Por inspección, se observa que abajo del punto triple las fases estables son sólido-vapor, y arriba de él lo son las fases S-L y L-V. Más allá del punto crítico, la fase estable es la región fluida.

Cualquier punto a lo largo de las líneas de equilibrio entre fases es univariante, mientras que los puntos dentro de las regiones sólida, líquida y gaseosa son bivariantes. Los puntos triple y crítico son invariantes.

La regla de las fases de Gibbs :

$$F = C - P + 2 \quad \text{—————} \quad (2.4)$$

permite predecir el número de variables independientes F en un sistema de C componentes que se presenta en P fases, en ausencia de reacción química. Así, para el punto triple de una sustancia pura :

$$C = 1 \quad , \quad P = 3 \quad , \quad F = 1 - 3 + 2 = 0 \quad ,$$

de modo que tal punto característico no se podrá variar de ninguna forma ni por ningún procedimiento experimental.

De la definición de energía libre de Gibbs, se tiene que en el equilibrio :

$$\Delta \underline{G} = 0 = \Delta \underline{H} - T \Delta \underline{S} \quad ,$$

$$\Delta \underline{S} = \frac{\Delta \underline{H}}{T}$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación de **Clapeyron** se llega a la ecuación de Clausius-Clapeyron, útil en el cálculo del calor ($\Delta \underline{H}$) asociado a los cambios de fase :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \underline{H}}{T \Delta \underline{V}} \quad \text{—————} \quad (2.5)$$

Así, para el proceso de evaporación :

$$\Delta H = \Delta H_v \quad , \quad \Delta V = V_g - V_f$$

en donde ΔH_v : calor molar de vaporización (cal/mol)

V_g : volumen específico molar del vapor

V_f : " " " del líquido.

puesto que $V_g \gg V_f$, $\Delta V \approx V_g$,

si el vapor se comporta idealmente :

$$V_g = \frac{RT}{P}$$

Sustituyendo estas consideraciones en la ecuación de Clausius-Clapeyron y reorganizando :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \left(\frac{RT}{P} \right)} \quad ,$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{R} \frac{dT}{T^2} \quad ,$$

integrando en forma indefinida :

$$\ln P = - \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad \text{-----} \quad (2.6)$$

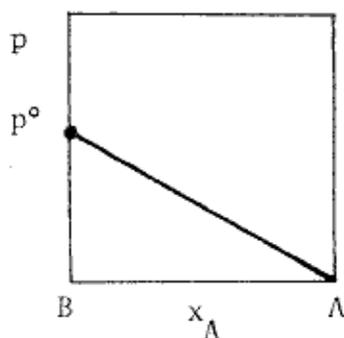
de modo que el calor de vaporización se obtiene de la pendiente de la línea de vaporización en coordenadas $\ln P$ vs. $1/T$.

2.2. Solución Ideal y Propiedades Coligativas.

Cuando una sustancia pura (solute) se disuelve en otra (solvente) formando una solución verdadera, se presentan simultáneamente varias diferencias en el comportamiento de la solución con respecto al del solvente puro.

2.2.1. Solute no volátil-solvente volátil

Si el soluto es no volátil (presión de vapor casi nula), se encuentra que la solución presenta una presión de vapor menor que la del solvente puro , siendo esta disminución proporcional a la fracción mol del soluto :



en donde p° : presión de vapor del solvente puro
 A : soluto no volátil
 B : solvente

FIGURA 2.2

$$p = x_B p^\circ \quad \text{-----} \quad (2.7)$$

Una solución que muestre el comportamiento lineal descrito se dice que es ideal y que sigue la ley de Raoult, expresada en la ecuación (2.7). A partir de esta ley se demuestra fácilmente que la disminución relativa de la presión de vapor está dada por :

$$\frac{p^\circ - p}{p^\circ} = \frac{p^\circ - x_B p^\circ}{p^\circ} = \frac{p^\circ (1 - x_B)}{p^\circ} = x_A$$

$$x_A = \frac{p^\circ - p}{p^\circ} \quad \text{-----} \quad (2.8)$$

El comportamiento de solución ideal presupone que las fuerzas de interacción molecular en la solución son las mismas que en los componentes puros, es decir, los componentes deben tener estructura y polaridad semejantes, por lo cual la entalpia de mezclado es nula, y las propiedades de la solución son un promedio ponderado de las de los componentes puros.

Junto con la disminución de la presión de vapor se presenta un aumento en el punto de ebullición, una disminución de la temperatura de fusión y el fenómeno de presión osmótica. A este conjunto se le conoce como propiedades "coligativas".

En la figura 2.3 se muestra en trazos discontinuos el desplazamiento del equilibrio asociado a las propiedades coligativas, con respecto a las líneas de equilibrio de fases de un solvente puro como el agua, en coordenadas μ -T y P-T :

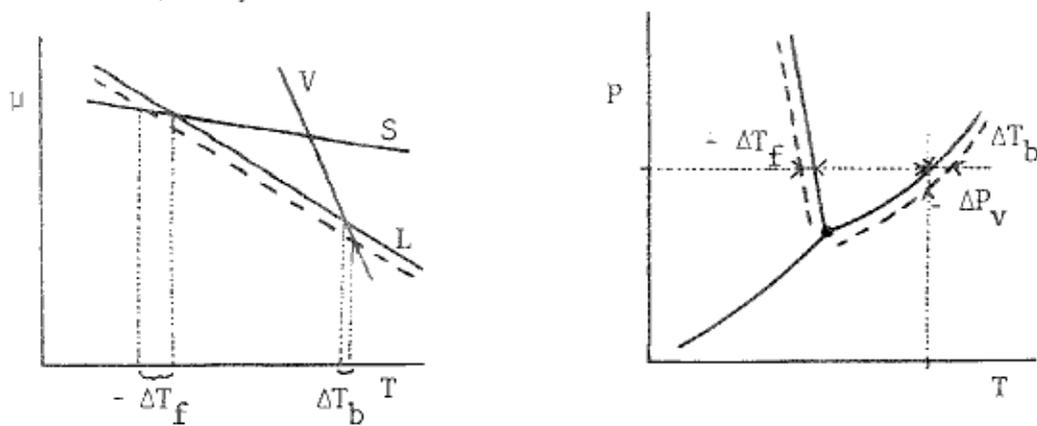


FIGURA 2.3

La magnitud de las propiedades coligativas es directamente proporcional a la concentración en soluciones lo suficientemente diluídas, y se hace igualdad con las "constantes" del solvente. Así, la constante ebullioscópica K_b se asocia al aumento del punto de ebullición θ_b con la ecuación (2.9), mientras que la constante crioscópica K_f lo hace con la disminución de la temperatura de fusión θ_f en la ecuación (2.10) :

$$\Delta T_b = \theta_b = K_b \cdot m \quad \text{-----} \quad (2.9)$$

$$| - \Delta T_f | = \theta_f = K_f \cdot m \quad \text{-----} \quad (2.10)$$

en donde m es la molalidad de la solución.

A partir del criterio de equilibrio entre el sólido puro (soluto) y el sólido en solución con una composición x (igualdad de potenciales químicos) y de la ecuación de Gibbs-Helmholtz ($[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = - \Delta H/T^2$), es posible determinar el calor de fusión del solvente puro midiendo las temperaturas de fusión para diferentes composiciones, a partir de la gráfica de $\ln x$ en función de $(1/T_f)$:

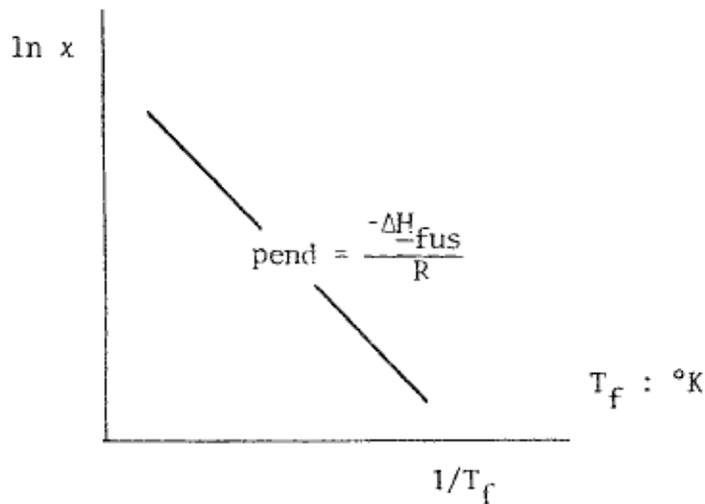


FIGURA 2.4

Por un desarrollo similar que implica la hipótesis de solución muy diluída, se llega a la expresión que relaciona a la constante crioscópica del solvente puro (K_f) con su temperatura normal de fusión (T_f), peso molecular (M) y calor de fusión (ΔH_{-fus}) :

$$K_f = \frac{M \cdot R \cdot T_f^2}{1000 \cdot \Delta H_{-fus}} \quad \text{-----} \quad (2.11)$$

en donde 1000 es el factor de conversión de gramos a kg., el calor de fusión se expresa en (cal/gmol) y $R = 1.9859$ cal/(gmol°K).

