

# Instituto Politécnico

Universidad Nacional de Rosario Universidad Nacional de

## Fisicoquímica 5<sup>o</sup> Año

### Fisicoquímica I

Cód- 8501-15

Aylén Avila



Dpto. de Química

Masterización: RECURSOS PEDAGÓGICOS



### **Tema 1: Espectroscopia.** (pág. 3).

Radiación electromagnética. Técnicas espectroscópicas (pág. 3). Clases de espectros (pág. 7). Espectroscopia del infrarrojo (pág. 8). Espectros UV-VIS (pag.10). Fotoluminiscencia (pág. 11). Fosforescencia (pag.13). Resonancia magnética nuclear. (pág. 14). Ejercicios (pag.16).

### **Tema 2: Introducción a la termodinámica** (pag.17).

Termodinámica básica. Función de estado. (pág. 17). Sistema termodinámico Equilibrio termodinámico. (pág. 19). Ecuación de estado. (pág. 20). Diagrama p-V. Calor. (pág. 21). Trabajo. Primer principio de la termodinámica. (pág. 22). Segundo principio de la termodinámica. Reversibilidad y entropía – Teorema de Clausius. (pág. 24). Aplicaciones a procesos reversibles de un gas: Transformación adiabática, transformación isotérmica, transformación isocora. (pág. 26). Transformación isobárica. Aplicación a procesos irreversibles –Expansión libre de Joule. (pág. 27). Variación de la entropía del universo – Transformación irreversible (pág. 28). - Transformación reversible. (pág. 29). Termodinámica para una fase homogénea de composición constante. Ejercicios (pag.30).

### **Tema 3: Equilibrio químico y sistemas de composición variable.** (pag.34).

Potencial químico. (pág. 34). Energía de Gibbs de una mezcla. Potencial químico y gases ideales: Gas ideal puro (pág. 35), mezcla de gases ideales. Termodinámica del mezclado. (pág. 36). Equilibrio en una reacción química: grado de avance, condición de equilibrio. (pág. 37). Reacciones entre gases ideales: cociente de reacción, constante de equilibrio. (pág. 38). Termodinámica del equilibrio. (pág. 39). Principio de LeChateliêr. (pág. 40). Cantidades molares parciales. Ecuación de Gibbs – Duhem. (pág. 41). Ejercicios. (pág. 42).

### **Tema 4: Soluciones reales** (pág. 42).

Teoría cinética de los gases reales: ecuación de gases reales, factor de compresibilidad (pág. 43), isothermas, punto crítico. Soluciones reales. (pág. 45). Soluciones binarias de dos componentes volátiles. (pág. 47). Azeótropos. (pág. 48). La solución ideal diluida y la ley de Henry. (pág. 49). Soluciones reales y actividad: Sistemas racional de actividades (pág. 50) y sistema práctico (pág. 51). Equilibrio. (pág. 52). Ley límite de Debye - Hückel. (pág. 54). Propiedades coligativas (pág. 55). Idealidad vs realidad. (pág. 59). Ejercicios (pág. 60).

### **Tema 5: Cinética Química.** (pág. 64).

Cinética Química. Velocidad de reacción. Leyes de velocidad. (pág. 64). Orden de reacción: definición, reacciones de orden cero, primer y segundo orden. (pág. 65). Termodinámica de las constantes de velocidad. Energía de activación. Ejercicios. (pág. 67).

## Fisicoquímica I

### **Tema 6: Electroquímica.** (pág. 69).

Electroquímica de equilibrio. Celdas galvánicas. (pág. 69). Fuerza electromotriz. (pág. 70). Ecuación de Nernst. (pág. 71). Representación de pilas. Tipos de electrodos. (pág. 73). Celdas electrolíticas. (pág. 74). Ejercicios. (pág. 75).

### **Tema 7: Propiedades de transporte.** (pág. 77).

Conductividad. (pág. 77). Conductividad molar. (pág. 78). Variación de  $\Lambda$  con c. Ecuación de Kohlrausch. (pág. 79). Ley de la migración independiente de los iones. Ley de Kohlrausch. (pág. 80). Números de transporte. Efectos electroforético y de asimetría o relajación. (pág. 81). Ecuación de Onsager. Ejercicios (pág. 82).

### **Tema 8: Fenómenos de superficie** (pág. 84).

Tensión superficial. (pág. 84). Ley de Laplace. (pág. 85). Capilaridad. Termodinámica de la tensión superficial. (pág. 88). Balanza de Langmuir. Adsorción en la interfase. (pág. 93). Adsorción química: Modelo de Langmuir, (pág. 94). Modelo de Freundlich. Desviaciones del modelo de Langmuir. (pág. 97). Isotherma de BET. (pág. 98). Ejercicios (pag.99).

### **Bibliografía**

Fisicoquímica, I. N. Levine, Editorial Mc Graw Hill

Fisicoquímica, G. W. Castellan. Addison - Wesley Iberoamericana

Fisicoquímica, P. W. Atkins, Fondo Educativo Interamericano

Physical Chemistry, R. A. Alberty & R. J. Silbey, John Wiley & Sons, Inc.

Corriente eléctrica, Fátima Masot Conde

Fenómenos de transporte y Conductividad electrolítica – Departamento de Química Física, Universidad de Valencia

Guía de ejercicios para la asignatura análisis instrumental – parte i: espectroscopia, María Angélica Sánchez

Fundamentos de análisis instrumental-Departamento de Química analítica y tecnología en alimentos, Universidad de Castilla

Electroquímica II, Juan Ramírez Balderas

Fisicoquímica I y II, Alcides Leguto

Guía de tarea de aula – Fisicoquímica, Facultad de Ciencias Bioquímicas Farmacéuticas



## **Tema 1: Espectroscopia.**

Radiación electromagnética. Aplicación a movimientos simples: traslación, vibración, rotación. Estructura atómica y espectros atómicos. Espectroscopia molecular. Espectros de rotación y vibración. Espectroscopia del visible y ultravioleta. Fluorescencia. Fosforescencia. Espectroscopia de resonancia magnética

El análisis de la luz emitida o absorbida por los átomos de un gas nos informa sobre su composición, temperatura y la densidad del gas. El análisis de la luz en sus diferentes longitudes de onda constituye el dominio de la espectroscopia.

### **Técnicas espectroscópicas**

Las más destacadas de estas técnicas son la espectroscopia de resonancia magnética nuclear (rmn), espectroscopia de infrarrojos (ir), espectroscopia de ultravioleta-visible (uv-vis), y la espectroscopia de masas (EM). A pesar de ser distintas, todas ellas están basadas en la absorción de energía por una molécula y todas examinan cómo la molécula responde a esa absorción de energía.

En 1887 observó Heinrich Hertz que si se producía una descarga eléctrica entre dos esferas a distinto potencial, la chispa saltaba más fácilmente cuando las superficies de estas esferas estaban iluminadas con luz ultravioleta; por ejemplo: con luz procedente de otra descarga.

Poco después también se observó (Hallwachs, 1888) que una lámina de cinc cargada negativamente y unida a un electroscopio, perdía rápidamente su carga al ser iluminada, asimismo, con luz ultravioleta. Estas experiencias demuestran que bajo la acción de radiaciones electromagnéticas el cinc y, en general, todos los metales (Lenard, 1889) emiten electrones; denominándose a este fenómeno efecto fotoeléctrico.

Efecto fotoeléctrico es la pérdida de electrones que experimenta un metal al ser sometido a la acción de la luz.

Si luz es filtrada por un vidrio corriente, que absorbe las radiaciones ultravioleta, se observa que la emisión de electrones cesa o es insignificante, lo que nos demuestra que la emisión electrónica es debida fundamentalmente a las radiaciones de corta longitud de onda y, por lo tanto, de gran frecuencia.

Leyes experimentales:

- a) Para cada metal existe una frecuencia mínima de la radiación luminosa, llamada frecuencia umbral, por debajo de la cual no se produce el efecto fotoeléctrico.
- b) El número de electrones emitidos es proporcional a la intensidad de la radiación luminosa recibida.
- c) Los electrones salen todos con la misma velocidad, no influyendo para nada la intensidad de la radiación luminosa, sino únicamente su frecuencia.

d) El efecto fotoeléctrico es instantáneo; es decir, aparece y desaparece con la radiación. No obstante, si la intensidad de la radiación luminosa es muy pequeña, la emisión puede tardar un pequeño intervalo de tiempo en producirse.

Fundamento teórico

Un electrón no puede escapar por sí solo de un metal, pues al hacerlo, el metal se carga de energía positivamente, atrayendo hacia sí a dicho electrón y obligándole a volver a él. Por lo tanto, si se quiere que el electrón salga del metal será preciso comunicarle energía para que se libere de la acción atractiva que el metal ejerce sobre él.

El efecto fotoeléctrico es el siguiente: el electrón necesita una cierta energía  $E^{(1)}$  para ser arrancado del metal de forma que si se le comunica una energía  $E$  –por ejemplo, energía radiante- y ésta es mayor que  $E^{(1)}$ , la diferencia entre ambas se manifestará en forma de energía cinética del electrón.

$$E = E^{(1)} + \frac{1}{2} m v^2 \quad \text{donde } m \text{ es la masa del electrón y } v, \text{ su velocidad.}$$

El estudio del efecto fotoeléctrico es una prueba evidente de las teorías de Planck y Einstein relativas a la emisión y propagación de la energía radiante.

Otra confirmación sorprendente de que la luz está formada por fotones es el efecto Compton: En 1921, Arthur H. Compton, logró determinar el movimiento de un fotón y un electrón antes y después de un choque entre ellos, comprobando que se comportaban como cuerpos materiales que poseían energía cinética y momento lineal, conservándose ambas magnitudes antes y después del choque, cumpliendo así los principios de conservación de la energía y del momento lineal.

Tanto el efecto fotoeléctrico como el efecto Compton demuestran que la luz –ondas electromagnéticas- se comporta con una cierta naturaleza corpuscular cuando interacciona con la materia.

Este comportamiento corpuscular de la luz hizo que el físico francés Louis de Broglie, en 1923, se planteara el problema de si, a su vez, la materia podría comportarse como onda: es decir, si toda partícula en movimiento tendría asociada una onda electromagnética.

Como consecuencia de la teoría de los cuantos de Planck sabemos que la cantidad de energía asignada a cada fotón viene dada por la expresión:

$$E = h\nu \quad \text{donde } h \text{ es la constante de Planck y } \nu \text{ la frecuencia de la radiación.}$$

Por otra parte, también sabemos que  $c = \lambda\nu$ ; donde  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío, por lo tanto:

$$E = h c / \lambda$$

La teoría de la relatividad de Einstein establece que si la masa de un cuerpo se transformará totalmente en energía, ésta vendría dada por la expresión:  $E = m \cdot c^2$

Igualando ambas expresiones y simplificando tendríamos que:  $m = h/c\lambda$



El momento lineal ( $p$ ) del fotón (masa por velocidad) sería:  $P = m \cdot v = m \cdot c$

Esta expresión, deducida para la masa  $m$  y para la longitud de onda de un fotón, la aplica De Broglie a toda partícula en movimiento, estableciendo el siguiente principio: a todo corpúsculo en movimiento corresponde una onda, cuya longitud depende del momento lineal de esa partícula, se verifica:

$$\lambda = h/p = h/mv \quad \text{donde } m \text{ es la masa de la partícula y } v, \text{ su velocidad.}$$

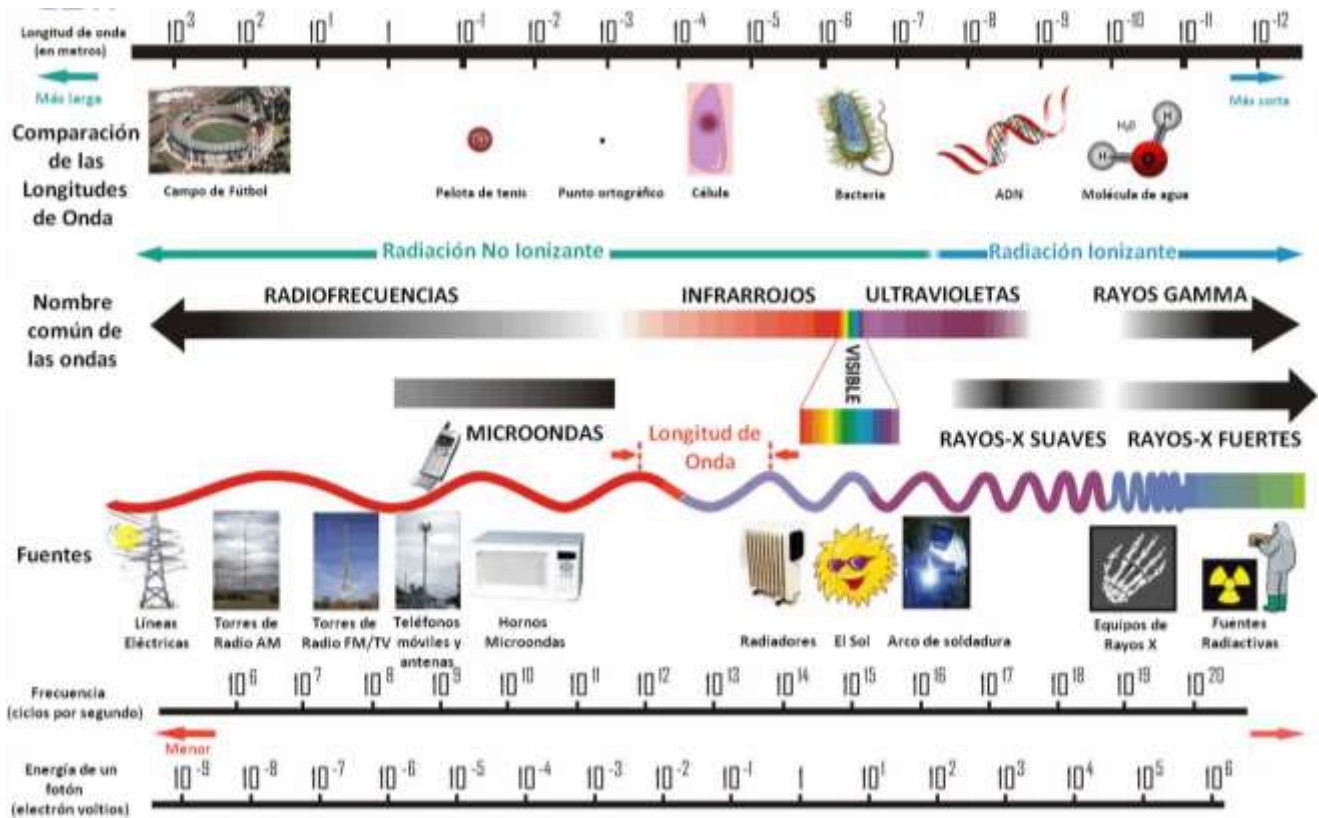
Las ondas electromagnéticas suelen clasificarse en diferentes grupos, según sea su frecuencia, aunque esta clasificación no permite establecer unos límites precisos para cada grupo, al existir fuentes que generan simultáneamente ondas electromagnéticas de frecuencias muy diferentes. Se denomina espectro electromagnético al conjunto de todos los tipos ondas electromagnéticas.