Las ecuaciones (2.9) y (2.11) permiten determinar fácilmente y con gran exactitud el peso molecular de un soluto desconocido mediante la simple medición del decremento de la temperatura de fusión para una solución preparada con un solvente de K_f conocida (se escoge el que tenga el mayor valor posible), teniendo cuidado de medir muy bien las masas de soluto y de solvente utilizadas :

$$M_{\text{solute}} = \frac{1000 \cdot K_f \cdot m_{\text{solute}}}{\theta_f \cdot m_{\text{solv}}} \quad \text{-----} \quad (2.12)$$

en donde las masas m deben expresarse en las mismas unidades.

Al aplicar un análisis similar al equilibrio entre la solución de composición x y el vapor del solvente puro, se llega a la determinación del calor de vaporización del solvente puro por medición de las temperaturas de ebullición para diferentes composiciones, al graficar $\ln x$ vs. $1/T_b$:

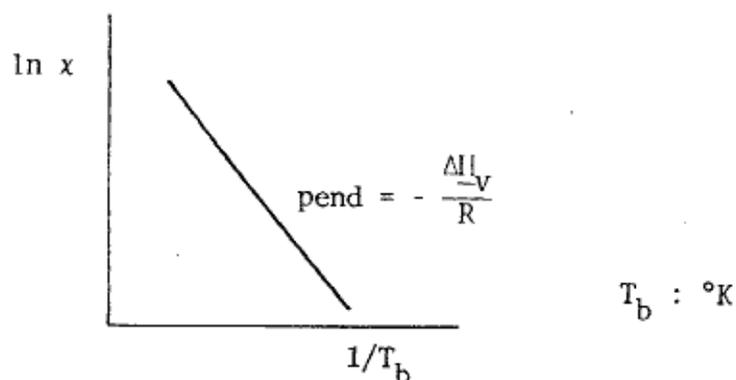


FIGURA 2.5

Asimismo, por un análisis que considera solución muy diluída, se obtiene la ecuación que relaciona a la constante ebulloscópica con la temperatura normal de ebullición, el peso molecular y el calor de vaporización del solvente puro :

$$K_b = \frac{M \cdot R \cdot T_b^2}{1000 \cdot \Delta H_V} \quad \text{—————} \quad (2.13)$$

Para todos los líquidos, $K_b < K_f$.

Por supuesto, también es posible determinar el peso molecular de un soluto desconocido disuelto en un solvente de propiedades conocidas (debe escogerse el de mayor valor de K_b), aunque produce mejores resultados el método crioscópico.

El fenómeno de presión osmótica (†) se manifiesta al poner en contacto a una solución binaria con un solvente puro a través de una membrana exclu-

(†) : De -osm : impulso ; -osis : génesis.

sivamente permeable al solvente; el efecto de esta acción es que las moléculas del solvente exhiben una tendencia a pasar hacia el seno de la solución hasta que se alcance la igualación del potencial químico del solvente puro con el de la solución.

La presión hidrostática generada por el fenómeno osmótico en el seno de la solución es, como el resto de las propiedades coligativas, directamente proporcional a la concentración de la solución e independiente de la naturaleza de la membrana semipermeable y del tipo de moléculas del soluto.

Por lo común esta presión se mide mediante columnas líquidas en el momento en que se establece el equilibrio.

El fenómeno se invierte al aplicar a la solución una presión superior a la osmótica; este procedimiento se utiliza con frecuencia para desalar agua de mar.

Si se supone que el solvente es incompresible y que la solución es ideal y diluida se llega, a través del criterio fundamental del equilibrio (igualación de potenciales químicos), a la ecuación de van't Hoff que relaciona la presión osmótica π con la concentración molar $[M]$ de la solución que se encuentra a la temperatura T :

$$\pi = [M]RT \quad \text{-----} \quad (2.14)$$

Puesto que el producto $R \cdot T$ es numéricamente grande (24.4 lt.atm./gmol a 298 K), la ecuación de van't Hoff sugiere la posibilidad de determinar el peso molecular M_2 de un soluto desconocido al disolver una pequeña cantidad (m_2) de él en un litro de solución, por medición directa de la presión osmótica :

$$M_2 = \frac{m_2 RT}{\pi(1)} \quad \text{-----} \quad (2.15)$$

Ejemplo : El naftaleno se funde a 80 °C. Si la presión de vapor del líquido es de 10 mm Hg a 85 °C y de 40 mm Hg a 119.3 °C; y la presión de vapor del sólido es de 1 mm Hg a 52.6 °C, calcular :

- a.) El calor de vaporización del líquido y el cambio de entropía a la temperatura normal de ebullición.
- b.) La presión de vapor en el punto de fusión.
- c.) Los calores de fusión y de sublimación, suponiendo que la temperatura de fusión es igual a la temperatura del punto triple.
- d.) ¿Cuál debe ser la temperatura para que la presión de vapor sea menor que 1×10^{-5} mm Hg ? .

Solución :

- a.) Calor de vaporización a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron :

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = - \frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) ,$$

$$\Delta H_V = \frac{R \ln(P_2/P_1)}{(1/T_1 - 1/T_2)} = 11.455 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}}$$

con : $P_1 = 10$ mm Hg , $P_2 = 40$ mm Hg , $T_1 = 358.65$ K ,
 $T_2 = 392.45$ K .

La temperatura normal de ebullición T_b se obtiene por extrapolación a partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron :

$$\ln P = - \frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C ,$$

la constante de integración C se determina con los datos conocidos :

$$C = \ln 40 + \frac{11,455}{1.9859} \left(\frac{1}{392.5} \right) ,$$

La temperatura normal de ebullición corresponde a $P = 760$ mm Hg:

$$\ln 760 = - \frac{11,455}{1.9859} \left(\frac{1}{T_b} \right) + C$$

de donde : $T_b = 490.5 \text{ K}$,

Luego, la entropía de vaporización es :

$$\Delta S_{-v} = \frac{\Delta H_v}{T_b} = 23.35 \text{ u.e.}$$

b.) La presión de vapor en el punto de fusión se obtiene como uno de los límites de la ecuación de Clausius-Clapeyron :

$$\ln P \Big|_1^2 = - \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \Big|_1^2 ,$$

$$\ln P = \ln 10 + \frac{11,455}{1.9859} \left(\frac{1}{358.65} - \frac{1}{353.15} \right) ,$$

de donde :

$$P_{\text{vap.}} \Big|_{\text{p.f.}} = 7.78 \text{ mm Hg.}$$

c.) A partir de la ecuación de Clausius-Clapeyron, el calor de sublimación corresponde a la presión de vapor del sólido con respecto a la presión de vapor en el punto de fusión :

$$\ln \frac{P}{P_0} = - \frac{\Delta H_{\text{subl.}}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right] ,$$

$$\text{con : } P = 1 \text{ mm Hg.} , \quad T = 325.75 \text{ K} ,$$

$$P_0 = 7.78 \text{ mm Hg} , \quad T_0 = 353.15 \text{ K}$$

$$\text{de donde : } \Delta H_{\text{subl.}} = 17.11 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}}$$

Puesto que en el punto triple : $\Delta H_{\text{subl.}} = \Delta H_{\text{f}} + \Delta H_{\text{v}}$,

$$\Delta H_{\text{f}} \Big|_{\text{P.T.}} = \Delta H_{\text{subl.}} - \Delta H_{\text{v}} = 5.65 \frac{\text{kcal}}{\text{gmol}}$$

d.) De la ec. de Clausius-Clapeyron con :

$$P = 1 \text{ mm Hg} , \quad T = 325.75 \text{ K} , \quad P_0 = 1 \times 10^{-5} \text{ mm Hg} ,$$

$$\Delta H_{\text{subl.}} = 17,110 \text{ cal/mol}$$

se obtiene al sustituir en :

$$\frac{1}{T_0} = \frac{1}{T} + \frac{R}{\Delta H_{\text{subl.}}} \ln \frac{P}{P_0} \quad ,$$

$$T_0 < 226.9 \text{ K} .$$

Ejemplo : Se agregan 20 g. de un soluto a 100 g. de agua a 25 °C. La presión de vapor del agua es 26.76 mm Hg y la de la solución es de 22.41 mm Hg.

- ¿ Peso molecular del soluto ?
- ¿ Cuántos gramos de soluto se requieren para disminuir a la mitad el valor de la presión de vapor del agua ?

Solución :

- La disminución relativa de la presión de vapor es la fracción mol del soluto :

$$\frac{n_2}{n_T} = x_2 = \frac{P_v^* - P_v}{P_v^*} = \frac{26.76 - 22.41}{26.76} = 0.162556$$

A su vez :

$$n_T = n_2 + \frac{100}{18}$$

Por lo tanto :

$$n_2 = x_2 n_T = x_2 \left(\frac{100}{18} + n_2 \right) \quad ,$$

$$n_2 (1 - x_2) = \frac{100}{18} x_2 \quad ,$$

$$n_2 = \frac{\frac{100}{18} x_2}{1 - x_2} = 0.33467 \quad ,$$

$$n_2 = m_2/M_2 \quad , \quad M_2 = \frac{20}{0.33467} = 59.7 \text{ g/gmol}$$

- La reducción a la mitad de la presión de vapor implica que:

$$x_2 = 0.5 \quad ,$$

$$0.5 = \frac{n_2}{\frac{100}{18} + n_2} ,$$

$$n_2 = \frac{50}{18} + 0.5 n_2 ,$$

$$n_2 (1 - 0.5) = \frac{50}{18} ,$$

$$n_2 = \frac{100}{18} = \frac{m_2}{59.7} , \quad m_2 = 331.67 \text{ g.}$$

Ejemplo : Al agregar 3 gramos de una sustancia a 100 gramos de CCl_4 ---
 ($K_b = 5.03$) se presenta un aumento en el punto de ebullición
 de 0.6°C . Calcular :

- La disminución del punto de fusión, si $K_f = 31.8$
- El peso molecular del soluto y la disminución relativa de la presión de vapor.
- La presión osmótica desarrollada a 25°C , si la densidad -- del tetracloruro es de 1.59 g/cm^3 .

Solución :

$$\text{a.)} \quad m = \frac{\theta_b}{K_b} = \frac{0.6}{5.03} = 0.11928 ,$$

$$\theta_f = K_f m = 31.8 \times 0.11928 = 3.79^\circ\text{C}$$

b.)

$$m = \frac{n_2}{\text{kg. solv.}} , \quad n_2 = 0.11928 \times 0.1 = 1.1928 \times 10^{-2}$$

$$n_2 = \frac{m_{\text{solute}}}{M_2} , \quad M_2 = \frac{3.0}{1.1928 \times 10^{-2}} = 251.5 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$$

$$n_{\text{solv.}} = \frac{100}{154} = 0.64935 ,$$

$$n_T = n_{\text{solute}} + n_{\text{solv.}} = 1.1928 \times 10^{-2} + 0.64935$$

$$n_T = 0.66128$$

$$x_2 = \frac{P_v^* - P}{P_v^*} = \frac{n_2}{n_T} = \frac{1.1928 \times 10^{-2}}{0.66128} = 0.01804$$

$$c.) \quad \pi = [M]RT \quad ,$$

Suponiendo que el soluto no altera el volumen del solvente, el volumen de solución es :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{100}{1.59} = 62.89 \text{ cm}^3 \quad ,$$

$$\text{Luego : } [M] = \frac{\text{g mol soluto}}{\text{lt. solución}} = \frac{1.1928 \times 10^{-2}}{0.06289} = 0.1897 \quad ,$$

$$\pi = 0.1897 \times 0.082057 \times 298.15 = 4.64 \text{ atm.}$$

2.2.2. Cuando ambos componentes de la solución binaria ideal son volátiles, se cumple para cada uno la ley de Raoult :

$$p_i = x_i p_i^{\circ} \quad \text{-----} \quad (2.16)$$

La presión total sobre la solución es :

$$P_T = p_A + p_B = x_A p_A^{\circ} + (1 - x_A) p_B^{\circ} \quad ,$$

$$P_T = p_B^{\circ} + x_A (p_A^{\circ} - p_B^{\circ}) \quad \text{-----} \quad (2.17)$$

Esta es la ecuación de una línea recta (isoterma) de pendiente $(p_A^{\circ} - p_B^{\circ})$ en coordenadas P_T vs. x_A :

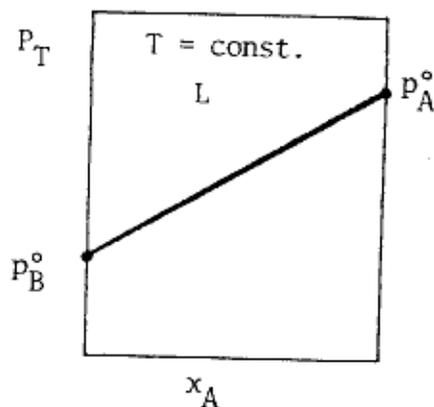


FIGURA 2.6

En todos los estados por arriba de la isoterma, la fase estable es el líquido.

Considerando que la fracción mol en la fase vapor "y" se puede expresar a través de la definición de presión parcial :

$$y_A = \frac{P_A}{P_T}$$

se encuentra que después de sustituir la ley de Raoult y la ecuación de la presión total en la expresión anterior, se llega a la ecuación que relaciona a la presión total con la fracción mol en el vapor :

$$P_T = \frac{P_A^\circ P_B^\circ}{P_A^\circ + y_A (P_B^\circ - P_A^\circ)} \quad \text{--- (2.18)}$$

que representa un comportamiento hiperbólico de la isoterma en coordenadas P_T vs. y_A :

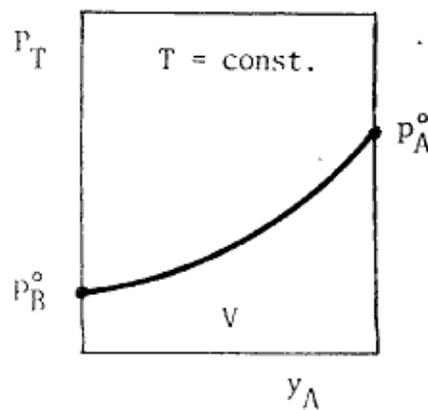


FIGURA 2.7

Por abajo de esta isoterma, la fase estable es el vapor.

Al reunir las figuras (2.6) y (2.7) en una sola gráfica representando la presión total en función de la fracción mol del soluto en todo el sistema (X_A), se tiene el diagrama de equilibrio L-V de la solución, en donde los estados comprendidos dentro del menisco corresponden a mezclas L-V :

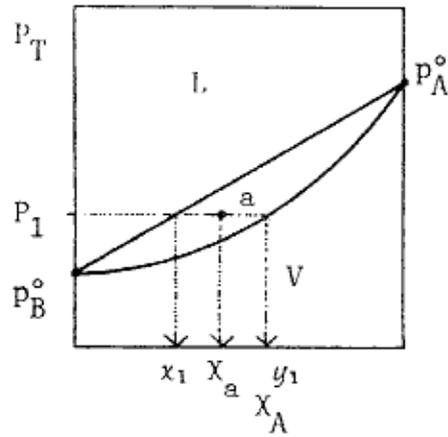


FIGURA 2.8

En este diagrama, un punto como "a" con una composición global X_a tiene una fracción mol x_1 en la fase líquida y una fracción mol y_1 en la fase vapor, a una presión P_1 sobre la mezcla.

Si en vez de exhibir el comportamiento de la solución binaria ideal de dos componentes volátiles en forma isotérmica se hace en forma isobárica, se presenta el comportamiento mostrado en la siguiente figura :

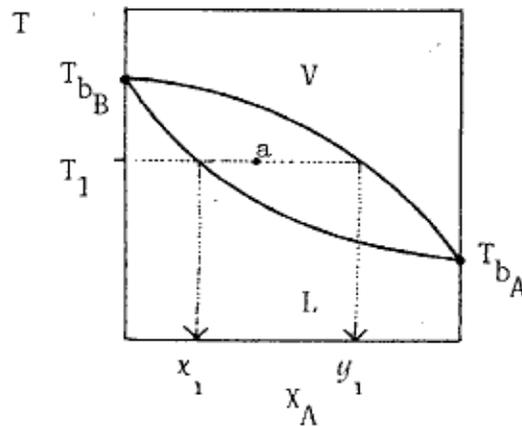


FIGURA 2.9

Como se observa ahora se tiene una región húmeda lenticular, en la que la temperatura de ebullición mayor corresponde al componente de menor presión de vapor.

Nuevamente, un punto como "a" muestra a la temperatura T_1 una composición x_1 en la fase líquida y y_1 en la fase vapor.

Las formas de los diagramas P-x y T-x permiten la posibilidad de enriquecimiento del componente más volátil en la fase vapor y del menos volátil en la fase líquida por cambio isotérmico de la presión o por cambio isobárico de la temperatura.

Ejemplo : Una mezcla de benceno y tolueno está compuesta de 1 mol del primero y uno del segundo. Si a 300 K se reduce la presión de vapor sobre la mezcla :

- ¿ A qué presión se formará el primer vapor ?
- ¿ Qué composición tiene la primera fracción de vapor formada ?
- ¿ Qué composición tendrá la última gota de líquido ?

Solución :

A 300 K la presión de vapor del benceno (p_1°) es 103.01 mm Hg y la del tolueno (p_2°) es 32.06 mm Hg.

a.)

$$x_1 = \frac{n_1}{n_T} = 0.5 \quad ,$$

$$P_T = p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ) x_1 = 67.53 \text{ mm Hg} \quad ,$$

b.)

$$y_1 = \frac{x_1 p_1^\circ}{p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ) x_1} = 0.762$$

c.)

$$y_1 = \frac{n_1}{n_T} = 0.5 \quad ,$$

$$x_1 = \frac{y_1 p_2^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ) y_1} = 0.2373$$

2.2.3. Por último, si ambos componentes de la solución binaria ideal son poco volátiles, se origina un diagrama de equilibrio sólido-líquido con un punto de fusión mínimo (eutéctico) :

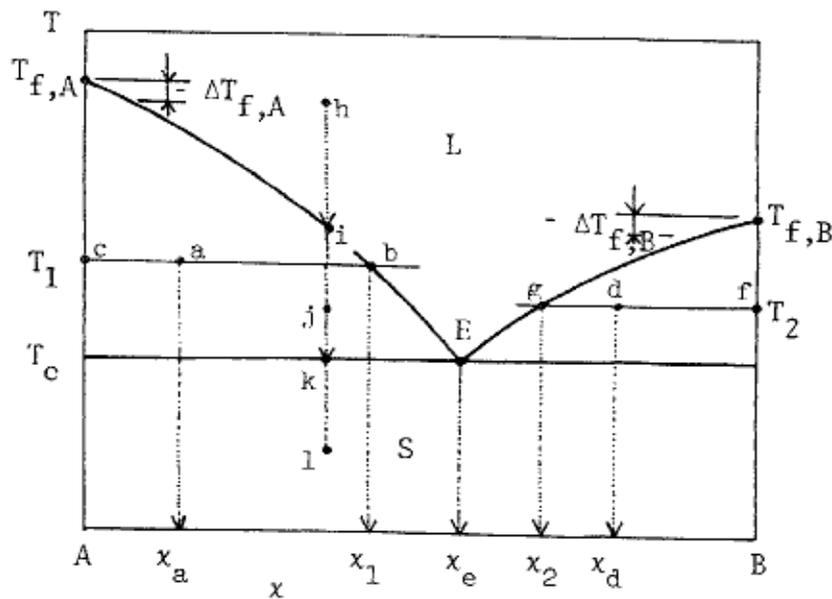


FIGURA 2.10
DIAGRAMA EUTECTICO SIMPLE

En este diagrama isobárico se distinguen tres fases : sólida, líquida y A ó B sólido puro en equilibrio con solución líquida (A + B).