En el espectro electromagnético suelen diferenciarse las siguientes zonas:

1. Ondas de radio: son las ondas electromagnéticas que se utilizan en telecomunicaciones. Incluye las ondas de radio y de televisión. Su rango de frecuencia comprende desde unos pocos hercios hasta  $1,0 \cdot 10^9$  elevado a 9 Hz, distinguiéndose en esta zona diferentes bandas.
2. Microondas: se utilizan en sistemas de comunicaciones como el radar o la banda UHF de televisión y también en los hornos de microondas. Su rango de frecuencias comprende desde  $1,0 \cdot 10^9$  Hz hasta  $1,0 \cdot 10^{11}$  Hz.
3. Infrarrojos: son las ondas electromagnéticas que emiten los cuerpos calientes. Tienen diferentes aplicaciones en industria, medicina, etc. Comprenden la zona incluida entre  $1,0 \cdot 10^9$  elevado a 11 Hz y  $4,0 \cdot 10^{14}$  elevado a 14 Hz.
4. Luz visible: incluye una estrecha franja entre  $4,0 \cdot 10^{14}$  elevado a 14 Hz y  $8,0 \cdot 10^{14}$  elevado a 14 Hz. Corresponde a esta banda las frecuencias que corresponden a cada color.
5. Ultravioleta: esta banda comprende el rango de frecuencias que va de  $8,0 \cdot 10^{14}$  elevado a 14 Hz hasta  $1,0 \cdot 10^{17}$  elevado a 17 Hz. Estas ondas electromagnéticas son producidas por los electrones que se encuentran en los átomos y moléculas excitados.
6. Rayos X: comprende una gama de frecuencias que incluye desde  $1,0 \cdot 10^{17}$  elevado a 17 Hz hasta  $1,0 \cdot 10^{19}$  elevado a 19 Hz. Son producidos por los electrones que están más fuertemente ligados al átomo.



7. Rayos gamma: estas ondas electromagnéticas comprenden las frecuencias incluidas a partir de  $1,0 \cdot 10^{19}$  Hz. Su origen reside en el núcleo del átomo. Son producidos por numerosas sustancias radioactivas. Su manipulación requiere protecciones muy especiales.



De acuerdo con la mecánica cuántica, la radiación electromagnética posee naturaleza dual y al parecer contradictoria. La radiación electromagnética tiene propiedades de onda y de partícula, por lo que se le ha descrito como una onda que ocurre en forma simultánea en campos eléctricos y magnéticos, pero también como una partícula denominada quantum o fotón. Diferentes experimentos han puesto en evidencia esos dos aspectos distintos de la radiación electromagnética. Sin embargo, en ninguno de los experimentos se manifiestan ambas propiedades.

La energía de un quantum de energía electromagnética se relaciona directamente con su frecuencia.  $E = h \cdot \nu$ . Esto significa que cuanto más alta es la frecuencia de la radiación, mayor es su energía. Así pues, por cada quantum, las radiaciones electromagnéticas de onda larga poseen poca energía, mientras que las de onda corta tienen muy alta energía.



## Clases de espectros

Los espectros pueden ser de emisión, si son originados por radiaciones emitidas por cuerpos incandescentes. Se dividen en:

-continuos: si poseen todos los colores de la luz blanca (rojo, anaranjado, amarillo, verde azul, índigo, y violeta.) En general los espectros continuos de emisión proceden de sólidos y líquidos incandescentes.

-discontinuos: si solamente contienen algunos colores de los siete que componen el espectro visible. Estos pueden ser:

a) de bandas, si la franja coloreada es suficientemente ancha. Proceden de gases y vapores en forma molecular.

b) de rayas, si la franja coloreada se reduce a una línea. Proceden de gases y vapores en forma atómica.

En realidad, los espectros de bandas están constituidos por una serie de rayas muy próximas entre sí, pudiendo resolverse la banda si la dispersión es grande.

Los espectros también pueden ser de absorción que son los obtenidos por absorción parcial de las radiaciones emitidas por un foco luminoso cuando la luz producida por él atraviesa una sustancia en estado gaseoso, ya que todo gas o vapor absorbe, a cualquier temperatura, las mismas radiaciones que es capaz de emitir si estuviera incandescente.

El estudio experimental de los espectros condujo a una serie de consecuencias, prácticas y teóricas, que resumimos seguidamente:

- Cada elemento químico, convenientemente excitado, emite siempre unas radiaciones características de él y que sirven, por lo tanto, para identificarlo.
- La presencia de tales radiaciones es independiente de que el elemento esté solo, mezclado, o combinado con otros elementos; sus rayas espectrales son siempre las mismas y ningún otro elemento las puede emitir.
- La intensidad de las radiaciones emitidas y, por lo tanto, la de las rayas espectrales; es decir, su mayor o menor colorido en la placa, depende del número de átomos excitados, y éste, de la mayor o menor concentración del elemento.

El hecho de que cada elemento químico posea su propio espectro permite suponer que las longitudes de onda de las radiaciones emitidas por él, una vez excitado, estén relacionadas entre sí mediante alguna expresión matemática; lo que, en definitiva, vendría a demostrar que en el átomo solamente son posibles ciertos estados energéticos.



Durante mucho tiempo, la ciencia trató de encontrar fórmulas que relacionaran entre sí las frecuencias o las longitudes de onda, de estas radiaciones, sin llegar a ningún resultado positivo. Fue en 1885 cuando el físico suizo Balmer, al estudiar el espectro del hidrógeno observó que la longitud de onda de las radiaciones correspondientes a las rayas estudiadas, venía dada por:  $1/\lambda = R (1/4 - 1/n^2)$  donde  $n$  es un número entero que puede tomar valores 3, 4, 5, ... y  $R$  es una constante, llamada constante de Rydberg, cuyo valor aproximadamente es  $109740 \text{ cm}^{-1}$ .

Al conjunto de rayas comprendidas en la zona visible del espectro del hidrógeno se le dio el nombre de serie de Balmer.

El descubrimiento realizado por Balmer tuvo una importancia extraordinaria por que confirmaba con toda seguridad la existencia de determinados niveles energéticos dentro del átomo; de este modo, la emisión de una cierta radiación definida por una concreta longitud de onda correspondería a la producción de un fotón cuya energía fuese igual a la diferencia entre esos dos estados energéticos del átomo.

Sólo son posibles unas órbitas determinadas, llamadas órbitas estacionarias, en las que el electrón situado en ellas no emite energía. En estas órbitas, además se cumplirá que el momento angular del electrón ha de ser un múltiplo entero de  $h/2\pi$ .

El salto de un electrón desde una órbita estacionaria de mayor energía a otra órbita estacionaria de menor energía da lugar a la emisión de una radiación electromagnética de tal modo que el valor de la energía emitida es un fotón o cuanto de luz. Evidentemente para que el salto sea posible, habrá que excitar al electrón previamente comunicándole energía para obligarle a subir a órbitas más energéticas.

La aplicación de las leyes de la Física clásica y la de los postulados de Bohr al caso concreto del átomo de hidrógeno (átomo constituido por un protón en el núcleo y un electrón en la corteza) condujo a los siguientes resultados:

Los radios de las órbitas están relacionados entre sí como los cuadrados de los números naturales.

Bohr generalizó la ley de Balmer a la siguiente expresión:  $1/\lambda = R (1/J^2 - 1/K^2)$  siendo  $K > J$

De este modo se presenta la posibilidad de existencia de nuevas series espectrales correspondientes a radiaciones producidas al saltar el electrón desde órbitas superiores a órbitas cualesquiera más inferiores.

En definitiva, el estudio de los espectros conduce a la existencia de diversos niveles energéticos dentro del átomo. Estos niveles corresponden a los posibles estados de distribución de los electrones en la corteza atómica.

### Espectroscopia en el Infrarrojo

Muchos compuestos orgánicos absorben luz en las regiones visibles y ultravioleta del espectro electromagnético. También se vio que cuando los compuestos absorben luz en esas regiones son excitados y pasan de orbitales moleculares de baja energía a orbitales de mayor energía.



Las sustancias orgánicas también absorben energía electromagnética en la región infrarroja del espectro. La radiación infrarroja no tiene suficiente energía para ocasionar la excitación de los electrones, pero da lugar a que los átomos y grupos de los compuestos orgánicos vibren alrededor de los enlaces covalentes que los conectan. Las vibraciones son cuantizadas y conforme ocurren, los compuestos absorben energía infrarroja en regiones específicas del espectro.

Los espectrómetros de infrarrojo operan de manera semejante a la de los espectrómetros de luz visible y ultravioleta. Se hace pasar un haz de luz infrarroja a través de la muestra y dicho haz de luz se compara constantemente con un haz de referencia al variar la frecuencia de la radiación incidente. El espectrómetro grafica los resultados en términos de absorción contra frecuencia o longitud de onda.

La localización de una banda de absorción o pico en el infrarrojo puede especificarse en unidades de frecuencia por su número de onda  $n$ , que se mide en recíprocos de centímetros o por su longitud de onda,  $\lambda$ , medida en micrómetros. El número de onda es el número de ciclos de la onda por cada centímetro a lo largo del haz de luz. La longitud de onda es la distancia entre crestas de onda:  $n = 1/\lambda$

En sus vibraciones los enlaces covalentes se comportan como si fuesen diminutos resortes que conectan a los átomos. Cuando los átomos vibran sólo pueden hacerlo en ciertas frecuencias, como si los enlaces estuviesen sintonizados. Debido a eso, los átomos unidos por enlaces covalentes sólo tienen niveles de energía vibratoria específicos. La excitación de una molécula desde un nivel de energía vibratoria hasta otro sólo ocurre cuando el compuesto absorbe radiación infrarroja de una energía determinada, o sea, de una longitud de onda o frecuencia específica.

Las moléculas vibran de diversas maneras. Dos átomos unidos por un enlace covalente pueden sufrir una vibración de estiramiento en la que los átomos se alejan y vuelven a juntar como si estuviesen unidos por un resorte.

Asimismo tres átomos pueden sufrir una variedad de vibraciones de estiramientos y doblez.

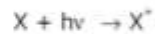
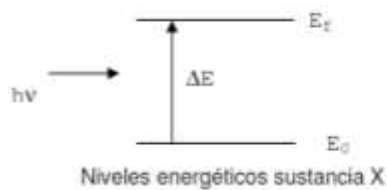
La frecuencia de una vibración de estiramiento determinada, y por tanto, su localización en el espectro del infrarrojo, puede estar relacionada con dos factores: las masas de los átomos enlazados y la relativa rigidez del enlace. Los enlaces triples son más rígidos que los dobles enlaces y éstos son más rígidos que los enlaces sencillos.

Como los espectros en el infrarrojo contienen demasiados picos, la posibilidad de que dos compuestos tengan el mismo espectro en esa gama es exageradamente pequeña. A esto se debe que al espectro en el infrarrojo se le haya denominado "la huella digital" de una molécula.

En conclusión cuando se trata de compuestos orgánicos, si dos muestras puras producen espectros diferentes en el infrarrojo se tiene la certeza de que se trata de compuestos distintos; si forman el mismo espectro serán del mismo compuesto.

### Espectros visible y Ultravioleta

Cuando la radiación electromagnética de las regiones ultravioleta y visible atraviesa un compuesto que posee enlaces múltiples, parte de la misma la absorbe usualmente la sustancia. La cantidad de radiación absorbida depende de la longitud de onda de ésta de la estructura del compuesto. La absorción de radiación la ocasiona la sustracción de energía del haz lumínico cuando los electrones de los orbitales de baja energía son excitados para ascender a orbitales de mayor energía.



$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu$$



$\Delta E$  es característico de cada sustancia, lo que nos proporciona un análisis

cualitativo de un analito en una muestra. Además la cantidad de E absorbida o transmitida es proporcional a la concentración de X con lo que también podemos hacer un análisis cuantitativo.

La proporcionalidad ente intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de analito viene definida por la ley de Lambert-Beer.

Si tenemos un haz de luz monocromática, "I<sub>0</sub>", que pasa a través de un material de espesor, "l", la disminución de la intensidad de luz transmitida, "I", será proporcional al camino recorrido y a la concentración de la sustancia absorbente, "c":

$$I = I_0 e^{-\epsilon \cdot l \cdot c}$$

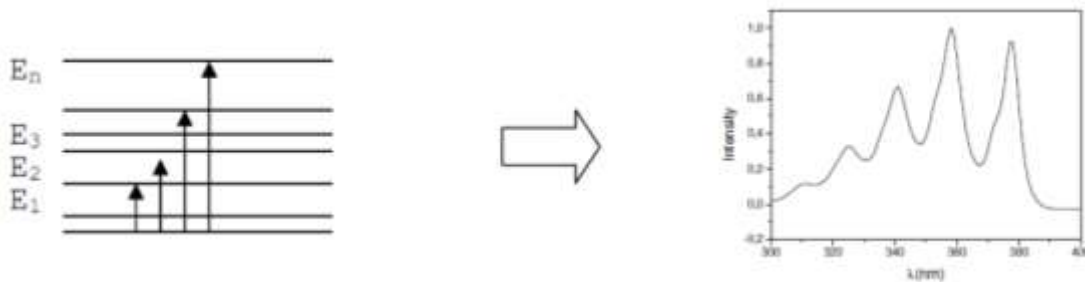
El factor de proporcionalidad, "ε", se denomina absorptividad molar y está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis.

Tomando logaritmos y reorganizando la ecuación tenemos:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$$

Donde "log I<sub>0</sub>/I" se denomina absorbancia (A).

Si tenemos una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía.

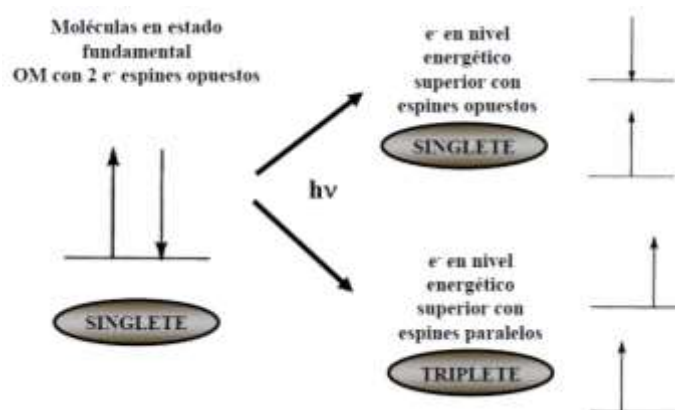


Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ion y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

### Fotoluminiscencia

En la fotoluminiscencia, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado. La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así pues, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.

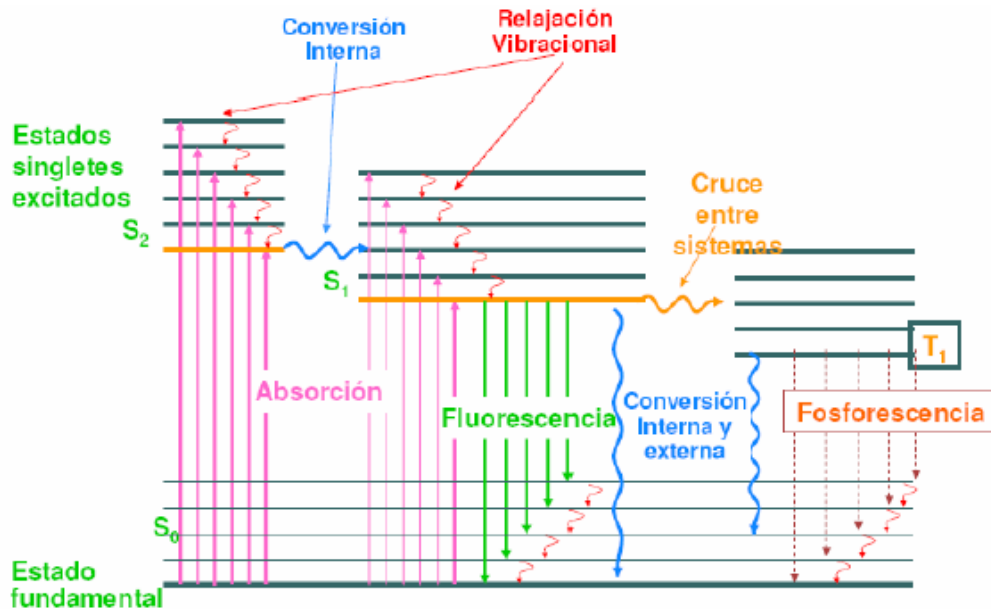
La fotoluminiscencia se divide en dos categorías dependiendo de la naturaleza del estado excitado.