La línea $T_{f,A}$ -E es la curva de líquidos para la solución de B en A, - mientras que el trazo E- $T_{f,B}$ corresponde a la solución de A en B. Ambas curvas coinciden en el punto eutéctico E o de más bajo (fácil) punto de fusión de la solución A + B.

Por arriba de las curvas de líquidos, la fase estable es la líquida, mientras que por abajo de la línea horizontal o línea de sólidos que pasa por E (línea eutéctica), la fase estable es la sólida. Las regiones con forma de punta de lanza comprendidas entre la línea eutéctica y las curvas de - líquidos son zonas de equilibrio entre los solventes sólidos puros y las soluciones. Así, un punto como "a" corresponde al equilibrio de una solución de composición global x_a en el cual coexisten en equilibrio a la -

temperatura T_1 los cristales de A puro y la solución líquida de composición x_1 .

La relación entre la masa de la solución con respecto a la del solvente sólido puro está dada por la regla de la palanca :

$$\frac{ac}{ab} = \frac{\text{moles de soln.}}{\text{moles de A puro}}$$

Algo similar sucede en el punto "d", correspondiente al equilibrio de una solución de composición global x_d , en el cual coexisten cristales de B sólido puro con solución líquida (A + B) de composición x_2 , a una temperatura T_2 .

Por tratarse de un diagrama isobárico, el número de grados de libertad está dado por :

$$F' = C - P + 1$$

Así, el punto eutéctico es invariante ($F'_E = 0$).

Naturalmente, la disminución de la temperatura de fusión de la solución con respecto a la del solvente puro, es proporcional a la concentración molal.

La forma de construir un diagrama eutéctico simple es mediante la determinación de las curvas de enfriamiento de soluciones de composición conocida de (A + B). Una vez pesados los sólidos se mezclan, se funden y se calienta la mezcla hasta una temperatura determinada, como en el punto "h". Se retira el calentamiento y se comienza a registrar la temperatura en función del tiempo. Al enfriarse la mezcla, eventualmente se alcanza una temperatura en la cual se observa la formación de los primeros cristales (punto i); a partir de ese momento la solución disminuye su temperatura con formación cada vez más abundante de cristales (puntos "j") hasta alcanzar la detención eutéctica (punto "k"), después de la cual la solución se solidifica completamente y disminuye su temperatura más lentamente hasta equilibrarse con la temperatura ambiente.

De modo que las curvas de líquidos representan los puntos de formación de primeros cristales y la línea de sólidos se forma con los puntos de detención eutéctica.

La curva correspondiente al proceso de enfriamiento descrito se muestra - en coordenadas $t(^{\circ}\text{C})$ vs. $\theta(\text{min.})$ a continuación :

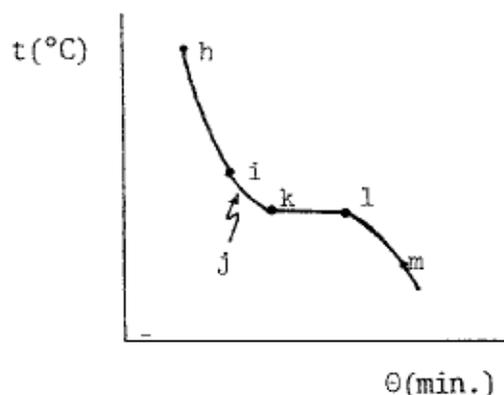


FIGURA 2.11
CURVA DE ENFRIAMIENTO

Como se observa, la línea k-l es la meseta eutéctica o línea de detención eutéctica, y corresponde a la transferencia de calor latente; mientras que las trayectorias "hk" y "lm" corresponden a calor sensible.

Para las regiones muy diluídas de A en B o de B en A, se pueden tomar las porciones de las curvas de líquidos correspondientes para calcular los calores de fusión de los componentes puros, mediante la expresión resultante de la condición de equilibrio entre el componente sólido puro y el componente en solución con una composición x :

$$\ln x = - \frac{\Delta H_{\text{fus}}}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad \text{-----} \quad (2.19)$$

en donde ΔH_{fus} es el calor de fusión del sólido puro, x es su fracción - mol en la solución, R es la constante general de los gases, T se expresa en grados absolutos y C es la constante de integración.

DESARROLLO TEMÁTICO (SEGUNDO PARCIAL).

3. EQUILIBRIO QUÍMICO EN SISTEMAS REACCIONANTES.

3.1. Energía Libre y Entropía en Mezclas de Gases Ideales.

El potencial químico de cualquier componente i de una mezcla de gases --- ideales consiste de una contribución característica del componente (potencial químico estándar) más un término de solución :

$$\mu_i(\text{mezcla}) = \mu_i^{\circ}(\text{puro}) + RT \ln y_i \quad \text{--- (3.1)}$$

Puesto que $y_i < 1$, el segundo término del miembro derecho de esta ecuación es negativo, de donde :

$$\mu_i(\text{mezcla}) < \mu_i^{\circ}(\text{puro})$$

y el proceso de mezclado de gases es espontáneo, pues implica una disminución de energía libre.

Considérese el siguiente proceso :

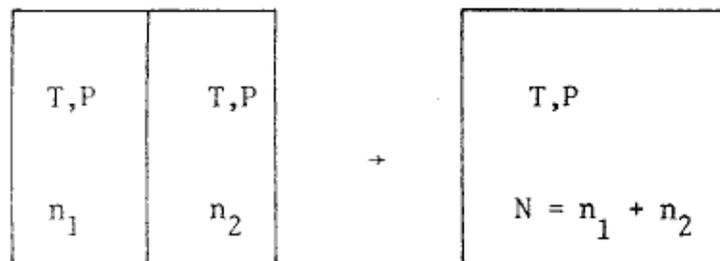


FIGURA 3.1

Antes del mezclado :

$$G_{\text{inic}} = G_1 + G_2 = n_1\mu_1(\text{puro}) + n_2\mu_2(\text{puro})$$

al mezclar :

$$G_{\text{fin}} = n_1\mu_1 + n_2\mu_2$$

El cambio en la propiedad de estado en el proceso descrito es :

$$\Delta G_{mezcla} = n_1 (\mu_1 - \mu_{1(puro)}) + n_2 (\mu_2 - \mu_{2(puro)})$$

pero :

$$\mu_i - \mu_i^o(puro) = RT \ln y_i$$

por lo tanto :

$$\Delta G_{mezcla} = RT (n_1 \ln y_1 + n_2 \ln y_2)$$

o bien, generalizando para i componentes :

$$\frac{\Delta G_{mezcla}}{NRT} = \sum_i y_i \ln y_i \quad \text{-----} \quad (3.2)$$

en donde $N = \sum_i n_i$, $y_i = \frac{n_i}{N}$

Al derivar esta última ecuación con respecto a la fracción y_i e igualar a cero, se obtiene un mínimo en $y = \frac{1}{2}$ para una mezcla binaria; en $y = 1/3$ para una ternaria y así sucesivamente.