El estado excitado singlete es una transición permitida cuánticamente, por lo que su tiempo de vida media es bajo (10 ns) y emite fluorescencia al hacerlo.

El estado excitado triplete no es una transición permitida por la cuántica por lo que posee un tiempo de vida mayor (de hasta s) y emite fosforescencia al hacerlo

### Diagrama típico de los niveles energéticos para una molécula luminiscente



La relajación vibracional es la pérdida de energía vibracional excesiva en forma de choques entre la especie excitada y otras, muy frecuente.

La conversión interna ocurre desde un nivel vibracional superior a uno inferior pero sin emisión de radiación.

El entrecruzamiento entre sistemas requiere un cambio en el spin, por lo que no es permitido cuánticamente y por ende poco frecuente.

#### Fluorescencia

La fluorescencia se ve afectada por varios factores como el entorno de la molécula (pH, temperatura, solvente) y su estructura (cuanto mayor rigidez ésta posea, la fluorescencia será menor). Existe el rendimiento cuántico ( $\phi$ ) de la fluorescencia para cuantificarla:

$$\phi = \text{n}^\circ \text{ de fotones emitidos} / \text{n}^\circ \text{ de fotones absorbidos}$$



$\pi \rightarrow \pi^*$  mayor rendimiento cuántico > fluorescencia

Tiempos de vida media  
más cortos (mayor  $K_F$ )

Menor probabilidad de cruce  
entre sistemas (menor  $K_{IC}$ )

De acuerdo a la ley de Beer:  $I = I_0 10^{-\epsilon bc}$

Reemplazando en la ec. 1:  $I_F = K\Phi_F I_0 (1 - 10^{-\epsilon bc})$

Desarrollando en serie:

$$I_F = K\Phi_F I_0 2.3\epsilon bc \left[ 1 - \frac{\epsilon bc}{2!} + \frac{(\epsilon bc)^2}{3!} + \dots + (-1)^n \frac{(\epsilon bc)^n}{(n+1)!} \right]$$

A bajas concentraciones  $\epsilon bc < 1$  y es posible despreciar todos los términos frente a 1:

$$I_F = K\Phi_F I_0 2.3\epsilon bc$$

La espectrometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible (aunque no necesariamente). Los dispositivos que miden la fluorescencia se llaman fluorómetros o fluorímetros.

### Fosforescencia

Las medidas de fosforescencia se llevan a cabo de forma análoga a las de fluorescencia, excepto en lo siguiente: la muestra normalmente se mide a la temperatura del nitrógeno líquido (77°K) para minimizar la desactivación por colisiones, y la excitación debe ser interrumpida un cierto tiempo para observar la emisión de fosforescencia en ausencia de la emisión fluorescente.

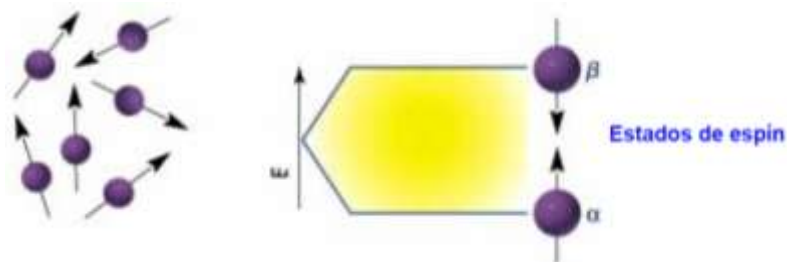


La fosforimetría no ha tenido una utilización tan amplia como la fluorimetría, debido probablemente a la necesidad de trabajar a bajas temperaturas y a la poca precisión de las medidas. Sin embargo, la gran selectividad que potencialmente presenta esta técnica la hace particularmente adecuada para algunas determinaciones. Así, por ejemplo, de entre las muchas sustancias que normalmente se encuentran en la sangre, solo el triptófano presenta una cierta fosforescencia. Ello hace que la sangre normal muestre muy poca fosforescencia, lo cual hace posible la determinación de un cierto número de fármacos fosforescentes presentes a nivel de trazas.

Las medidas de fosforescencia a temperatura ambiente pueden llevarse a cabo en ocasiones sobre compuestos adsorbidos en un soporte rígido, como papel de filtro, lo cual minimiza la desactivación del estado triplete en forma no radiante.

### Resonancia magnética nuclear

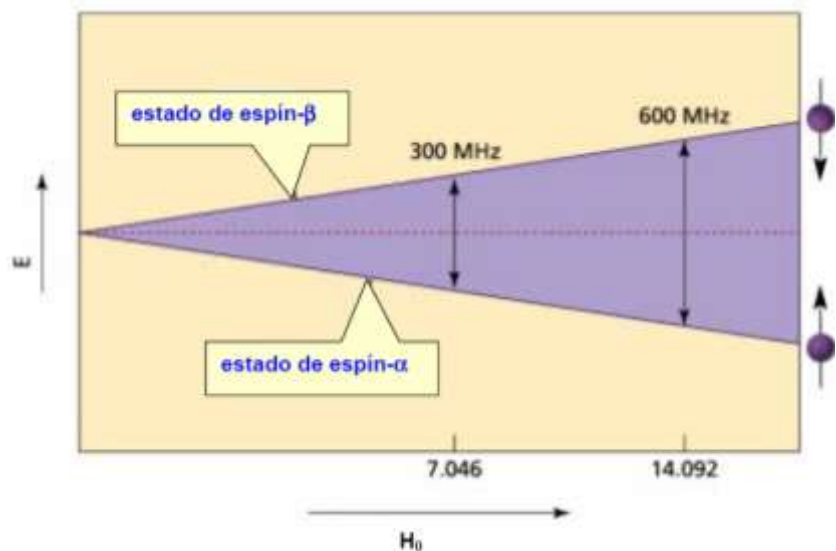
Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos). Esta situación se da en los átomos de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$ . Este tipo de núcleos son magnéticamente activos, es decir poseen espín, igual que los electrones, ya que los núcleos poseen carga positiva y poseen un movimiento de rotación sobre un eje que hace que se comporten como si fueran pequeños imanes.



En ausencia de campo magnético, los espines nucleares se orientan al azar. Sin embargo cuando una muestra se coloca en un campo magnético, tal y como se muestra en

la siguiente figura, los núcleos con espín positivo se orientan en la misma dirección del campo, en un estado de mínima energía denominado estado de espín  $\alpha$ , mientras que los núcleos con espín negativo se orientan en dirección opuesta a la del campo magnético, en un estado de mayor energía denominado estado de espín  $\beta$ .

La diferencia de energía entre los dos estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ ,





depende de la fuerza del campo magnético aplicado  $H_0$ . Cuanto mayor sea el campo magnético, mayor diferencia energética habrá entre los dos estados de espín. En la siguiente gráfica se representa el aumento de la diferencia energética entre los estados de espín con el aumento de la fuerza del campo magnético.

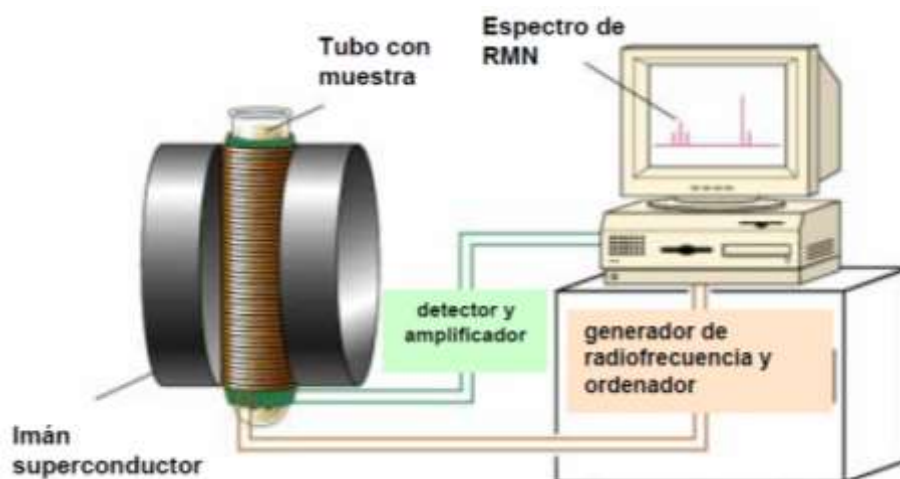
Cuando una muestra que contiene un compuesto orgánico es irradiada brevemente por un pulso intenso de radiación, los núcleos en el estado de espín  $\alpha$  son promovidos al estado de espín  $\beta$ . Esta radiación se encuentra en la región de las radiofrecuencias (rf) del espectro electromagnético por eso se le denomina radiación rf. Cuando los núcleos vuelven a su estado inicial emiten señales cuya frecuencia depende de la diferencia de energía ( $\Delta E$ ) entre los estados de espín  $\alpha$  y  $\beta$ .

El espectrómetro de RMN detecta estas señales y las registra como una gráfica de frecuencias frente a intensidad, que es el llamado espectro de RMN. El término resonancia magnética nuclear procede del hecho de que los núcleos están en resonancia con la radiofrecuencia o la radiación rf. Es decir, los núcleos pasan de un estado de espín a otro como respuesta a la radiación rf a la que son sometidos. La siguiente ecuación muestra la dependencia entre la frecuencia de la señal y la fuerza del campo magnético  $H_0$  (medida en Teslas, T).

$$\Delta E = h \nu = h \frac{\gamma}{2\pi} H_0 \quad \text{donde } \gamma = \text{radio giromagnético}$$

El valor del radio giromagnético depende del tipo de núcleo que se está irradiando; en el caso del  $^1\text{H}$  es de  $2.675 \times 10^8 \text{ T}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Si espectrómetro de RMN posee un imán potente, éste debe trabajar a una mayor frecuencia puesto que el campo magnético es proporcional a dicha frecuencia. Así por ejemplo, un campo magnético de 14.092 T requiere una frecuencia de trabajo de 600 MHz. Hoy en día los espectrómetros de RMN trabajan a 200,300, 400, 500 y 600 MHz.

A continuación, se muestra de forma esquemática los principales componentes de un equipo para medidas de resonancia magnética nuclear.



Como se observa, el espectrómetro de RMN consta de cuatro partes: 1. Un imán estable, con un controlador que produce un campo magnético preciso. 2. Un transmisor de radiofrecuencias, capaz de emitir frecuencias precisas. 3. Un detector para medir la absorción de energía de radiofrecuencia de la muestra. 4. Un ordenador y un registrador para realizar las gráficas que constituyen el espectro de RMN.

En los aparatos modernos el campo magnético se mantiene constante mientras un breve pulso de radiación rf excita a todos los núcleos simultáneamente. Como el corto pulso de radiofrecuencia cubre un amplio rango de frecuencias los protones individualmente absorben la radiación de frecuencia necesaria para entrar en resonancia (cambiar de estado de espín). A medida que dichos núcleos vuelven a su posición inicial emiten una radiación de frecuencia igual a la diferencia de energía entre estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuye con el tiempo a medida que todos los núcleos vuelven a su estado inicial.

Un ordenador recoge la intensidad respecto al tiempo y convierte dichos datos en intensidad respecto a frecuencia, esto es lo que se conoce con el nombre de transformada de Fourier (FT-RMN).

### Ejercicios

1- Defina los términos: Fotólisis, relajación vibracional, conversión interna, entrecruzamiento de sistemas, luminiscencia, fluorescencia, fosforescencia, espectro de emisión, espectro de excitación, eficiencia cuántica de fluorescencia, eficiencia cuántica de fosforescencia.

2- En la determinación de Cu en una solución acidificada con ácido sulfúrico, se transfirieron 5 mL de la solución en una celda de 1,0 cm de camino óptico y se observó, a la longitud de onda de máxima absorción, transmitancia de 0,753. Al añadir a la celda 1,00 mL de una solución estándar se sulfato cúprico 0,010 M (con los 5 mL de muestra aún presentes) se observó una transmitancia de 0,625. Determine la concentración de ion cúprico en la muestra original.

3- A partir de los espectros de absorbancia de dos sustancias coloreadas X, Y, en una celda de 1,0 cm se obtuvieron los siguientes resultados:

Solución	Concentración	A a 450 nm	A a 700 nm
X (solo)	$5,0 \times 10^{-4} M$	0,800	0,100
Y (solo)	$2,0 \times 10^{-4} M$	0,100	0,600
X + Y	Desconocido	0,600	1,000

Calcule las concentraciones de X y Y en la solución desconocida.



4- En el análisis espectrofotométrico para la determinación simultánea de una mezcla de iones dicromato y permanganato a 440 y 545 m en medio ácido, los valores de absorbancia medidos fueron 0,385 y 0,653, respectivamente a cada longitud de onda, en una celda de 1cm. Independientemente, la absorbancia de una solución  $8,33 \times 10^{-4}$  M de dicromato en medio ácido fue de 0,308 a 440 m y 0,009 a 545 m. Similarmente, una solución  $3,77 \times 10^{-4}$  M de permanganato tiene una absorbancia de 0,035 a 440 m y de 0,866 a 545 m. Calcule la absortividad molar de dicromato y permanganato a sus respectivas longitudes de onda y las concentraciones de las especies en la muestra

5- Al hacer reaccionar el ligando B- con el metal M+2 forman un complejo fuertemente coloreado. En un experimento se mantuvo constante la concentración del metal en  $2 \times 10^{-4}$  M y se varió la concentración del ligando, midiéndose la absorbancia de cada solución, se obtuvieron los resultados siguientes:

[B-] $\times 10^{-4}$ , M	0,25	0,5	0,75	1,0	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
Absorbancia	0,055	0,112	0,162	0,216	0,438	0,456	0,457	0,458	0,465	0,470

Grafique la absorbancia, en función de la relación molar ligando/catión. Determine: a) La absortividad molar del complejo. b) La estequiometría del complejo. c) La constante de formación del complejo e indique que método, se utilizó para el estudio de la reacción de formación del complejo.

6- La vitamina D2 (calcífero/C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>O), tiene una absorción máxima a 264 nm en alcohol y obedece la ley de Beer en un amplio rango de concentraciones con una absortividad molar de  $\epsilon = 18.200$  L/mol\*cm. ¿Qué rango de concentraciones expresada en g/L, puede ser usado para el análisis, si se quiere medir absorbancias entre 0,4 y 0,9? Asuma que b = 1,0 cm.

7- Una muestra de una amina de peso molecular desconocido, es convertida en el picrato de amina (una adición 1:1) por tratamiento con ácido pícrico (PM = 229 g/mol). La mayoría de los picratos de aminas tienen más o menos las mismas absortividades molares,  $\log \epsilon = 4,13$  a 380 nm en etanol al 95%. Una disolución de picrato de amina fue preparada disolviendo 0,03 g del material en exactamente 1 litro de etanol al 95%. La absorbancia de la solución en una celda de 1 cm, a 380 nm es de 0,8. Estimar el peso molecular de la amina desconocida.

### Tema 2: Introducción a la termodinámica

La Termodinámica es la rama de la Física que estudia a nivel macroscópico las transformaciones de la energía, y cómo esta energía puede convertirse en trabajo (movimiento). El punto de partida de la mayor parte de consideraciones termodinámicas son las llamadas leyes o principios de la Termodinámica. En términos sencillos, estas leyes definen cómo tienen lugar las transformaciones de energía.

Las variables termodinámicas o variables de estado son las magnitudes que se emplean para describir el estado de un sistema termodinámico. Dependiendo de la naturaleza del sistema termodinámico objeto de estudio, pueden elegirse distintos conjuntos de variables termodinámicas para describirlo. En el caso de un gas, estas variables son:

Masa ( $m$  o  $n$ ): es la cantidad de sustancia que tiene el sistema. En el Sistema Internacional se expresa respectivamente en kilogramos (kg) o en número de moles (mol).

Volumen ( $V$ ): es el espacio tridimensional que ocupa el sistema. En el Sistema Internacional se expresa en metros cúbicos ( $m^3$ ). Si bien el litro (l) no es una unidad del Sistema Internacional, es ampliamente utilizada. Su conversión a metros cúbicos es:  $1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$ .

Presión ( $p$ ): Es la fuerza por unidad de área aplicada sobre un cuerpo en la dirección perpendicular a su superficie. En el Sistema Internacional se expresa en pascales (Pa). La atmósfera es una unidad de presión comúnmente utilizada. Su conversión a pascales es:  $1 \text{ atm} \cong 105 \text{ Pa}$ .

Temperatura ( $T$  o  $t$ ): A nivel microscópico la temperatura de un sistema está relacionada con la energía cinética que tienen las moléculas que lo constituyen. Macroscópicamente, la temperatura es una magnitud que determina el sentido en que se produce el flujo de calor cuando dos cuerpos se ponen en contacto. En el Sistema Internacional se mide en kelvin (K), aunque la escala Celsius se emplea con frecuencia. La conversión entre las dos escalas es:  $T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273$ .

Energía ( $U$ ): La energía es la capacidad de un sistema de realizar trabajo. Un sistema físico puede tener energía en diversas formas, como ser, energía cinética, potencial, térmica, química, nuclear, masa, eléctrica, mecánica, etc. La termodinámica investiga la energía, sus manifestaciones y relaciones entre formas.

Cuando un sistema se encuentra en equilibrio, las variables termodinámicas están relacionadas mediante una ecuación denominada ecuación de estado.

Variables extensivas e intensivas

En termodinámica, una variable extensiva es una magnitud cuyo valor es proporcional al tamaño del sistema que describe. Esta magnitud puede ser expresada como suma de las magnitudes de un conjunto de subsistemas que formen el sistema original. Por ejemplo la masa y el volumen son variables extensivas.



Una variable intensiva es aquella cuyo valor no depende del tamaño ni la cantidad de materia del sistema. Es decir, tiene el mismo valor para un sistema que para cada una de sus partes consideradas como subsistemas del mismo. La temperatura y la presión son variables intensivas.

### **Sistema termodinámico**

Un sistema termodinámico (también denominado sustancia de trabajo) se define como la parte del universo objeto de estudio. Un sistema termodinámico puede ser una célula, una persona, el vapor de una máquina de vapor, la mezcla de gasolina y aire en un motor térmico, la atmósfera terrestre, etc.

El sistema termodinámico puede estar separado del resto del universo (denominado alrededores del sistema) por paredes reales o imaginarias. En este último caso, el sistema objeto de estudio sería, por ejemplo, una parte de un sistema más grande. Las paredes que separan un sistema de sus alrededores pueden ser aislantes (llamadas paredes adiabáticas) o permitir el flujo de calor (diatérmicas).

Los sistemas termodinámicos pueden ser aislados, cerrados o abiertos.

Sistema aislado: es aquél que no intercambia ni materia ni energía con los alrededores.

Sistema cerrado: es aquél que intercambia energía (calor y trabajo) pero no materia con los alrededores (su masa permanece constante).

Sistema abierto: es aquél que intercambia energía y materia con los alrededores.

Cuando un sistema está aislado y se le deja evolucionar un tiempo suficiente, se observa que las variables termodinámicas que describen su estado no varían. La temperatura en todos los puntos del sistema es la misma, así como la presión. En esta situación se dice que el sistema está en equilibrio termodinámico.

### **Equilibrio termodinámico**

En Termodinámica se dice que un sistema se encuentra en equilibrio termodinámico cuando las variables intensivas que describen su estado no varían a lo largo del tiempo.

Cuando un sistema no está aislado, el equilibrio termodinámico se define en relación con los alrededores del sistema. Para que un sistema esté en equilibrio, los valores de las variables que describen su estado deben tomar el mismo valor para el sistema y para sus alrededores. Cuando un sistema cerrado está en equilibrio, debe estar simultáneamente en equilibrio térmico y mecánico.

Equilibrio térmico: la temperatura del sistema es la misma que la de los alrededores.

Equilibrio mecánico: la presión del sistema es la misma que la de los alrededores.



### Ecuación de estado

Una ecuación de estado es una ecuación que relaciona, para un sistema en equilibrio termodinámico, las variables de estado que lo describen. Tiene la forma general:

$$f(p, V, T) = 0$$

No existe una única ecuación de estado que describa el comportamiento de todas las sustancias para todas las condiciones de presión y temperatura.

### Ecuación de estado de un gas ideal

La ecuación de estado más sencilla es aquella que describe el comportamiento de un gas cuando éste se encuentra a una presión baja y a una temperatura alta. En estas condiciones la densidad del gas es muy baja, por lo que pueden hacerse las siguientes aproximaciones: no hay interacciones entre las moléculas del gas, el volumen de las moléculas es nulo.

La ecuación de estado de un gas ideal es el resultado de combinar dos leyes empíricas válidas para gases muy diluidos: la ley de Boyle y la ley de Charles.

La ley de Boyle (1662) da una relación entre la presión de un gas y el volumen que ocupa a temperatura constante. Dicha ley establece que el producto de la presión por el volumen de un gas a temperatura constante es constante. Matemáticamente:  $pV = \text{cte}$

La ley de Charles (1787) establece que, a presión constante, el cociente entre el volumen que ocupa un gas y su temperatura, expresada en kelvin (K), es una constante:  $V/T = \text{cte}$

Combinando en una sola ecuación la ley de Boyle y la ley de Charles se obtiene:  $pV/T = \text{cte}$

Para un mol de gas, la constante que aparece en el segundo miembro de la ecuación anterior es la constante universal de los gases ideales R, por lo que la ecuación de estado de un gas ideal es:  $pV = nRT$

Un sistema termodinámico puede describir una serie de transformaciones que lo lleven desde un cierto estado inicial (en el que el sistema se encuentra a una cierta presión, volumen y temperatura) a un estado final en que en general las variables termodinámicas tendrán un valor diferente. Durante ese proceso el sistema intercambiará energía con los alrededores.

Los procesos termodinámicos pueden ser de tres tipos:

**Cuasi estático:** es un proceso que tiene lugar de forma infinitamente lenta. Generalmente este hecho implica que el sistema pasa por sucesivos estados de equilibrio, en cuyo caso la transformación es también reversible.

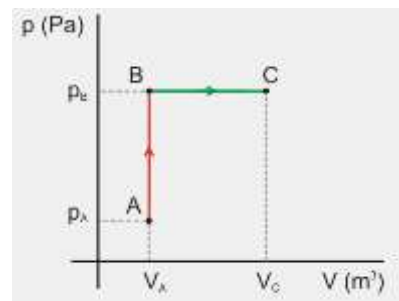
**Reversible:** es un proceso que, una vez que ha tenido lugar, puede ser invertido (recorrido en sentido contrario) sin causar cambios ni en el sistema ni en sus alrededores.



Irreversible: es un proceso que no es reversible. Los estados intermedios de la transformación no son de equilibrio.

### Diagrama p - V

Una forma de representar gráficamente los estados y las transformaciones que experimenta un sistema es el llamado diagrama de Clapeyron o diagrama p - V. En el eje vertical se representa la presión y en el horizontal el volumen. Cualquier estado de equilibrio, definido por sus variables (p, V), se representa mediante un punto en dicho diagrama. La temperatura de dicho estado se obtiene haciendo uso de la ecuación de estado.



En la figura superior se han representado dos transformaciones en un diagrama p - V. La primera de ellas (A-B) es una transformación isocora (tiene lugar a volumen constante), y la B-C es una transformación isóbara (a presión constante). Ambas son transformaciones reversibles puesto que, al estar representados en el diagrama todos los estados intermedios entre el estado inicial y el final, deben ser necesariamente de equilibrio. Si no lo fueran, las variables termodinámicas no estarían bien definidas en ellos.

### Calor

El calor (representado con la letra Q) es la energía transferida de un sistema a otro (o de un sistema a sus alrededores) debido en general a una diferencia de temperatura entre ellos. El calor que absorbe o cede un sistema termodinámico depende normalmente del tipo de transformación que ha experimentado dicho sistema. Dos o más cuerpos en contacto que se encuentran a distinta temperatura alcanzan, pasado un tiempo, el equilibrio térmico (misma temperatura). Este hecho se conoce como *Principio Cero de la Termodinámica*.

Un aspecto del calor que conviene resaltar es que los cuerpos no almacenan calor sino energía interna. El calor es por tanto la transferencia de parte de dicha energía interna de un sistema a otro, con la condición de que ambos estén a diferente temperatura. Sus unidades en el Sistema Internacional son los julios (J). La expresión que relaciona la cantidad de calor que intercambia una masa m de una cierta sustancia con la variación de temperatura  $\Delta T$  que experimenta es:  $Q = mc\Delta T$ , donde c es el calor específico de la sustancia. El calor específico (o capacidad calorífica específica) es la energía necesaria para elevar en un 1 grado la temperatura de 1 kg de masa. Sus unidades en el Sistema Internacional son J/kg K. Cuando se trabaja con gases es bastante habitual expresar la cantidad de sustancia en términos del número de moles n. En este caso, el calor específico se denomina capacidad calorífica molar C.

Criterio de signos: el calor absorbido por un cuerpo será positivo y el calor cedido negativo.

Para un gas ideal se definen dos capacidades caloríficas molares: a volumen constante ( $C_v$ ), y a presión constante ( $C_p$ ).

$C_v$ : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una transformación isocora.

$C_p$ : es la cantidad de calor que es necesario suministrar a un mol de gas ideal para elevar su temperatura un grado mediante una transformación isóbara.

El valor de ambas capacidades caloríficas puede determinarse con ayuda de la teoría cinética de los gases ideales. Los valores respectivos para gases monoatómicos y diatómicos se encuentran en la siguiente tabla:

	Monoatómico	Diatómico
$C_v$	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
$C_p$	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$

### Calor latente de un cambio de fase

Cuando se produce un cambio de fase, la sustancia debe absorber o ceder una cierta cantidad de calor para que tenga lugar. El calor absorbido o cedido en un cambio de fase no se traduce en un cambio de temperatura, ya que la energía suministrada o extraída de la sustancia se emplea en cambiar el estado de agregación de la materia. Este calor se denomina calor latente.

Calor latente (L) o calor de cambio de estado, es la energía absorbida o cedida por unidad de masa de sustancia al cambiar de estado. De sólido a líquido este calor se denomina calor latente de fusión, de líquido a vapor calor latente de vaporización y de sólido a vapor calor latente de sublimación.

El calor latente para los procesos inversos tiene el mismo valor en valor absoluto, pero serán negativos porque en este caso se trata de un calor cedido. En el Sistema Internacional, el calor latente se mide en J/kg.

La cantidad de calor que absorbe o cede una cantidad  $m$  de sustancia para cambiar de fase viene dada por:  $Q=mL$ , este calor será positivo o negativo dependiendo del cambio de fase que haya tenido lugar.

### Trabajo

El trabajo de un sistema es cualquier cantidad que fluye a través de la frontera de un sistema durante un cambio de estado, pudiendo elevar un cuerpo en el entorno. Es decir, es la capacidad y la intensidad de un sistema para producir cambios en su entorno. El trabajo aparece sobre la frontera de un sistema, aparece en un cambio de estado, se manifiesta por su producción de cambios en el entorno.

Criterio de signos: El trabajo es una cantidad algebraica, cuyos signos son convenidos como positivo al elevar la masa (el trabajo fluye hacia el entorno) o como negativo al hacerla descender (el trabajo fluye desde el entorno).

### Primer Principio de la Termodinámica.

Un sistema termodinámico puede intercambiar energía con su entorno en forma de trabajo y de calor, y acumula energía en forma de energía interna. La relación entre estas tres magnitudes viene dada por el principio de conservación de la energía.



Para establecer el principio de conservación de la energía retomamos la ecuación estudiada en la página dedicada al estudio de sistemas de partículas que relaciona el trabajo de las fuerzas externas ( $W_{\text{ext}}$ ) y la variación de energía propia ( $\Delta U$ ):

$$W_{\text{ext}} = \Delta U$$

Nombramos igual a la energía propia que a la energía interna porque coinciden, ya que no estamos considerando la traslación del centro de masas del sistema (energía cinética orbital).

Por otra parte, el trabajo de las fuerzas externas es el mismo que el realizado por el gas pero cambiado de signo: si el gas se expande realiza un trabajo ( $W$ ) positivo, en contra de las fuerzas externas, que realizan un trabajo negativo; y a la inversa en el caso de una compresión. Además, ahora tenemos otra forma de suministrar energía a un sistema que es en forma de calor ( $Q$ ).

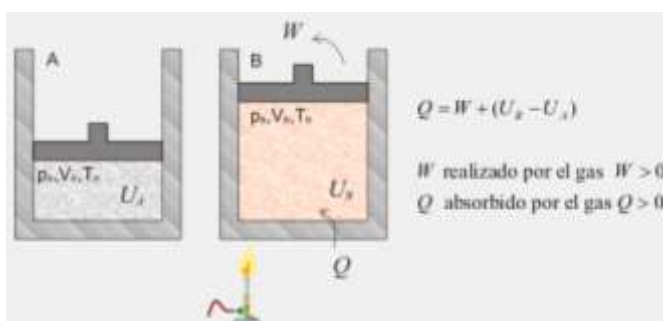
$$W_{\text{ext}} + Q = \Delta U \rightarrow -W + Q = \Delta U$$

Luego la expresión final queda:

$$Q = W + \Delta U$$

Este enunciado del principio de conservación de la energía aplicado a sistemas termodinámicos se conoce como Primer Principio de la Termodinámica.

Para aclarar estos conceptos consideremos el siguiente ejemplo: un recipiente provisto de un pistón contiene un gas ideal que se encuentra en un cierto estado A. Cuando desde el exterior se le suministra calor al gas ( $Q > 0$ ) su temperatura aumenta y según la Ley de Joule, su energía interna también ( $U_B > U_A$ ). El gas se expande por lo que realiza un trabajo positivo. El primer principio nos da la relación que deben cumplir estas magnitudes:



Si el recipiente tuviera paredes fijas, el gas no podría realizar trabajo, por lo que el calor suministrado se invertiría íntegramente en aumentar la energía interna. Si el recipiente estuviera aislado térmicamente del exterior ( $Q=0$ ) el gas al expandirse realizaría un trabajo a costa de su energía interna, y en consecuencia esta última disminuiría (el gas se enfriaría).