Puesto que :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} = -S \quad ,$$

entonces :

$$\begin{aligned} \Delta S_{mezcla} &= S_{fin} - S_{inic} \\ &= \left(\frac{\partial G_{inic}}{\partial T} \right)_{P, n_i} - \left(\frac{\partial G_{fin}}{\partial T} \right)_{P, n_i} \\ &= - \left(\frac{\partial (\Delta G_{mezcla})}{\partial T} \right)_{P, n_i} \end{aligned}$$

pero :

$$\begin{aligned} \left[\frac{\partial}{\partial T} (\Delta G_{\text{mezcla}}) \right]_{P, n_i} &= \frac{\partial}{\partial T} \left[NRT \sum_i y_i \ln y_i \right] \\ &= NR \sum_i y_i \ln y_i \end{aligned}$$

por lo tanto :

$$\frac{\Delta S_{\text{mezcla}}}{NR} = - \sum_i y_i \ln y_i \quad \text{-----} \quad (3.3)$$

de modo que en el equilibrio la entropía de mezclado exhibe máximos en los mismos lugares en que la energía libre de mezclado muestra mínimos:

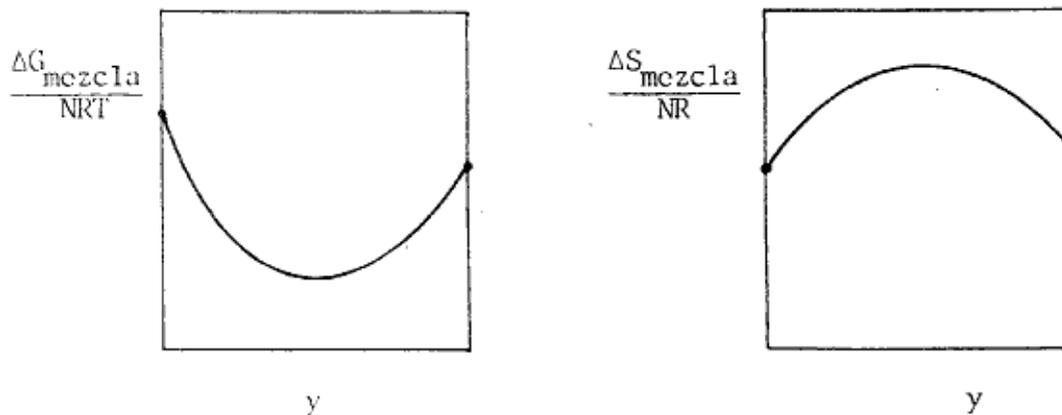
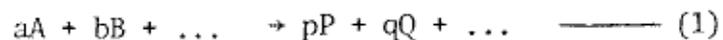


FIGURA 3.2

3.2. Equilibrio Químico en Mezclas Reaccionantes de Gases Ideales.

Considérese el sistema cerrado reaccionante isotérmico e isobárico de gases ideales siguiente :



Esta reacción avanza espontáneamente hacia la derecha si es que hay un decremento de energía libre en esa dirección, hasta llegar a un valor mínimo, en el que se alcance el equilibrio.

En caso contrario, la reacción avanza hacia la izquierda espontáneamente.

Puesto que la temperatura y la presión permanecen constantes, el cambio en la energía libre sólo se debe al de la composición del sistema reactivo :

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \mu_P dn_P + \mu_Q dn_Q \quad \text{---(2)}$$

Cuando a moles de A y b moles de B se consumen para producir p moles de P y q moles de Q, se dice que ha transcurrido una unidad de reacción. Si en general se avanza ξ unidades : (+)

$$n_A = n_{A0} - a\xi$$

$$n_B = n_{B0} - b\xi$$

$$n_P = n_{P0} + p\xi$$

$$n_Q = n_{Q0} + q\xi$$

de modo que el cambio en el número de moles de reactivos y productos se puede expresar en función del avance de reacción $d\xi$:

$$dn_A = -ad\xi \quad , \text{ etc. } \quad ; \quad dn_P = pd\xi \quad , \text{ etc.}$$

de donde se deduce la definición del avance de reacción :

$$d\xi \equiv \pm \frac{dn_i}{\nu_i} \quad \text{---(3)}$$

en donde ν_i es el i -ésimo coeficiente estequiométrico y los signos $+$ y $-$ se aplican a productos y reactivos, respectivamente.

Sustituyendo (3) en (2) :

$$dG = \mu_A(-ad\xi) + \mu_B(-bd\xi) + \mu_P(pd\xi) + \mu_Q(qd\xi) \quad ,$$

derivando con respecto a ξ :

(+) Véase Apendice I.

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P} = p\mu_P + q\mu_Q - a\mu_A - b\mu_B \equiv \Delta G_R \quad \text{-----} \quad (4)$$

en donde ΔG_R , la energía libre de reacción, adquiere el valor nulo en el equilibrio, por lo cual se cumple que :

$$\sum_j \nu_j \cdot \mu_j = \sum_k \nu_k \cdot \mu_k \quad \text{-----} \quad (5)$$

para todos los j reactivos y k productos involucrados en ese equilibrio.

Puesto que el potencial químico de un gas ideal i depende solamente de la temperatura y de la composición en una mezcla reaccionante :

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i \quad \text{-----} \quad (6)$$

Al sustituir (6) en (4) se obtiene :

$$\Delta G_R = [p\mu_P^\circ + q\mu_Q^\circ - a\mu_A^\circ - b\mu_B^\circ] + RT [p \ln p_P + q \ln p_Q - a \ln p_A - b \ln p_B]$$

o en forma condensada :

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln \frac{p_P^p \cdot p_Q^q \cdot \dots}{p_A^a \cdot p_B^b \cdot \dots}$$

$$\Delta G_R = \Delta G_R^\circ + RT \ln Q_p \quad ,$$

Puesto que en el equilibrio, cuando la reacción parece haberse detenido, $\Delta G_R = 0$, el cociente de presiones parciales Q_p se vuelve una constante K_p que es función exclusiva de la temperatura :

$$\Delta G_R^\circ = - RT \ln K_p \quad ,$$

o en forma explícita para la constante :

$$K_p = \text{EXP} \left(- \frac{\Delta G_R^\circ}{RT} \right) \quad \text{-----} \quad (7)$$

3.2.1 Relación de las Constantes de Equilibrio

De acuerdo con Dalton:

$$p_i = y_i P$$

de modo que :

$$K_p = \frac{(y_p^P)^p (y_q^P)^q \dots}{(y_A^P)^a (y_B^P)^b \dots} = \frac{y_p^p y_q^q \dots}{y_A^a y_B^b \dots} P^{(p+q-a-b)}$$

$$K_p = K_y \cdot P^{\Delta v} \quad \text{----- (8)}$$

en donde K_y es la constante de equilibrio de fracciones mol y Δv es la suma de los coeficientes estequiométricos de los productos gaseosos menos la correspondiente a reactivos en ese mismo estado de agregación.

Linearizando la ecuación (8) se tiene :

$$\ln K_p = \ln K_y + \Delta v \ln P \quad ,$$

rearrreglando :

$$\ln K_y = \ln K_p - \Delta v \ln P \quad \text{----- (3.4)}$$

Esta expresión muestra que la constante K_y no sólo es función de la temperatura, sino también de la presión del sistema reaccionante cuando $P \neq 1$ y $\Delta v \neq 0$:

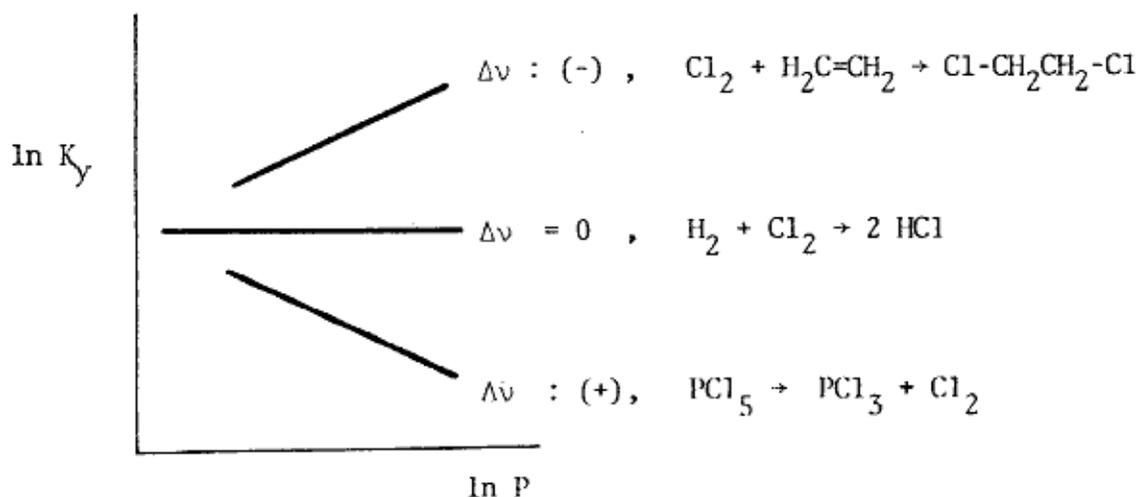


FIGURA 3.3

Por último, puesto que:

$$p_i = n_i \frac{RT}{V} \quad , \quad C_i = \frac{n_i}{V} \quad ,$$

entonces:

$$p_i = C_i (RT)$$

de donde al sustituir en K_p se obtiene :

$$K_p = \frac{C_P^p C_Q^q \dots}{C_A^a C_B^b \dots} (RT)^{\Delta v} = K_c (RT)^{\Delta v} \quad .$$

$$K_c = K_p (RT)^{-\Delta v} = K(T) \quad \text{-----} \quad (3.5)$$

3.2.2 Principio de Le Chatelier

Henri Louis Le Chatelier estableció en 1888 que "si se impone a un sistema en equilibrio un cambio de condiciones, el sistema efectúa un reajuste para anular o contrarrestar el efecto del cambio hasta alcanzar nuevamente la condición de equilibrio".

Si bien la constante de equilibrio se expresa en términos de concentraciones, de presiones parciales o de composiciones, su única variable es la temperatura. Es decir, una constante de equilibrio sólo lo es cuando la temperatura se mantiene invariable.