#### Forma diferencial del Primer Principio

Si el proceso realizado por el gas es reversible, todos los estados intermedios son de equilibrio por lo que las variables termodinámicas están bien definidas en cada instante a lo largo de la transformación. En esta situación podemos escribir el primer principio de la siguiente manera:

$$\partial Q = \partial W + dU$$

La diferencia de símbolos empleados para designar la diferencial del calor, del trabajo y de la energía interna representa que la energía interna es una función de estado, mientras que el calor y el trabajo dependen de la transformación que describe un sistema.

### Segundo principio de la termodinámica

El Primer Principio de la Termodinámica implica que en todo proceso termodinámico la energía se conserva. Sin embargo, este principio no es suficiente para determinar si un proceso concreto puede ocurrir o no. Por ejemplo, en un proceso cíclico, se puede convertir todo el trabajo en calor pero no se puede producir el proceso inverso, es decir, transformar todo el calor absorbido en trabajo aunque en este caso tampoco se viole el Primer Principio. Mediante ese ejemplo se deduce también que no todas las formas de energía son igualmente aprovechables.

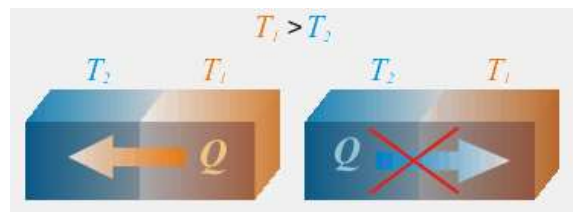
Por ello, es necesario establecer otro principio (Segundo Principio de la Termodinámica) que indique cuándo un proceso puede ocurrir y cuándo no, aunque se siga cumpliendo el Primer Principio. En este tema se darán varios enunciados del Segundo Principio, siendo todos ellos equivalentes.

Se definirá también una nueva función de estado, llamada entropía (S), que permitirá caracterizar en qué sentido tienen lugar los procesos termodinámicos.

### Ejemplos

Se presentan algunos casos en los que el proceso siempre tiene lugar en el mismo sentido, aunque si ocurriera en el sentido inverso no se violaría el Primer Principio.

Conducción de calor de un cuerpo caliente a otro frío: cuando ponemos en contacto dos cuerpos a distinta temperatura el calor siempre se transfiere del cuerpo caliente al cuerpo frío, nunca en sentido contrario.



### **Definición de entropía. Teorema de Clausius**

El concepto de entropía nace de la necesidad de cuantificar el segundo principio. El segundo principio en su enunciado de Kelvin - Planck ("No es posible ninguna transformación cíclica que transforme íntegramente el calor absorbido en trabajo") pone una limitación a cómo pueden funcionar las máquinas térmicas pero, como veremos, la entropía nos permitirá cuantificar la irreversibilidad de diferentes procesos termodinámicos.

Las expresiones del rendimiento de una máquina y del rendimiento de la máquina de Carnot son respectivamente:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \quad \eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



Como el rendimiento de cualquier máquina trabajando entre dos focos térmicos es siempre menor o igual que el de la máquina de Carnot trabajando entre los mismos focos (teorema de Carnot), entre las dos ecuaciones anteriores puede establecerse:

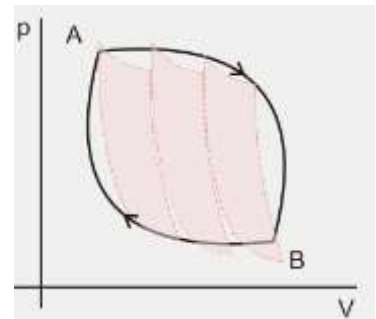
$$\frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

Operando con la expresión anterior se llega a:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

Siendo válido el signo igual para un ciclo reversible y el menor para un ciclo irreversible.

Vamos a utilizar la expresión anterior para definir la función entropía que, como se verá a continuación, es una función de estado. Para ello, supongamos que tenemos un ciclo (ABA) cualquiera recorrido reversiblemente como el representado en la siguiente figura:



Se puede demostrar que este ciclo puede ser recubierto por N ciclos de Carnot (representados en rosa), de tal manera que para ellos se cumple (el ciclo ABA es reversible):

$$\sum_{i=1}^N \frac{\delta Q_1^i}{T_1^i} + \frac{\delta Q_2^i}{T_2^i} = 0$$

Como puede apreciarse en la figura, si el número N de ciclos es muy pequeño, el recubrimiento del ciclo original será malo. Cuanto mayor sea N mejor será dicho recubrimiento. En el límite en que N tiende a infinito, debemos sustituir el sumatorio de la expresión anterior por una integral:

$$\oint \frac{\delta Q_R}{T} = 0$$

Donde el subíndice R denota que el calor que aparece en la ecuación anterior ha de ser intercambiado reversiblemente. La función entropía (S) se define:

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

Y es una función de estado, ya que su integral evaluada en una trayectoria cerrada es nula.

En el Sistema Internacional, la unidad de entropía es el J/K.

Si el ciclo de la figura hubiera sido recorrido irreversiblemente, habría que utilizar el signo menor en la discusión anterior, por lo que la forma final de la integral en un circuito cerrado es:

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



Expresión que se conoce como teorema de Clausius.

### Aplicación a procesos reversibles de un gas ideal

A continuación se calcula la variación de entropía para las cuatro transformaciones reversibles más habituales que puede experimentar un gas ideal.

#### Transformación adiabática

Una transformación adiabática se caracteriza porque la sustancia de trabajo no intercambia calor, es decir:

$$\delta Q = 0 \Rightarrow dS = \frac{\delta Q}{T} = 0$$
$$\Delta S_{12} = \int_1^2 dS = S_2 - S_1 = 0$$

Se cumple entonces que entre dos estados 1 y 2 unidos por una transformación adiabática reversible la entropía no varía; por ello estas transformaciones se denominan también isentrópicas.

#### Transformación isotérmica

Teniendo en cuenta que la temperatura es constante podemos sacarla fuera de la integral en el cálculo de la variación de entropía:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 \delta Q = \frac{Q_{12}}{T}$$

Esta expresión se utiliza para calcular la variación de entropía de un foco térmico (dispositivo capaz de absorber o ceder calor sin modificar su temperatura).

Haciendo uso de la expresión que da el calor intercambiado en una transformación isoterma experimentada por un gas ideal:

$$\Delta S_{12} = \frac{Q}{T} = \frac{nR T \ln(V_2/V_1)}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

#### Transformación isocora

Una transformación isocora es aquella en que el volumen permanece constante. Utilizando la expresión que da el calor intercambiado en una transformación isocora se obtiene:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = nC_v \int_1^2 \frac{dT}{T}$$
$$\Delta S_{12} = nC_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$



### Transformación isóbara

Para calcular la variación de entropía en una transformación isóbara se sigue un procedimiento análogo al anterior; la única diferencia es que la capacidad calorífica para esta transformación es la capacidad calorífica a presión constante de un gas ideal:

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = nC_p \int_1^2 \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{12} = nC_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Como puede observarse, en las dos últimas transformaciones un aumento de temperatura conlleva un aumento de entropía.

### **Aplicación a procesos irreversibles**

La definición de la función entropía implica que, para poder calcular su variación entre dos estados determinados de un sistema, estos han de estar conectados por una transformación reversible. Sin embargo, hay situaciones en las que un sistema termodinámico pasa desde un estado inicial a uno final a través de una transformación irreversible. ¿Cómo se calcula la variación de entropía en estos casos? A continuación se presenta un ejemplo, la denominada expansión libre de Joule.

### Expansión libre de Joule

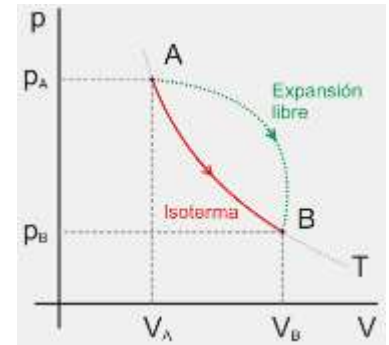
En la siguiente figura se ha representado un recipiente aislado adiabáticamente del exterior dividido en dos compartimentos. En el compartimento de la izquierda hay un gas ideal y en el de la derecha se ha hecho el vacío. Cuando se elimina la pared central, el gas ideal se expande irreversiblemente hasta ocupar todo el volumen disponible.



¿Cuál es la variación de entropía entre los estados iniciales y final del sistema? Como el recipiente está aislado del exterior, durante la transformación no se produce intercambio de calor. Tampoco se realiza trabajo, ya que el gas se expande contra el vacío. Por tanto, utilizando el primer principio de la Termodinámica:

$$\left. \begin{array}{l} W = 0 \\ Q_i = 0 \end{array} \right| \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow T_A = T_B = T$$

Se deduce que la temperatura inicial del gas ideal es la misma que la final. Como el calor intercambiado durante el proceso no puede utilizarse para calcular la variación de entropía (puesto que fue intercambiado irreversiblemente), se toma una transformación reversible que conecte los mismos estados iniciales y final del sistema, como se muestra en rojo en la siguiente figura.



Esta transformación es una isoterma. La variación de entropía en una transformación isoterma de un gas ideal viene dada por:

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A = \frac{Q_R}{T} = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

Como la entropía es una función de estado, la variación de entropía entre los mismos estados inicial y final A y B sea cual sea la transformación que los una (en particular, la expansión libre) será la calculada en la expresión anterior.

### Variación de entropía del universo

Desde el punto de vista de la Termodinámica, el universo es el conjunto constituido por un sistema y sus alrededores. Es, por tanto, un sistema aislado (no hay nada fuera de él). De la misma manera en que se puede calcular la variación de entropía de un sistema termodinámico entre dos estados, puede calcularse la variación de entropía de sus alrededores (todo lo que ha interactuado con nuestro sistema). La suma de ambas magnitudes se denomina variación de entropía del universo.

Como el universo es un sistema aislado, utilizando el teorema de Clausius se tiene que, para el universo:

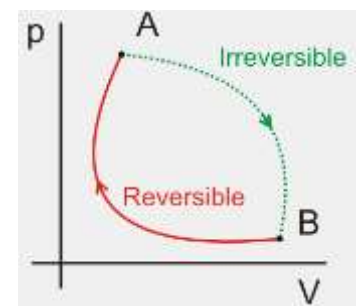
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

Donde el signo igual es aplicable para una transformación reversible y el signo menor que cuando dicha transformación es irreversible. A continuación se analiza cada caso por separado.

### Transformación irreversible

En el siguiente diagrama p - V se ha representado un ciclo irreversible.

Está constituido por dos transformaciones: la AB (representada en verde en la figura), que es irreversible, y la BA (en rojo) que es reversible. Como el ciclo en su conjunto es irreversible, debemos aplicar el teorema de Clausius con el signo menor:



$$\oint \frac{\delta Q}{T} < 0 \quad \text{ciclo irreversible}$$



La integral de línea que aparece en la ecuación anterior puede ser descompuesta en la suma de las integrales evaluadas en cada etapa del ciclo, quedando:

$$\int_{A \text{ irrev}}^B \frac{\delta Q_I}{T} + \int_{B \text{ rev}}^A \frac{\delta Q_R}{T} < 0$$

$$\int_{A \text{ irrev}}^B \frac{\delta Q_I}{T} < - \int_{B \text{ rev}}^A \frac{\delta Q_R}{T} = - (S_A - S_B) = S_B - S_A$$

Ya que la integral evaluada a lo largo del tramo reversible es precisamente la variación de entropía entre los estados B y A. Por tanto,

$$\Delta S_{AB} = S_B - S_A > \int_{A \text{ irrev}}^B \frac{\delta Q_I}{T}$$

Expresión conocida como desigualdad de Clausius.

El significado físico de esta ecuación es que la variación de entropía entre dos estados cualesquiera será siempre mayor que la integral del calor intercambiado irreversiblemente entre los dos estados partidos por la temperatura.

Como aplicación de esta expresión, la variación de entropía en la expansión libre de Joule ha de ser mayor que cero (como efectivamente lo es) ya que el calor intercambiado en esta transformación irreversible es cero.

Como el universo es un sistema aislado, cuando en el universo se produce una transformación cualquiera AB irreversible el calor intercambiado es cero, por lo que:

$$\Delta S_U > \int_A^B \frac{\delta Q_I}{T} = 0 \quad \boxed{\Delta S_U > 0}$$

Es decir, la entropía del universo siempre crece para cualquier transformación irreversible que se produzca.

### Transformación reversible

Cuando en el universo tiene lugar una transformación reversible, debemos tomar el signo igual:

$$\Delta S_U = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} = 0 \quad \boxed{\Delta S_U = 0}$$

Agrupando ambos resultados:

$$\boxed{\Delta S_U \geq 0}$$

Esta afirmación constituye un nuevo enunciado del Segundo Principio:

“La entropía es una función de estado que, evaluada para todo el universo, aumenta en una transformación irreversible y permanece constante en una transformación reversible.”

### Procesos reales e ideales

Ningún proceso real es cuasi estático, sino que todos son espontáneos, con una mayor o menor cantidad de topes. Mientras más topes existan (físicos o no), más tiende a ser cuasi estático el proceso y por lo tanto, más reversible, aunque nunca se conseguirá esta condición.

De esta manera, la máxima cantidad de trabajo que el sistema puede generar es 0 (en un proceso cuasi estático).

### Termodinámica para una fase homogénea de composición constante

Partimos de la combinación de la primera y segunda ley de la termodinámica para un sistema cerrado:

$$\partial Q - \partial W = dU$$

Por otro lado  $dS = (\partial Q/T)_{\text{rev}} = T dS$  y el trabajo termodinámico es  $\partial W = PdV$ , por lo que:

$$dU = T dS - P dV$$

Esta es la primera relación fundamental desarrollada para procesos reversibles, pero como las propiedades no dependen de la trayectoria, se aplicará a cualquier proceso homogéneo de composición constante.

A partir de las ecuaciones queda definida una nueva propiedad, la entalpía:

$$H = U - (-PV) \rightarrow H = U + PV, \text{ diferenciando: } dH = dU + P dV + V dp$$

Por otro lado, también se puede definir otra propiedad llamada energía de Helmholtz (A):

$$A = U - TS, \text{ diferenciando } dA = dU - T dS - S dT, \text{ que reordenando es } dA = - S dT - P dV$$

Finalmente se define la energía libre de Gibbs, que permite por primera vez, predecir el curso de una reacción:

$$G = U - (-PV) - TS \rightarrow G = H - TS, \text{ diferenciando } dG = dH - TdS - SdT$$

### Ejercicios

- 1- El volumen de agua en un tanque abierto es de  $2 \times 10^6$  litros ¿Qué cantidad de calor cede el agua durante una tarde en que su temperatura desciende  $20^\circ\text{C}$  a  $18^\circ\text{C}$ ?
- 2- ¿Cuál es la variación de temperatura que sufre un trozo de latón de 450 gr al perder 1.800 cal? ( $C_{\text{latón}} = 0,094 \text{ cal/gr } ^\circ\text{C}$ )
- 3- ¿Cuántas calorías requiere un bloque de hielo de 40 kg a  $-20^\circ\text{C}$  para pasar, a presión atmosférica normal, al estado?: a) líquido a  $40^\circ\text{C}$ . b) vapor a  $100^\circ\text{C}$ . c) 20 Kg. de líquido a  $100^\circ\text{C}$  en equilibrio con su vapor. (Considere  $L_f = 80 \text{ cal/gr}$ ;  $L_v = 540 \text{ cal/gr}$  y  $c_p$ , hielo =  $0,5 \text{ cal/gr } ^\circ\text{C}$ )
- 4- Un trozo de platino de 200 gr a  $150^\circ\text{C}$  se introduce en un recipiente adiabático que tiene 200 gr de agua a  $50^\circ\text{C}$  ( $c_p$  platino =  $0,032 \text{ cal/gr } ^\circ\text{C}$ ). Desprecie la capacidad calorífica del recipiente.  
a) Responda sin hacer cuentas: ¿espera que la temperatura de equilibrio sea mayor, igual o menor que la



media entre 150 y 50 °C? Explique. b) Calcule la temperatura de equilibrio que alcanza la mezcla. c) Repita el cálculo, suponiendo que la capacidad calorífica del recipiente no es despreciable, sino que vale 20 cal/°C.

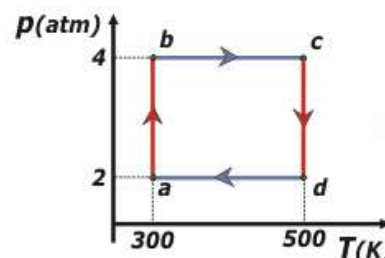
5- En un recipiente adiabático que contiene 550 g de agua a 22°C, se echan 300 g de plomo fundido (líquido) a 327°C. Puede despreciarse la capacidad calorífica del recipiente. Consulte los datos que necesite en la tabla adjunta y determine: a) La temperatura del agua cuando finaliza la solidificación del plomo. b) La temperatura de equilibrio del sistema agua-plomo.

	<i>Calor esp. del sólido (cal/gr °C)</i>	<i>Calor latente de fusión (cal/gr)</i>	<i>Calor esp. del líquido (cal/gr °C)</i>	<i>Temp. De fusión/solid. (°C)</i>
<b>Plomo</b>	<b>0,031</b>	<b>5,5</b>	<b>Sin dato</b>	<b>327</b>
<b>Agua</b>	<b>0,5</b>	<b>80</b>	<b>1</b>	<b>0</b>

6- Si el calor latente de evaporación del agua a 1atm es de 540 cal/gr. ¿Cuál es la masa máxima de agua a 100 °C que podemos evaporar durante 3 min con un calefactor de 900 W?

7- Un hombre de 70 kg andando en bicicleta entrega una potencia mecánica de 100 W. La tasa metabólica (rapidez con la que varía la energía interna de un ser vivo) para la actividad "andar en bicicleta", para un hombre de 70 kg, es aproximadamente 500 W. Entonces, calcular la cantidad de calor que el hombre entrega al medio exterior si marcha en bicicleta durante 4 horas es, expresada en kilocalorías.

8- Un mol de gas ideal evoluciona cumpliendo el ciclo de la figura, en sentido abcda. a) Efectúe el gráfico de presión en función de volumen. b) En el cuadro adjunto indique, sin efectuar cálculos, los signos del trabajo y del calor intercambiado y de la variación de energía interna del gas, en cada evolución y en el ciclo.

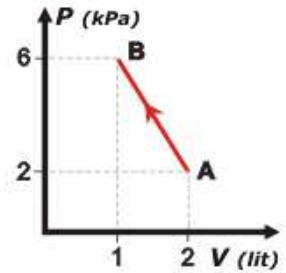


9- Un recipiente rígido y adiabático de volumen 2 m<sup>3</sup> está dividido por una pared interna en dos partes iguales. Un gas ideal monoatómico ocupa la mitad del mismo. La presión del gas es 100 kPa y su temperatura, 300 K. La otra mitad del recipiente se encuentra evacuada. Se quita la pared que separa ambas mitades dejando que el gas se expanda libremente: a) calcule el trabajo realizado por el gas y la variación de su energía interna; b) ¿cuál es la temperatura final del gas? c) ¿cuáles de las respuestas anteriores no cambian si el gas no es ideal?

10- Un gas absorbe 20 kcal y se expande contra una presión exterior de 1,2 atm desde un volumen de 5 litros hasta triplicar su volumen. ¿Cuál es la variación de su energía interna?

11- Un mol de un gas ideal monoatómico ( $c_p = 5R/2$ ) ocupa un volumen de 120 dm<sup>3</sup> a una presión de 12,8 kPa. Se le entrega calor de manera que el gas se expande isobárica y reversiblemente hasta ocupar un volumen de 300 dm<sup>3</sup>. Calcule: a) el trabajo realizado por el gas, b) la variación de energía interna del gas.

12- Un gas ideal diatómico evoluciona entre los estados A y B. a) Hallar el calor que el gas intercambia con su entorno si dicho proceso es reversible y sigue la evolución indicada en la figura entre los estados A y B. b) Posteriormente se lleva el gas desde el estado B hasta el estado A mediante un proceso irreversible, cediendo 3 J de calor hacia el ambiente. Hallar el trabajo hecho por el gas en este proceso. ¿Es un trabajo entregado o recibido por el gas?



13- Un kilogramo de hielo a 0°C se funde hasta transformarse totalmente en agua líquida a 0°C en un ambiente a 20°C. a) ¿Cuánto ha variado la entropía del hielo? b) ¿Cuánto ha variado la entropía del Universo? c) ¿Cómo debería procederse para realizar el mismo proceso en forma reversible?

14- Un mol de gas ideal evoluciona en forma reversible desde una presión de 1,2 atm y un volumen de 5 litros hasta una presión de 4 atm y un volumen de 1,5 litros. En esa evolución, calcular la variación de energía interna del gas ( $\Delta U$ ) y la variación de entropía del gas ( $\Delta S$ ).

15- Se introducen 50 gramos de vapor de agua a 100°C y 50 gramos de hielo a 0°C dentro de un recipiente adiabático de capacidad calorífica despreciable. ¿Cuánto valdrá la temperatura de equilibrio? ¿Cuánto valdrá la variación de entropía del sistema? ( $L_{vap} = 540 \text{ cal/gr}$ ;  $L_f = 80 \text{ cal/gr}$ ;  $c = 1 \text{ cal/gr}^\circ\text{C}$ )

16- Un recipiente cerrado contiene 200 gr de hielo y 100 gr de agua en equilibrio térmico. Se coloca en su interior una resistencia eléctrica de 100 W que alcanza una temperatura constante de 327°C. En esas condiciones se derriten 100 gr de hielo, al cabo de cierto intervalo de tiempo. a) ¿Al cabo de cuánto tiempo se completa el proceso descrito? b) ¿Cuál es la variación de la entropía del universo en ese lapso?

17- Responde, razonando cada caso, a las preguntas referidas a la reacción:  $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g})$  a) Si el valor de  $\Delta G = -742,2 \text{ kJ/mol}$ , ¿hacia dónde ocurre la reacción? ¿Es espontánea o no? b) ¿Hacia dónde ocurre la reacción si se le agrega  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ? c) Para que la reacción llegue al equilibrio, ¿cuál sería el valor de  $\Delta G$ ? d) Basándose en el valor de  $\Delta S = 87,4 \text{ J/mol K}$ , calcular  $\Delta H$ .

18- .Calcula: a) la variación de entalpía de formación del propano en condiciones estándar) la variación de energía interna de formación del propano en condiciones estándar. DATOS: Entalpías estándar de combustión (kJ/mol) para el agua en estado líquido: C (s): -393,5; H<sub>2</sub> (g): -285,5; propano: -2218,8.

19- Indique, razonadamente, si cada una de las siguientes proposiciones, relativas a la variación de energía libre de Gibbs, es verdadera o falsa: a) Puede ser positiva o negativa, pero nunca puede ser cero. b) Es independiente de la temperatura. c) Cuando  $\Delta G$  es negativo, la reacción es espontánea.

20- Explique cómo variará con la temperatura la espontaneidad de una reacción química en la que  $\Delta H^\circ < 0$  y  $\Delta S^\circ < 0$ , suponiendo que ambas magnitudes permanecen constantes con la variación de temperatura.





- 21- Un mol de gas ideal a  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $1\text{ atm}$  de presión se comprime adiabática y reversiblemente hasta una presión final de  $10\text{ atm}$ . Calcular la temperatura final  $T_2$ ,  $Q$ ,  $W$ ,  $\Delta E$  y  $\Delta H$ . Para un gas monoatómico,  $C_v = 3\text{ cal/mol K}$ .
- 22- Suponiendo que el  $\text{CO}_2$  se comporta como un gas ideal, calcular el trabajo hecho por  $10\text{ g}$  del mismo en la expansión isotérmica y reversible desde un volumen de  $5\text{ lt.}$  a  $10\text{ lt.}$ , a temperatura de  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$ . ¿Cuáles son los valores de  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta E$  y  $\Delta H$  en este proceso?
- 23- Ocho gramos de oxígeno a  $27\text{ }^{\circ}\text{C}$  bajo una presión de  $10\text{ atm}$  se expanden adiabática y reversiblemente hasta la presión final de  $1\text{ atm}$ . Hallar la temperatura final y los valores de  $W$ ,  $Q$ ,  $\Delta E$  y  $\Delta H$ .
- 24- Una muestra de urea cristalizada, que pesa  $1.372\text{ g}$ , se ha quemado en una bomba calorimétrica, cuya capacidad calorífica efectiva es de  $1176\text{ cal/ }^{\circ}$ . La temperatura ha variado desde  $21.34$  a  $24.29^{\circ}\text{C}$ . Los productos de reacción son dióxido de carbono, agua líquida y gas nitrógeno. (Peso molecular de la urea =  $60.05\text{ g/mol}$ ). a) ¿Cuál es la variación en  $\text{cal / mol}$  de  $\Delta E$  en el sistema en reacción para el proceso de combustión? b) ¿Cuál es el valor de  $H$  para la combustión de la urea en  $\text{kcal por mol}$ ?
- 25- Un mol de un gas ideal monoatómico se lleva del estado 1 ( $22.4\text{ lt.}$  y  $273\text{ K}$ ) al estado 2 ( $2\text{ atm}$  y  $303\text{ K}$ ). Calcular  $E$ ,  $H$  y  $S$ . ( $C_v = 3\text{ cal/mol}$ ;  $C_p = 5\text{ cal/mol}$ )
- 26- Un mol de gas ideal, inicialmente a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se expande: a) isotérmica y reversiblemente desde  $20$  a  $40\text{ l.}$  b) contra una presión de oposición cero (expansión de Joule) desde  $20$  a  $40\text{ l.}$  Calcular  $E$ ,  $S$ ,  $Q$  y  $W$ , para (a) y (b). Obsérvese la relación entre  $S$  y  $Q$  en (a) y (b).

### Tema 3: Equilibrio químico y sistemas de composición variable.

La energía libre de Gibbs depende de la temperatura y la presión. Además, depende de la composición del sistema.

$$G = G_{(T,p,n_1,n_2)} \Rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} \cdot dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} \cdot dp + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2} \cdot dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2}\right)_{p,n_1,T} \cdot dn_2$$

Suponiendo que el sistema se compone solo de dos sustancias, aunque se pueden extrapolar los mecanismos utilizados a cualquier número de éstas.

Por la ecuación fundamental,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n_1,n_2} = -S \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n_1,n_2} = V$$

### Potencial químico

Se define al *potencial químico* de una sustancia  $i$  como

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n} = \mu_i$$

El potencial químico de una sustancia representa el aumento de la energía libre de Gibbs en un sistema de composición variable al modificar infinitesimalmente su concentración, manteniendo todas las otras variables constantes, por mol de sustancia agregada.

El potencial químico es una propiedad intensiva por ser la derivada entre dos propiedades extensivas.

Teniendo un sistema no en equilibrio, con una región de potencial  $\mu_i^A$  y otro de  $\mu_i^B$ . Para equilibrarse, la energía libre de Gibbs deberá igualarse en ambos sectores. Como el potencial es una propiedad intensiva, la modificación de  $G$  proviene solamente de los cambios de moles. En el sector A,  $dG^A = \mu_i^A \cdot dn_i$  y en el B,  $dG^B = \mu_i^B \cdot (-dn_i)$  donde el signo menos solo tiene carácter de oposición de sentidos.

De esta manera,

$$dG = dG^A + dG^B = dn_i \cdot (\mu_i^A - \mu_i^B)$$

Por lo tanto, si  $\mu_i^A < \mu_i^B$ ,  $dG$  es negativo y la transferencia de materia es espontánea. Es decir, la sustancia  $i$  fluye desde el sector de mayor potencial hacia el de menor, de ahí su denominación como *potencial*.

La transferencia continúa hasta igualar los  $\mu_i$  en todo el sistema, y esta es la condición de equilibrio.



### Energía de Gibbs de una mezcla

Supongamos un sistema inicial en equilibrio, a temperatura, presión y composición del resto de las sustancias constantes, con una frontera definida. Supongamos, que la frontera se achica lo suficiente para no encerrar ninguna cantidad de moles, y por lo tanto el sistema tendrá una  $G = 0$ . Luego, se agranda hasta llegar a una  $G = G^*$  debida a una cantidad  $n_i^*$  de moles de la sustancia estudiada.

$$\frac{dG}{dn} = \mu_i \Rightarrow \int_0^{G^*} dG = \int_0^{n^*} \mu_i \cdot dn \Rightarrow G^* = \mu_i \cdot n^* \Rightarrow \boxed{\mu_i = \frac{G}{n}}$$

En las mezclas, el potencial químico de una sustancia es simplemente la energía de Gibbs molar parcial de dicha sustancia.

#### *Modificación de la ecuación fundamental*

Utilizando el concepto de potencial químico, la ecuación fundamental podría expresarse como

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu_1 \cdot dn_1 + \mu_2 \cdot dn_2, \text{ o en forma más general,}$$

$$\boxed{dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum \mu_i \cdot dn_i}$$

### Potencial químico y gases ideales

#### **Gas ideal puro**

Para un gas ideal puro a temperatura constante, y siguiendo la ecuación fundamental simple,

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \cdot dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \cdot dp = V \cdot dp \Rightarrow \int_{p^0}^p dG = \int_{p^0}^p V \cdot dp \Rightarrow \boxed{G - G^0(T) = \int_{p^0}^p V \cdot dp}$$

Para un gas ideal,

$$G - G^0(T) = \int_{p^0}^p \frac{nRT}{p} \cdot dp = n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p^0} \Rightarrow \boxed{G = G^0(T) + n \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{p}{p^0}}$$

Tomando  $p^0 = 1 \text{ atm}$  (valor arbitrario de referencia, lo que implica que la presencia de  $^0$  obliga a tratar dicha magnitud a 1 atm de presión), y utilizando valores molares parciales,

$$\frac{G}{n} = \frac{G^0(T)}{n} + \frac{n \cdot R \cdot T \cdot \ln p}{n} \Rightarrow \boxed{\mu = \mu^0(T) + R \cdot T \cdot \ln p}$$

Esto indica que en un sistema formado por gases ideales, el equilibrio se encuentra cuando los potenciales químicos son iguales, y por lo tanto (a una temperatura determinada), cuando la presión del recipiente sea la misma en cualquier punto.

### Mezcla de gases ideales

Por Dalton, la presión parcial de un gas en una mezcla de gases ideales es igual a la presión que ocuparía si se mantuvieran todas las condiciones de la mezcla, excepto la presencia del resto de los gases. De este modo, la ecuación deducida en 2.1. Es también válida para presiones parciales en mezclas.

$$\begin{aligned}\mu &= \mu_i^\circ(T) + R.T.\ln p_i \Rightarrow \mu_i = \mu_i^\circ(T) + R.T.\ln(p.x_i) \Rightarrow \mu_i = \mu_i^\circ(T) + R.T.\ln p + R.T.\ln x_i \Rightarrow \\ &\Rightarrow \boxed{\mu_i = \mu_{i-puro}(T, p) + R.T.\ln x_i}\end{aligned}$$

Dicha ecuación se conoce, como de las *mezclas ideales*.