Al analizar cualitativamente las perturbaciones de sistemas en equilibrio, conviene tener presentes las siguientes reglas:

- a) Variación de cantidad: "el aumento de concentración de una sustancia en una mezcla en equilibrio hace que la reacción ocurra en la dirección en que se consume parte del material añadido".
- b) Variación de volumen: "un aumento de volumen favorece el sentido de la reacción que produce más moles de gas".
- c) Variación de temperatura: "un aumento de temperatura hace que la reacción ocurra en la dirección que causa absorción de calor; una disminución de temperatura hace que la reacción ocurra en la dirección que causa emisión de calor".

Por ejemplo, un aumento de temperatura favorece los procesos endotérmicos en un sistema reaccionante en equilibrio debido a que este proceso absorbe calor de su entorno y tiende a hacer disminuir la temperatura.

En una reacción en fase gaseosa que implique un cambio en el número de moléculas reaccionantes, un aumento en la presión favorece el sentido de la reacción que dé lugar a la formación del menor número de moléculas, puesto que este cambio tiende a hacer disminuir la presión. Si la presión se aumenta por la adición de un gas que no participe en la reacción, el equilibrio no se desplaza.

Otro de los cambios que no causa un desplazamiento del equilibrio es la adición o eliminación de un catalizador. Un catalizador cambia la velocidad de obtención del equilibrio, pero debe afectar igualmente a las velocidades de las reacciones directa e inversa, para que la composición de la mezcla de equilibrio no varíe por su presencia.

Las reacciones iónicas tienden a completarse cuando tiene lugar algún fenómeno que elimina o separa iones de la disolución; es decir, las reacciones iónicas se desplazan en la dirección en la que disminuyen las concentraciones iónicas.

Ejemplo: Considérese la reacción de disociación siguiente:



Exprésese el grado de disociación en el equilibrio (α_e) en función de la constante de equilibrio K_p .

Solución :

El grado de disociación α es la fracción de los moles de N_2O_4 inicialmente presentes, que se disocian en NO_2 .

El primer paso en la solución de cualquier problema de este tipo - es el establecimiento del balance de masa, para lo cual se considera como base de cálculo "n" moles iniciales del reactivo.

Así, en el equilibrio :

$$\text{moles de } N_2O_4 : n (1 - \alpha_e)$$

$$\text{moles de } NO_2 : \frac{2n \cdot \alpha_e}{1}$$

$$\text{moles totales : } n_T = n - n\alpha_e + 2n\alpha_e = n (1 + \alpha_e)$$

Las fracciones molares correspondientes son :

$$y_{N_2O_4} = \frac{1 - \alpha_e}{1 + \alpha_e} , \quad y_{NO_2} = \frac{2\alpha_e}{1 + \alpha_e} ,$$

y las presiones parciales respectivas son :

$$P_{N_2O_4} = \left(\frac{1 - \alpha_e}{1 + \alpha_e} \right) P \quad ; \quad P_{NO_2} = \left(\frac{2\alpha_e}{1 + \alpha_e} \right) P .$$

Puesto que la constante de equilibrio expresa que :

$$K_p = \frac{P_{NO_2}^2}{P_{N_2O_4}}$$

al sustituir las presiones parciales en función del grado de disociación se tiene que :

$$K_p = \frac{\left(\frac{2\alpha_e}{1 + \alpha_e} \right)^2 P^2}{\left(\frac{1 - \alpha_e}{1 + \alpha_e} \right) P} = \frac{4\alpha_e^2 P}{(1 + \alpha_e)(1 - \alpha_e)} = \frac{4\alpha_e^2 P}{1 - \alpha_e^2}$$

$$\text{De donde : } 4P\alpha_e^2 + K_p\alpha_e^2 = K_p ,$$

$$\alpha_c^2 (4P + K_p) = K_p \quad ,$$

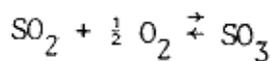
$$\alpha_e = \sqrt{\frac{K_p}{4P + K_p}}$$

Nótese que cuando $P \rightarrow 0$, $\alpha_e \rightarrow 1$

mientras que cuando $P \rightarrow \infty$, $\alpha_e \rightarrow 0$,

lo cual era de esperarse considerando solamente el principio de Le-Chatelier, ya que al avanzar la reacción a la derecha se incrementa el número de moles y en consecuencia la presión, por lo cual hay que inducir un cambio en sentido contrario en esa variable (disminución de la presión) para fomentar el desplazamiento hacia la derecha.

Ejemplo :Determinar el efecto de un gas inerte (p. ej., N_2) en el siguiente equilibrio gaseoso isotérmico :



Solución :

Se debe expresar la relación (moles de producto/moles de reactivos) en función de la constante de equilibrio y del número total de moles ; así, de la ec. (8) :

$$K_y = K_p P^{-\Delta v} \quad ,$$

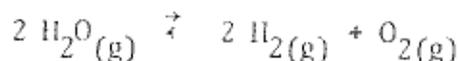
$$K_y = \frac{y_{SO_3}}{y_{SO_2} \cdot y_{O_2}^{1/2}} = \frac{\frac{n_{SO_3}}{n_T}}{\frac{n_{SO_2} \cdot n_{O_2}^{1/2}}{n_T^{1.5}}} \quad ,$$

$$\frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2} \cdot n_{O_2}^{1/2}} = K_p \left(\frac{P}{n_T} \right)^{1/2}$$

Ahora se distinguen dos posibilidades :

- a.) Si el gas inerte se añade a volumen constante, el número total de moles n_T y la presión P aumentan en la misma proporción y el rendimiento de SO_3 no se altera.
- b.) Si el gas inerte se añade a presión constante, n_T aumenta y la relación $(P/n_T)^{1/2}$ disminuye, por lo cual se obtiene menor rendimiento de SO_3 .

Ejemplo : A 2155 °C y una atmósfera de presión, el $H_2O(g)$ se descompone en sus elementos en 1.18 %, según la ecuación :



¿ Cuánto vale K_p para este equilibrio ?

Solución :

Del balance de masa para n moles iniciales de $H_2O(g)$ y una fracción α en el equilibrio, se tiene que :

$$n_T = n (1 - \alpha) + n\alpha + \frac{n\alpha}{2} = n\alpha - n\alpha + n\alpha + \frac{n\alpha}{2} \quad ,$$

$$n_T = n (1 + \frac{\alpha}{2}) = n (\frac{2 + \alpha}{2}) = \frac{n}{2} (\alpha + 2) \quad ,$$

de donde las fracciones mol correspondientes son :

$$y_{H_2O} = \frac{n (1 - \alpha)}{\frac{n}{2} (\alpha + 2)} = \frac{2 (1 - \alpha)}{\alpha + 2} \quad ,$$

$$y_{H_2} = \frac{n\alpha}{\frac{n}{2} (\alpha + 2)} = \frac{2\alpha}{\alpha + 2} \quad ,$$

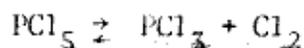
$$y_{O_2} = \frac{n\alpha / 2}{\frac{n}{2} (\alpha + 2)} = \frac{\alpha}{\alpha + 2}$$

Por último, sustituyendo estos resultados en la expresión para K_p , con $\alpha = 0.0118$, se llega al resultado siguiente :

$$K_p = \frac{P_{O_2} \cdot P_{H_2}^2}{P_{H_2O}^2} = \frac{[(\frac{\alpha}{\alpha+2}) P] [(\frac{2\alpha}{\alpha+2})^2 P^2]}{[\frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha}]^2 P^2} ,$$

$$K_p = \frac{\alpha^3 P}{(\alpha+2)(1-\alpha)^2} = \underline{\underline{8.38 \times 10^{-7}}}$$

Ejemplo : A 255 °C y una atmósfera el pentacloruro de fósforo se disocia 80 % según :



¿ α a 15 atmósferas ?

Solución :

La expresión de la constante de equilibrio es :

$$K_p = \frac{P_{PCl_3} \cdot P_{Cl_2}}{P_{PCl_5}} \quad \text{----- (a)}$$

El balance de masa para n moles iniciales de PCl_5 y un grado de disociación α en el equilibrio permite expresar las fracciones mol - en función de α :

$$n_T = n (1 - \alpha) + n\alpha + n\alpha \quad ,$$

$$n_T = n - n\alpha + 2 n\alpha = n (1 + \alpha) \quad ,$$

$$y_{PCl_3} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad , \quad y_{Cl_2} = \frac{\alpha}{1 + \alpha} \quad , \quad y_{PCl_5} = \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad ,$$

Luego, a una atmósfera con $\alpha = 0.8$:

$$K_p = \frac{\left(\frac{\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = 1.78 \quad ,$$

Para conocer el grado de disociación α a 15 atm., se requiere la ecuación (8) :

$$K_y = K_p \cdot P^{-\Delta v} \quad \text{-----} \quad (b)$$

puesto que K_p no depende de la presión :

$$K_y = 1.78 \times (15)^{1-2} = 0.1186 \quad ,$$

A su vez :

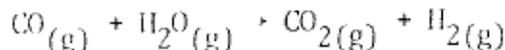
$$K_y = \frac{y_{PCl_3} \cdot y_{Cl_2}}{y_{PCl_5}} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2}$$

de donde :

$$\alpha^2 = 0.1186 (1 - \alpha^2) \quad ,$$

$$\alpha = 0.3256$$

Ejemplo : Cuando la reacción del gas de síntesis con vapor de agua se efectúa a una atmósfera y 1530 °F, la constante de equilibrio $K_p = 1$:



- Calcular la fracción de vapor de agua consumida, si los reactantes están en relación de 2 moles de agua/ 1 mol CO.
- Relación inversa que en (a.)
- ¿ Se altera la conversión en el equilibrio al añadir nitrógeno a la mezcla ?