Como  $x_i$  es menor que 1, siempre  $\mu_i < \mu_{i-puro}$ . Por lo tanto, al entrar en contacto un gas cualquiera a una  $T$  y  $p$  determinadas, con una mezcla que lo posea en las mismas condiciones, fluirá espontáneamente hacia ella. Esta es la explicación fisicoquímica de la difusión de gases.

### Termodinámica del mezclado

Supongamos un sistema inicial formado por  $i$  gases ideales puros separados, a la misma  $T$  y  $p$ .

$$G_{inicial} = \sum_i \mu_i^\circ . n_i$$

Supongamos ahora, que la  $i$  gases se mezclan entre sí, sin variaciones de  $T$  y  $p$ . En este caso, cada uno obtendrá un potencial químico nuevo en la mezcla, por lo tanto,

$$G_{final} = \sum_i \mu_i . n_i$$

De este modo, la energía de Gibbs de mezclado queda determinado por

$$\Delta G_{mez} = G_{final} - G_{inicial} = \sum_i n_i . (\mu_i - \mu_i^\circ) = \sum_i n_i . R.T. \ln x_i = R.T. \sum_i n . x_i . \ln x_i = \boxed{n . R.T. \sum_i x_i . \ln x_i}$$

Graficando esta función para dos componentes ( $i = 2$ ) se obtiene una curva con un mínimo en  $x = 0,5$ , por lo que cuando se mezcla la misma cantidad de moles de las sustancias, se obtiene la mayor disminución de  $G$ .

Por la ecuación fundamental,

$$\left( \frac{\partial G_{mez}}{\partial T} \right)_{p,n} = -\Delta S_{mez} \Rightarrow \Delta S_{mez} = - \frac{\partial \left( n . R.T. \sum_i x_i . \ln x_i \right)}{\partial T} \Rightarrow \boxed{\Delta S_{mez} = -n . R. \sum_i x_i . \ln x_i}$$

Graficando ésta, se obtiene una gráfica similar a la anterior, pero con un máximo en  $x = 0,5$ .



Expresando,

$$\Delta G_{mez} = \Delta H_{mez} - T \cdot \Delta S_{mez} \Rightarrow n \cdot R \cdot T \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i = \Delta H_{mez} - T \cdot \left( -n \cdot R \cdot \sum_i x_i \cdot \ln x_i \right) \Rightarrow \boxed{\Delta H_{mez} = 0}$$

Como  $\Delta V = \left( \frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial p} \right)_{T,n}$  y la energía de Gibbs de mezclado es independiente con respecto a la presión, no hay cambios de volumen asociados a una mezcla.

### **Equilibrio en una reacción química**

#### *Grado de avance*

Las reacciones se basan en el concepto de grado de avance ( $\xi$ ), es decir, la cantidad de veces que se cumple la estequiometría natural de una reacción, por ejemplo, si  $\xi = 1$ , se consumirán y generarán tantos moles de reactivos y productos, como indique la estequiometría de la reacción.

Siguiendo este modelo,  $n_i = n_i^o + \nu_i \cdot \xi$ , es decir, los moles generados o consumidos de una sustancia  $i$  es igual a sus moles iniciales más el grado de avance por su coeficiente estequiométrico correspondiente ( $\nu_i$ ).

#### *Condición de equilibrio*

Para cualquier sistema,

$$dG = \sum_i \mu_i \cdot dn_i \Rightarrow dG = \sum_i \mu_i \cdot d(n_i^o + \nu_i \cdot \xi) \Rightarrow \boxed{dG = \left( \sum_i \mu_i \nu_i \right) \cdot d\xi} \Rightarrow \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_i \mu_i \nu_i$$

En cualquier circunstancia, la reacción tenderá hacia encontrar un valor mínimo. Cuando lo haga, no habrá más variación de energía de Gibbs, por lo que

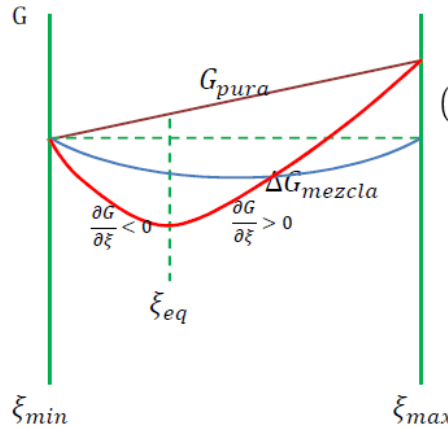
$$\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p,eq} = 0$$

$G$  varía en función de  $\xi$ , desde un  $\xi_{min}$  en el que no existiría un producto, hasta un  $\xi_{max}$  en el que no existiría un reactivo.

$G_{pura}(T, p, \xi)$ , pero como  $T$  y  $p$  son constantes, solo depende de  $\xi$  y lo hace linealmente.  $\Delta G_{mez}$  Presenta un mínimo, en el valor intermedio de  $\xi$ .

La gráfica de  $G$  es la suma de ambas gráficas, y presenta un mínimo en el punto en el que la variación de  $G_{pura}$  y de  $\Delta G_{mez}$  con respecto a  $\xi$  sean opuestas e iguales.

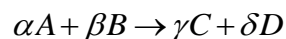
El  $\xi$  en el que la gráfica de  $G$  presenta el mínimo, se denomina  $\xi_{eq}$  y es al que la reacción tenderá para quedar en equilibrio.



### Reacciones entre gases ideales

*Cociente de reacción*

Supóngase una reacción donde A, B, C y D son sustancias gaseosas.



De este modo,

$$\Delta G = \gamma \cdot \mu_C^\circ + \gamma \cdot R.T. \ln p_C + \delta \cdot \mu_D^\circ + \delta \cdot R.T. \ln p_D - \alpha \cdot \mu_A^\circ - \alpha \cdot R.T. \ln p_A - \beta \cdot \mu_B^\circ - \beta \cdot R.T. \ln p_B$$

$$\Delta G = (\gamma \cdot \mu_C^\circ + \delta \cdot \mu_D^\circ - \alpha \cdot \mu_A^\circ - \beta \cdot \mu_B^\circ) + R.T. (\gamma \cdot \ln p_C + \delta \cdot \ln p_D - \alpha \cdot \ln p_A - \beta \cdot \ln p_B)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + R.T. \ln \frac{p_C^\gamma \cdot p_D^\delta}{p_A^\alpha \cdot p_B^\beta}$$

Al argumento del logaritmo se lo denomina *cociente propio de presiones* y se lo abrevia con  $Q_P$ .

*Constante de equilibrio*

Cuando la reacción llega al equilibrio,  $\Delta G = 0$ , por lo que

$$\Delta G^\circ = -R.T. \ln Q_{P=eq}$$

A este  $Q_{P=eq}$  se lo denomina  $K_P$  o *constante de equilibrio propia de presiones*.

Como  $\Delta G^\circ$  es función solo de la temperatura,  $K_P$  cumple la misma condición.

No siempre es conveniente expresar la constante de equilibrio en función de las presiones, sino mediante otras magnitudes del sistema, como su fracción molar o su concentración molar.

*Constante de equilibrio propia de fracción molar*



Como  $P_i = x_i \cdot P$ ,

$$K_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} = \frac{(x_C \cdot P)^\gamma \cdot (x_D \cdot P)^\delta}{(x_A \cdot P)^\alpha \cdot (x_B \cdot P)^\beta} = \frac{x_C^\gamma \cdot x_D^\delta}{x_A^\alpha \cdot x_B^\beta} \cdot P^{\Delta\nu} = K_x \cdot P^{\Delta\nu}$$

$K_x$  depende de la presión excepto si  $\Delta\nu = 0$ .

*Constante de equilibrio propia de concentraciones molares*

Considerando a las sustancias implicadas, ideales,  $P_i = c_i \cdot R \cdot T$

De este modo,

$$K_p = \frac{P_C^\gamma \cdot P_D^\delta}{P_A^\alpha \cdot P_B^\beta} = \frac{(c_C \cdot R \cdot T)^\gamma \cdot (c_D \cdot R \cdot T)^\delta}{(c_A \cdot R \cdot T)^\alpha \cdot (c_B \cdot R \cdot T)^\beta} = \frac{c_C^\gamma \cdot c_D^\delta}{c_A^\alpha \cdot c_B^\beta} \cdot (R \cdot T)^{\Delta\nu} = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta\nu}$$

## Termodinámica del equilibrio

*Energía de Gibbs de formación*

Se fija, tal como se hace con la entalpía, valores de energía de Gibbs cero a los elementos, en su estado estable de agregación a 25°C y 1 atm. De este modo, la energía de Gibbs estándar de formación de cualquier compuesto es igual a la energía de Gibbs molar estándar convencional para ese compuesto.

*Constantes de equilibrio y temperatura*

Como

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \Rightarrow \frac{d(\ln K_p)}{dT} = -\frac{1}{R} \cdot \frac{d(\Delta G^\circ/T)}{dT} \Rightarrow \frac{d(\ln K_p)}{dT} = -\frac{1}{R} \cdot \left(-\frac{\Delta H^\circ}{T^2}\right) \Rightarrow \boxed{\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}}$$

Suponiendo  $\Delta H^\circ$  independiente de la temperatura en el intervalo estudiado, e integrando,

$$\ln \frac{K_{p1}}{K_{p2}} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

*Equilibrios heterogéneos*

Si las sustancias que participan de un equilibrio químico se encuentran en más de una fase, el equilibrio es heterogéneo. Si lo hacen en una, es homogéneo.

Se denomina *Equilibrio de vaporización* al equilibrio entre una sustancia condensada pura y su vapor ideal. En este caso,  $K_p = p$  y el  $\Delta H^\circ$  implicado, es el de vaporización.



Utilizando la ecuación anterior y reemplazando,  $\ln \frac{p_1}{p_2} = \frac{\Delta H_{vap}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ , conocida como la Ec. de Clausius-Clapeyron.

### Principio de LeChateliêr

El Principio de LeChateliêr explica la variación del avance  $\xi$  según variaciones de la temperatura y la presión en un sistema en equilibrio.

Para realizarlo, se utiliza la igualdad  $\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \Delta G$ .

Por otro lado, podemos aplicar el hecho que  $\left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)$  varía en función de  $T$ , de  $p$  y de  $\xi$ . Por lo tanto,

$$\begin{aligned} d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) &= \frac{\partial\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,p}}{\partial \xi} .d\xi + \frac{\partial\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{\xi,p}}{\partial T} .dT + \frac{\partial\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,\xi}}{\partial p} .dp \\ d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) &= G'' .d\xi + \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} .dT + \frac{\partial(\Delta G)}{\partial p} .dp \\ d\left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right) &= G'' .d\xi - \Delta S .dT + \Delta V .dp \end{aligned}$$

En el equilibrio,  $\frac{\partial G}{\partial \xi} = 0$ , y  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ , por lo que la ecuación anterior, se transforma a

$$0 = G'' .d\xi_{eq} - \frac{\Delta H}{T} .dT_{eq} + \Delta V .dp_{eq}$$

### Cambios de temperatura

A presión constante, la ecuación anterior se transforma en

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{\Delta H}{T \cdot G''}$$

$G''$  siempre es positivo, ya que en el equilibrio,  $G$  posee un mínimo.  $T$  también es positiva siempre, por lo tanto, se concluye que si la reacción es endotérmica ( $\Delta H > 0$ ), al aumentar la temperatura, aumenta el avance en el equilibrio, y viceversa.

### Cambios de presión

A temperatura constante, la ecuación anterior se transforma en



$$\frac{d\xi}{dT} = -\frac{\Delta V}{G''}$$

$G''$  siempre es positivo, ya que en el equilibrio,  $G$  posee un mínimo.  $p$  también es positiva siempre, por lo tanto, se concluye que si los productos ocupan más volumen que los reactivos ( $\Delta V > 0$ ), al aumentar la presión, disminuye el avance en el equilibrio, y viceversa.

### Cantidades molares parciales

Cualquier propiedad extensiva de un sistema puede considerarse como una función de la temperatura, presión y composición. Por tanto, a cada una le corresponde una propiedad molar parcial, definidas en general como

$$\bar{M}_i = \left( \frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

Las cantidades molares parciales se relacionan una con otra de la misma manera que las totales. Como son propiedades intensivas del sistema, su valor en cada parte de él no varía, por lo que todas cumplen la regla de la aditividad,

$$M = \sum_i n_i \bar{M}_i$$

#### *Volumen molar parcial*

El volumen molar parcial sirve por ejemplo, para explicar el comportamiento de ciertas mezclas de líquidos. Por ejemplo, al mezclar un volumen de agua con otro de la misma sustancia, el volumen final obtenido será la suma de ambos, sin embargo, si se mezcla con otro de etanol, el volumen final será menor. Esto se debe a que el volumen molar parcial del agua en la mezcla con etanol es menor al volumen molar del agua pura, debido a las interacciones entre las moléculas.

### Ecuación de Gibbs-Duhem

Sabemos que  $dG = \sum_i (dn_i \cdot \mu_i + d\mu_i \cdot n_i)$  y que  $dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \sum_i (dn_i \cdot \mu_i)$

Restando ambas ecuaciones, obtenemos que

$$\boxed{\sum_i (n_i \cdot d\mu_i) = -S \cdot dT + V \cdot dp}$$

Conocida como Ec. de Gibbs-Duhem.

Imaginemos un sistema a temperatura y presión constante, en ese caso, solo variará la composición del modo

$$\sum_i (n_i \cdot d\mu_i) = 0$$

Es decir, las variaciones de composición entre los componentes no serán libres, sino que se correlacionan para cumplir la ecuación anterior.