Solución :

$$\text{Puesto que } \Delta v = 0 \quad , \quad K_p = K_y = K \quad ,$$

$$K = \frac{y_{H_2} \cdot y_{CO_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} \quad \text{----- (a)}$$

Del balance de masa en el equilibrio se obtienen las expresiones para las fracciones mol en función de las unidades de reacción ξ :

$$n_T = (1 - \xi) + (2 - \xi) + \xi + \xi = 3 \quad ,$$

$$y_{CO} = \frac{1 - \xi}{3} \quad , \quad y_{H_2O} = \frac{2 - \xi}{3} \quad , \quad y_{CO_2} = y_{H_2} = \frac{\xi}{3} \quad ,$$

Sustituyendo estos resultados en (a), se conoce el valor de ξ :

$$K = \frac{\xi^2/9}{\frac{(1 - \xi)(2 - \xi)}{9}} = 1 \quad , \quad \xi = 0.667 \quad ,$$

y la fracción de agua reaccionada es :

$$\frac{0.667}{2} = 0.333 \quad ,$$

b.) Puesto que en el balance de masa el orden de los términos no altera la suma, ni tampoco la expresión para K, nuevamente :

$$\xi = 0.667 \quad ,$$

aunque ahora la fracción de agua que reacciona es :

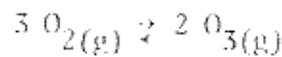
$$0.667/1 = 0.667$$

c.) Puesto que $K \neq f(n_T)$, el equilibrio no se altera al añadir el gas inerte.

Ejemplo : Demuéstrese que en el equilibrio oxígeno-ozono, cuando se tienen inicialmente 3 moles de oxígeno, nada de ozono y $\xi \ll 1$,

$$= \frac{3}{2} \sqrt{K_p \cdot P}$$

Solución :



De la ecuación (3) :

$$d\xi = \pm \frac{dn_i}{\nu_i} ,$$

Integrando entre límites :

$$n_{\text{O}_2} - 3 = - 3\xi \quad , \quad n_{\text{O}_3} = 2\xi \quad ,$$

$$n_T = n_{\text{O}_2} + n_{\text{O}_3} = 3 - 3\xi + 2\xi = 3 - \xi$$

Luego :

$$y_{\text{O}_2} = \frac{3(1-\xi)}{3-\xi} \quad , \quad y_{\text{O}_3} = \frac{2\xi}{3-\xi} \quad ,$$

Sustituyendo en la expresión para K_p :

$$K_p = \frac{p_{\text{O}_3}^2}{p_{\text{O}_2}^3} = \frac{[2\xi / (3-\xi)]^2 \cdot p^2}{\left[\frac{3(1-\xi)}{3-\xi} \right]^3 \cdot p^3} \quad ,$$

$$K_p = \frac{4 \xi^2 (3-\xi)}{27 (1-\xi)^3 p} \quad ,$$

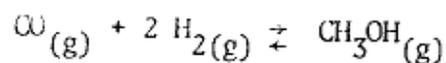
Pero :

$$1 - \xi \cong 1 \quad , \quad 3 - \xi \cong 3$$

$$K_p = \frac{4 \xi^2}{9p} \quad ,$$

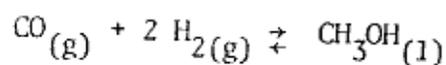
$$\xi^2 = \frac{9}{4} K_p \cdot p \quad , \quad \xi = \frac{3}{2} \sqrt{K_p \cdot p}$$

Ejemplo : Calcúlese la constante de equilibrio a 298 K para la siguiente reacción :



Datos :

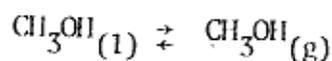
$$\Delta G^\circ = -29.1 \frac{\text{kJ}}{\text{gmol}} \quad \text{para la reacción :}$$



Presión de vapor del metanol a 298 K = 16,200 Pa

Solución :

Para el equilibrio :



La constante de equilibrio es :

$$K_p = P_v \text{ (atm.)}$$

Puesto que :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad ,$$

entonces :

$$\Delta G^\circ = -8.314 \times 298 \ln \left(\frac{16,200}{101,325} \right) \quad ,$$

$$\Delta G^\circ = 4540 \text{ J/gmol}$$

Luego, de la ley de Hess :

Reacción	ΔG° (J/gmol)
$\text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(l)}$	- 29,100
$\text{CH}_3\text{OH}_{(l)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	4,540
$\text{CO}_{(g)} + 2 \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_{(g)}$	- 24,560

Por último, de la ec. (7):

$$K_p = \text{EXP} \left(- \frac{\Delta G_R^{\circ}}{RT} \right) = \text{EXP} \left(\frac{24,560}{8.314 \times 298} \right),$$

$$K_p = 20,189.7$$

3.2.3 Combinación de Equilibrios

En la sección 1.5.5. se presentó la forma de obtener calores de reacción desconocidos operando linealmente (sumas y restas) sobre ecuaciones termoquímicas conocidas. En general, cuando se suma un cierto número de reacciones, sus constantes de equilibrio se MULTIPLICAN entre sí para obtener la constante de equilibrio de la ecuación total; y — cuando se restan, (dirección inversa de reacción), sus constantes de equilibrio se DIVIDEN.

También, cuando la molecularidad de una reacción se duplica o triplica, su constante de equilibrio se eleva al cuadrado o al cubo.

Ejemplo: El producto de solubilidad del AgCl es 1×10^{-10} . La constante de equilibrio de la reacción $\text{AgCl}_{(s)} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr}_{(s)} + \text{Cl}^-$ es 2×10^2 y la de la reacción $2 \text{AgBr}_{(s)} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} + 2 \text{Br}^-$ es 1.6×10^{24} . Encuentre a partir de estos datos el producto de solubilidad del Ag_2S .

Solución:

El producto de solubilidad del sulfuro de plata se expresa — por:



Se debe llegar a esta ecuación por sumas y restas de las -- ecuaciones disponibles, y a la constante Kps por multiplica-- ciones y divisiones de las constantes de equilibrio asocia-- das, elevadas a los exponentes que correspondan al número -- por el que se multiplica la molecularidad de las reacciones.-- Así, el arreglo de los equilibrios de referencia y de sus -- constantes de equilibrio para obtener como resultado el equi-- librio deseado y su Kps, se resumen en la siguiente tabla:

i	Reacción i	Ki
2	$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{Br}^- \rightleftharpoons 2\text{AgBr} + \text{S}^{2-}$	$(1/1.6 \times 10^{24})$
3	$2\text{AgBr} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{AgCl} + 2 \text{Br}^-$	$(1/2.0 \times 10^2)^2$
4	$2\text{AgCl} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + 2\text{Cl}^-$	$(1 \times 10^{-10})^2$
1	$\text{Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{S}^{2-}$	1.56×10^{-49}

$$K_1 = K_2 \times K_3 \times K_4 = \frac{(1 \times 10^{-10})^2}{1.6 \times 10^{24} \times 4 \times 10^4}$$

3.3 Dependencia de K_p con la Temperatura (Gases Ideales)

De (7) :

$$\ln K_p = - \frac{\Delta G^0}{RT} ,$$

diferenciando con respecto a T :

$$\frac{d}{dT} \ln K_p = - \frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) ,$$

Sustituyendo la ecuación de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) = - \frac{\Delta H^0}{T^2} ,$$

Se tiene:

$$\frac{d}{dT} \ln K_p = - \frac{1}{R} \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^0}{T} \right) = - \frac{1}{R} \left(- \frac{\Delta H^0}{T^2} \right) ,$$

$$\frac{d}{dT} \ln K_p = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (\text{isócora de van't Hoff})$$

Separando variables e integrando :

$$\int d \ln K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \int \frac{dT}{T^2} ,$$

$$\ln K_p = - \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + C \quad \text{----- (3.6)}$$

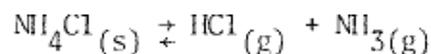
De modo que al representar $\ln K_p$ vs. $(1/T)$ se obtiene una recta con pendiente igual a $- (\Delta H^\circ/R)$ y ordenada al origen C .

Ejemplo : Estímese la temperatura a la cual la presión debida a la disociación del cloruro amónico alcanza el valor de una atmósfera, a partir de los siguientes datos referidos a 298 K :

Comp.	ΔH_f° (kJ/gmol)	ΔG_f° (kJ/gmol)
NH_4Cl (s)	- 315.4	- 203.9
HCl (g)	- 92.3	- 95.3
NH_3 (g)	- 46.2	- 16.5

Solución :

Para el equilibrio de disociación :



se alcanza la presión de una atmósfera cuando las presiones parciales de los gases formados son de 0.5 atm. cada una; luego :

$$K_p(T) = P_{HCl} \cdot P_{NH_3} = 0.5 \times 0.5 = 0.25 \text{ atm}^2$$

Además :

$$\Delta G^\circ = - 95.3 - 16.5 + 203.9 = 92.0 \text{ kJ/gmol} ,$$

$$\Delta H^\circ = - 92.3 - 46.2 + 315.4 = 176.9 \quad "$$

de donde :

$$K_p(298 \text{ K}) = \text{EXP} \left(- \frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) ,$$

$$K_p(298 \text{ K}) = 7.4694 \times 10^{-17}$$

Al integrar entre límites la isócara de van't Hoff :

$$\int_1^2 d \ln K_p = \int_{298}^T \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT$$

considerando $\Delta H^\circ = \text{const.}$ entre 298 K y T :

$$\ln \frac{K_p(T)}{K_p(298)} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left[\frac{T - 298}{298 \times T} \right] ,$$

$$\ln \frac{K_p(T)}{K_p(298)} = \ln \frac{0.25}{7.469 \times 10^{-17}} = 3.57468 ,$$

Despejando a T con $R = 8.314$ y $\Delta H^\circ = 176,900$ se llega al siguiente resultado :

$$T = \underline{\underline{596.78 \text{ K}}}$$

3.4. Equilibrio Químico en Mezclas Reaccionantes de Gases Reales.

Para mezclas reaccionantes de gases reales de la forma :



cuyo comportamiento P-V-T ya no se ajusta a la ecuación simple del gas ideal ($Pv = RT$) , se denota el equilibrio en función de las fugacidades f_i del siguiente modo :

$$K_f = \left[\frac{f_P^p \cdot f_Q^q \dots}{f_A^a \cdot f_B^b \dots} \right]_e \quad \text{-----} \quad (3.7)$$

en donde : $K_f = K(T)$ con $f_i = \gamma_i \cdot P_i$

siendo γ_i el coeficiente de fugacidad del i-ésimo componente con presión parcial p_i y cuyos valores numéricos se encuentran en la literatura⁽²¹⁾ en función de propiedades reducidas :

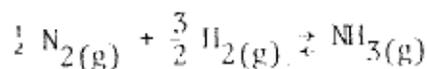
$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad , \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

en donde P_c y T_c son las constantes críticas del componente particular.

La relación entre las constantes de equilibrio es :

$$K_f = K_\gamma \cdot K_p \quad \text{-----} \quad (3.8)$$

Ejemplo : Calcúlese K_p a 450 °C y 600 atm. para la reacción de formación del amoníaco :



Datos :

$$\Delta H_f^\circ(NH_3) = -11.04 \text{ kcal/gmol}$$

$$S^\circ_{NH_3(g)} = 46.01 \frac{\text{cal}}{\text{gmol} \cdot \text{gdo.}}$$

$$S^\circ_{N_2(g)} = 45.767 \quad "$$

$$S^\circ_{H_2(g)} = 31.211 \quad "$$

$$C_{p(NH_3)} = 6.086 + 8.812 \times 10^{-3} T - 1.506 \times 10^{-6} T^2 \quad ,$$

$$C_{p(N_2)} = 6.524 + 1.25 \times 10^{-3} T - 1.0 \times 10^{-9} T^2 \quad ,$$

$$C_{p(H_2)} = 6.947 - 0.2 \times 10^{-3} T + 0.481 \times 10^{-6} T^2 \quad ,$$

$$\text{con } T : (\text{K}) \quad \text{y} \quad C_p : [\text{cal/gmol K}]$$

Subst.	T _c (K)	P _c (atm)
H ₂	33.22	12.8
N ₂	126.11	33.5
NH ₃	405.55	111.3

Solución :

A 298 K y 1 atm.:

$$\Delta S_{-R}^{\circ} = 46.01 - 0.5 \times 45.767 - 1.5 \times 31.211 \quad ,$$

$$\Delta S_{-R}^{\circ} = - 23.69 \frac{\text{cal}}{\text{gmol gdo}}$$

$$\Delta G_{-R}^{\circ} = \Delta H_{-R}^{\circ} - T \Delta S_{-R}^{\circ} \quad ,$$

$$\Delta G_{-R}^{\circ} = - 11,040 + 23.69 \times 298 = - 3976.83 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$$

Luego, puesto que a estas condiciones $\gamma_i = 1$,

$$K_f = \text{EXP} \left(- \frac{\Delta G^{\circ}}{RT} \right) \quad ,$$

$$K_f = \text{EXP} \left(\frac{3976}{1.9859 \times 298} \right) = 825.9$$

La isócora de van't Hoff indica que :

$$\frac{d}{dT} \ln K_f = \frac{\Delta H_{-}(T)}{RT^2}$$

en donde $\Delta H_{-}(T)$ se calcula con la ecuación de Kirchoff :

$$\Delta H_{-}(T) = \int \Delta C_p \, dT + C_1$$

A partir de los datos de C_p y considerando los coeficientes estequiométricos respectivos, se llega a :

$$\Delta C_p = - 7.596 + 8.487 \times 10^{-3} T - 2.227 \times 10^{-6} T^2 \quad ,$$

Puesto que a 298 K, $\Delta H = - 11,040 \frac{\text{cal}}{\text{gmol}}$,

se tiene la igualdad :

$$\begin{aligned} - 11,040 &= - 7.596 (298) + 4.2435 \times 10^{-3} (298)^2 \\ &\quad - 0.7423 \times 10^{-6} (298)^3 + C_1 \quad , \end{aligned}$$

de donde :

$$C_1 = - 9133.6$$

Al sustituir estos resultados en la isócora e integrar, se obtiene el valor de K_f a 450 °C :

$$\int d \ln K_f = \frac{1}{R} \int \frac{\Delta H_T}{T^2} dT + C_2 \quad ,$$

$$\begin{aligned} \ln K_f &= \frac{1}{R} \int \left(- \frac{7.596}{T} + 4.2435 \times 10^{-3} - 0.7423 \times 10^{-6} T - \frac{9133.6}{T^2} \right) dT \\ &\quad + C_2 \end{aligned}$$

Puesto que a 298 K , $K_f \cong 826 \Rightarrow C_2 = 12.4446$,

con lo que a 450 °C (723 K) , $K_f = \underline{\underline{0.007309}}$,

Luego, con propiedades reducidas se obtiene de gráficas⁽²¹⁾ los valores de γ_j :

$$\text{H}_2 : T_r = \frac{723}{33.22} = 21.76 , P_r = \frac{600}{12.8} = 46.87 \rightarrow \gamma = 1.25$$

$$\text{N}_2 : T_r = \frac{723}{126.1} = 5.733 , P_r = \frac{600}{33.5} = 17.91 \rightarrow \gamma = 1.32$$

$$\text{NH}_3 : T_r = \frac{723}{405.5} = 1.783 , P_r = \frac{600}{111.3} = 5.39 \rightarrow \gamma = 0.82$$

Por lo tanto:

$$K_Y = \frac{0.82}{(1.25)^{3/2} \cdot (1.32)^{0.5}} = 0.5107 ,$$

Por último:

$$K_P = \frac{K_f}{K_Y} = \frac{0.007309}{0.5107} ,$$

$$K_P(450^\circ\text{C}, 600 \text{ atm}) = \underline{\underline{0.01431}}$$

4. EQUILIBRIO QUÍMICO EN SOLUCIONES IONICAS.

4.1. Potencial Químico y Actividad en Soluciones Líquidas.

Así como para mezclas de gases reales el potencial químico del i -ésimo componente se expresa en función de su fugacidad :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln f_i \quad \text{-----} \quad (4.1)$$

así también para una solución líquida el i -ésimo potencial químico depende de la actividad a_i de ese componente en la solución :

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad \text{-----} \quad (4.2)$$

La actividad a_i es función de la temperatura, presión y composición de la solución.

Al comparar la ec. (4.2) con la correspondiente a una solución ideal :

$$\mu_{(id)} = \mu_i^o + RT \ln x_i \quad \text{-----} \quad (4.3)$$

en donde x_i es la fracción mol en la fase líquida, se llega a la definición de un medidor de la desviación de la idealidad llamado "coeficiente de actividad γ_i " :

$$\begin{aligned} \mu_i - \mu_{i(id)} &= RT \ln \frac{a_i}{x_i} \quad , \\ \gamma_i &= \frac{a_i}{x_i} \quad \text{-----} \quad (4.4) \end{aligned}$$

de modo que :

$$\mu_i = \mu_{i(\text{id})} + RT \ln \gamma_i \quad \text{-----} \quad (4.5)$$

Tanto la fugacidad como la actividad son propiedades termodinámicas no -- medibles e intensivas, a las que se asignan valores numéricos por comparación con un estado estándar o de referencia.

A diferencia de la fugacidad que tiene unidades de presión, la actividad, siendo una relación de fugacidades, es una cantidad adimensional.

La función que cumplen estas dos propiedades recién mencionadas, es la de formar parte del término de solución del potencial químico para cada compo nente, en mezclas no ideales de gases o de líquidos.

Así, por ejemplo, para una mezcla líquida en equilibrio con su vapor :

$$\mu_{i(\text{liq})}^\circ + RT \ln a_i = \mu_{i(\text{g})}^\circ + RT \ln p_i \quad \text{-----} \quad (a)$$

en donde p_i es la presión parcial del componente i .

Mientras que para el líquido puro :

$$\mu_{i(\text{liq})}^\circ = \mu_{i(\text{g})}^\circ + RT \ln p_i^\circ \quad \text{-----} \quad (b)$$

en donde p_i° es la presión de vapor del líquido puro a la temperatura T .

Sustituyendo (b) en (a) y reorganizando :