### Ejercicios

- 1- El proceso Haber para producir amoníaco involucra la reacción:  $N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$ . Determine el valor  $\Delta G^\circ$  de la reacción y la constante de equilibrio, conociendo que  $G^\circ_f NH_3 = -16.64$  kJ/mol.
- 2- Para la reacción anterior, calcule el  $\Delta G$  a 25 °C cuando las presiones parciales de cada gas son:  $P_{N_2} = 0.25$  atm;  $P_{H_2} = 0.55$  atm;  $P_{NH_3} = 0.95$  atm.
- 3- Calcular la energía libre al formar 1 mol de  $H_2O$  a 1K, si 10 atm de  $O_2$  y 10 atm de  $H_2$  reaccionan para dar 0.01 atm de  $H_2O$ .  $\Delta G^\circ_f H_2O = -56690$  cal /mol.
- 4- La constante de equilibrio para la reacción: Fructosa-1,6 difosfato = gliceraldehído-3 fosfato + fosfato dihidroxiacetona es de  $8.9 \times 10^{-5} M$  a 25 °C. a) Calcule  $\Delta G^\circ$  para el proceso. b) Suponga que tiene una mezcla que inicialmente contiene 0.01 M de fructuosa-1,6 difosfato,  $1 \times 10^{-5} M$  de gliceraldehído-3 fosfato y  $1 \times 10^{-5} M$  de dihidroxiacetona. ¿Qué valor tiene  $\Delta G$ ?
- 5- Los valores de  $\Delta H^\circ$  y de  $\Delta S^\circ$  para una reacción química son de  $-85.2 \times 10^3 J$  y de  $-170.2 J/mol$ , respectivamente. a) Determine  $\Delta G^\circ$  a 300 K. b) ¿A qué temperatura tendrá  $\Delta G$  un valor de cero?
- 6- Se disuelve urea en un sistema formado por fases inmiscibles: agua y benceno. Luego de alcanzado el equilibrio: Urea (agua) = Urea (benceno), se obtuvieron los siguientes datos;  $K_r = 4,35 \times 10^{-4}$  a 27 °C y  $K_r = 5,00 \times 10^{-4}$  a 37°C. a) Calcule  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$  a 27°C. b) ¿En qué fase es más soluble la urea? Justifique por qué. c) Recalcule la  $K_r$  y todos los parámetros termodinámicos a 30°C.
- 7- La  $K_p$  de la siguiente reacción a 300K es  $42 \text{ atm}^2$  y  $\Delta H^\circ = 2,6$  cal/mol.  $3A(g) + 2B(g) = 3C(g)$ . Justifique termodinámicamente si el sistema se encuentra en equilibrio químico bajo las siguientes condiciones que se especifican a continuación. a)  $T=400K$ ,  $p_{total}=1$  atm,  $p_A=0,25$  atm,  $p_B=0,60$  atm. b)  $T=300K$ ,  $p_{total}=0,64$  atm,  $p_A=0,10$  atm,  $p_B=0,35$  atm.
- 8- La combustión del azufre presenta un  $\Delta G^\circ = -70,66$  kcal/mol a 298K. a) ¿En condiciones standard la reacción ocurrirá espontáneamente? b) ¿En qué proporción de concentraciones deberían colocarse el oxígeno y dióxido de azufre en presencia de azufre monoatómico para que la reacción curse espontáneamente en sentido inverso al indicado en a)? c) ¿Por qué se dice que esta reacción es prácticamente incompleta o irreversible?
- 9- La reacción  $TiO_2(s) + 2Cl_2(g) = TiCl_4(l) + O_2(g)$  posee un  $\Delta G^\circ = 38,7$  kcal/mol a 25°C, siendo evidentemente endergónica. Si se le acopla la reacción  $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$  cuyo  $\Delta G^\circ = -94,3$  kcal/mol a) ¿Cuál será la reacción resultante? b) ¿Será esta reacción espontánea en condiciones estándar?



## Tema 4: Soluciones reales

### Teoría cinética de los gases reales.

Gases reales. Modificaciones de la ecuación del gas ideal. Ecuación de Van der Waals. Factor de compresibilidad del gas real. Su relación con la temperatura, las fuerzas intermoleculares del gas y el volumen de las moléculas. Distribuciones de velocidades moleculares

En la realidad, ningún gas cumple con las condiciones de idealidad de manera absoluta. Los gases reales se desvían de la idealidad.

Para comparar el comportamiento entre un gas real y un gas ideal, se define como Factor de Compresibilidad (Z) al cociente

$$Z = \frac{\bar{V}_{real}}{\bar{V}_{ideal}} = \frac{\bar{V}_{real} \cdot p}{RT} \Rightarrow Z = Z_{(p;T)}$$

Al graficar Z (p), obviamente a temperatura constante, se observa que un gas ideal da una gráfica constante en 1 (como era esperado), mientras que los gases reales tienen comportamientos diversos, algunos (como el H<sub>2</sub>) muestra una gráfica sobre 1 para toda presión, otros (N<sub>2</sub>) poseen a bajas presiones un Z menor a 1 y a altas, mayor; y por último, hay casos (CO<sub>2</sub>) en que a bajas presiones Z tiende violentamente a 0 para luego crecer lentamente.

### **Ecuación de los gases reales**

La ecuación de los gases ideales predecía que al aumentar infinitamente la presión de un sistema, su volumen tendía a cero, un absurdo comprobable por la existencia de la licuación, y por el hecho de saber que la masa de las moléculas del gas no puede desaparecer.

Por eso, se agrega a la ecuación de los gases ideales, un término denominado "volumen finito" y simbolizado por b. Así,

$$\bar{V} = b + \frac{RT}{p}$$

De esta manera, b representará el volumen finito del gas cuando la presión tienda a infinito, y será comparable con el volumen del líquido o sólido obtenido.

### **Factor de compresibilidad**

A partir de esta modificación, el factor de compresibilidad definido en 1., varía adoptando la forma

$$Z = \frac{\bar{V}_{real}}{\bar{V}_{ideal}} = \frac{\left(b + \frac{RT}{p}\right)p}{RT} = \frac{b}{RT} \cdot p + 1$$

La gráfica de la función Z (p) ahora es una recta con pendiente positiva que parte desde 1. Ninguna de las gráficas mencionadas anteriormente cumple con este carácter, y solo la del H<sub>2</sub> puede ser comparable, a presiones muy bajas.

Otro efecto visible que altera el comportamiento ideal, son las fuerzas intermoleculares que sufren las moléculas en el seno de un gas, principalmente cerca de las paredes del recipiente. Estas fuerzas disminuyen la presión del gas, ya que disminuyen la intensidad del choque de las moléculas contra las paredes. De aquí

$$P_{real} = P_{ideal} - P_{disip} \text{ y } P_{disip} \propto F_{atr} .$$

Tomando dos sectores de volumen en el interior del gas, y suponiendo que cada uno posee una molécula, cuando aumentamos al doble, triple, etc. la cantidad de moléculas en uno de ellos, el otro sufrirá el doble, triple, etc. de atracción. Es decir, las fuerzas de atracción son proporcionales a la concentración de un sector de volumen. Y, si hacemos lo mismo con el otro sector de volumen, ocurre el mismo efecto, la fuerza de atracción también es proporcional a éste.

De esta manera,

$$F_{atr} \propto \bar{c}_1; \bar{c}_2 \Rightarrow F_{atr} = a \cdot \bar{c}_1 \cdot \bar{c}_2 \stackrel{\bar{c}_1 = \bar{c}_2}{\Rightarrow} F_{atr} = a \cdot \bar{c}^2 \Rightarrow F_{atr} = \frac{a \cdot n^2}{V^2} \Rightarrow \boxed{F_{atr} = \frac{a}{V^2}} .$$

### Ecuación de Van der Waals

Conocida como Ecuación de Van der Waals, en la que a y b son constantes dependientes de cada gas:

$$P_{real} = P_{ideal} - P_{disip} \Rightarrow \boxed{p = \frac{RT}{(\bar{V} - b)} - \frac{a}{\bar{V}^2}} ,$$

Otra forma de expresarla es

$$\left( p + \frac{a \cdot n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT .$$

### Factor de Compresibilidad

Trabajando matemáticamente y reemplazando términos se llega a:

$$\boxed{Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - b} - \frac{a}{RT\bar{V}}} .$$

### Isotermas de gases reales



Al graficar en sistemas  $p(V)$  las isotermas de gases reales a temperaturas elevadas, se notan hipérbolas similares a las de los gases ideales. En cambio, al ir disminuyendo la temperatura, se comienzan a notar sectores constantes de presión cada vez más pronunciados.

Si se unen todos los extremos de estos segmentos constantes a diferentes temperaturas, se obtiene una curva con forma de paraboloides invertidos denominada Curva de Andrews.

Se deduce que los gases reales a bajas temperaturas, a medida que se comprimen aumentan su presión interna hasta llegar a un valor límite de presión, en el cual ésta queda constante a medida que disminuye el volumen. Lo que sucede en la realidad, es que el gas se está licuando, es decir, existe un equilibrio líquido-gas que mantiene la presión del gas constante.

Cuando no existe más gas para licuar, es decir, el estado es líquido, un pequeño cambio de volumen aumenta terriblemente la presión ya que los líquidos son prácticamente incompresibles.

#### *Isotermas y Ecuación de Van der Waals*

Graficando la ecuación de Van der Waals para diferentes temperaturas, se observa que a grandes temperaturas, la gráfica es un hiperboloides casi ideal, ya que ni  $a$  ni  $b$  poseen valores tan elevados para contrarrestar las variaciones de temperatura y volumen.

Sin embargo, a temperaturas bajas, el comportamiento es diferente. Existe una temperatura, llamada Temperatura Crítica o  $T_C$  en la que la gráfica presenta un punto de inflexión. A partir de ella, a medida que disminuimos la temperatura, la gráfica empieza a producir variaciones polinómicas y puntos de inflexión en una región comparable con la encerrada por la Curva de Andrews. Estos estados son metas estables o inestables, de acuerdo a la temperatura y el gas estudiado.

#### *Punto crítico*

Este punto de presión, temperatura y volumen, vértice de la curva de Andrews, que marca la temperatura, presión y volumen máximo en que se puede encontrar un equilibrio líquido-gas, se denomina punto crítico.

$$P_C = (p_C; V_C; T_C)$$

#### **Soluciones reales**

Una solución es una mezcla homogénea de especies químicas dispersas a escala molecular, por lo tanto, una fase simple. Pueden estar en cualquier estado de agregación, y se clasifican en binarias, ternarias, cuaternarias, etc. según la cantidad de constituyentes que las componen. El componente en mayor cantidad es el disolvente, y los otros, solutos.

La idealidad puede ser definida desde muchos ángulos. En el caso de los gases, se utiliza la ley límite, es decir, el comportamiento de un gas real al llevar al límite ciertas variables, por ejemplo, la presión. De este modo, se define como gas ideal al que se comporta como un real a presiones infinitamente bajas, a cualquier presión.

En el caso de la idealidad para soluciones se sigue el mismo camino. Se observa, que en soluciones de dos componentes, a medida que agregamos cantidades muy pequeñas de soluto, la presión de vapor disminuye linealmente desde la del solvente puro, siguiendo una línea de ley  $p = p^\circ \cdot x_1$ , donde  $p^\circ$  es la presión de vapor del solvente puro, y  $x_1$  es su fracción molar. Al agregar mayores cantidades de soluto, la línea se convierte en una curva cóncava hacia abajo.

A toda solución que cumpla esta ley (Ley de Raoult) agregando cualquier cantidad de soluto, se la denomina *solución ideal*.

### Potencial químico en una solución ideal binaria con soluto volátil

La condición de equilibrio entre el solvente de una solución y su vapor es  $\mu_{1-liq} = \mu_{1-vap}$ .

Considerando al vapor ideal,  $\mu_{1-liq} = \mu_{1-vap}^\circ + R.T. \ln p_1$ .

Pero, la solución cumple Raoult, por lo que

$$\mu_{1-liq} = \mu_{1-vap}^\circ + R.T. \ln(p^\circ \cdot x_1) \Rightarrow \boxed{\mu_{1-liq} = \mu_{1-vap}^\circ + R.T. \ln p^\circ + R.T. \ln x_1}$$

El primer y segundo término del segundo miembro, es la condición de equilibrio del solvente puro, por lo que podemos notarlo con  $\mu_{1-vap}^\circ$ . De este modo,  $\mu_{1-liq} = \mu_{1-liq}^\circ + R.T. \ln x_1$ , y en general,

$$\boxed{\mu_1 = \mu_1^\circ + R.T. \ln x_1}$$

Esta ecuación se refiere al solvente en estado líquido, y no tiene ninguna mención directa a su estado en vapor.

$$d\mu_2 = -\frac{x_1}{x_2} d\mu_1$$

Suponiendo una solución binaria y aplicando Gibbs-Duhem,

$$d\mu_1 = R.T. \frac{dx_1}{x_1}$$

Por otra parte, diferenciando la ec. a  $T$  y  $p$  constantes,





$$d\mu_2 = -RT \cdot \frac{dx_1}{x_2}$$

Reemplazando una en otra,

Como  $dx_1 + dx_2 = 0 \Rightarrow dx_1 = -dx_2$ , reemplazando en la ecuación anterior,  $d\mu_2 = RT \cdot \frac{dx_2}{x_2}$ , es decir, cumple las mismas consideraciones que el solvente.

Los solutos en una solución ideal no poseen diferencias fisicoquímicas con los solventes más allá de su cantidad relativa. Incluso cumplen la Ley de Raoult, pero como están en tan baja cantidad, que la presión parcial que representan es muy baja para detectarse o importarse.

La presencia de más de un soluto volátil no altera la definición de solución ideal. Otras características de las soluciones ideales, son: el calor y el volumen de mezclado cero. Estas características son otros ejemplos de aplicación de la ley límite, ya que existen cuando la concentración de la solución es muy pequeña.

Esto se puede demostrar, del mismo modo que se demostraron ambas realidades para las mezclas de gases reales.

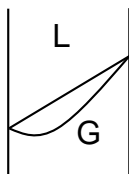
### Soluciones binarias de dos componentes volátiles

Por Raoult,  $p_1 = p_1^\circ \cdot x_1$ . En otro aspecto,  $p = p_1 + p_2 = p_1^\circ \cdot x_1 + p_2^\circ \cdot (1 - x_1) = p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ) \cdot x_1$ .

Definimos la *fracción gaseosa* como  $y_i = \frac{p_i}{p}$ .

Aplicando en ésta las deducciones anteriores,

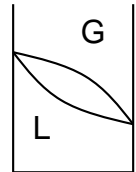
$$y_1 = \frac{p_1^\circ \cdot x_1}{p_2^\circ + (p_1^\circ - p_2^\circ) \cdot x_1} \Rightarrow x_1 = \frac{p_2^\circ \cdot y_1}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ) \cdot y_1} \Rightarrow p = \frac{p_2^\circ \cdot p_1^\circ}{p_1^\circ + (p_2^\circ - p_1^\circ) \cdot y_1} \Rightarrow \boxed{\frac{1}{p} = \frac{y_1}{p_1^\circ} + \frac{y_2}{p_2^\circ}}$$



Graficando la presión en función de la fracción molar, vemos una recta que une las presiones de los dos componentes puros. Sin embargo, graficándola en función de la fracción gaseosa, según la ecuación antes deducida, la curva obtenida no es recta, sino cóncava hacia arriba.

### *Cambios de presión isotérmicos*

Supóngase una sustancia líquida a una presión dada. Si disminuimos isotérmicamente la presión hasta un punto que se encuentre en la región L-V, deberemos trazar una línea de unión para obtener la composición del vapor y del líquido que forman parte del sistema. En cualquier forma de hacer esto, el gas que se forme tendrá mayor proporción del componente más volátil que el líquido que quede. Si se encuentra alguna para realizar este proceso sucesivamente, se podría obtener un vapor que al condensarse se enriquezca en él.



### *Diagramas temperatura-composición*

Se pueden determinar más dificultosamente las ecuaciones que relacionan la composición gaseosa y líquida con la temperatura de ebullición. En este caso, se obtienen dos curvas que siguen el esquema.

### *Destilación fraccionada*

Suponiendo calentar una sustancia cualquiera hasta introducirla en la región L-V. Allí se descompondrá en vapor y líquido, teniendo el primero la mayor concentración del componente más volátil. Si se condensa el vapor y vuelve a calentarse, se obtendrá un líquido residual de igual composición que el del vapor condensado del recalentamiento del líquido residual del primer calentamiento, y a su vez, es más concentrado en el componente menos volátil que la solución original. De esta manera, calentamientos sucesivos van concentrando el vapor en un componente, y el líquido en el otro. Este es el fundamento de la destilación fraccionada: condensar (bajando la temperatura) de los vapores más concentrados en el componente más volátil, y volver a vaporizarlo reiniciando el ciclo.

### **Azeótropos**

Algunas sustancias no muestran un patrón de temperatura-composición común, sino que presentan máximos o mínimos debidos a su comportamiento alejado de Raoult. Estos máximos o mínimos impiden la destilación total de los componentes del sistema, ya que según el Teorema de Gibbs-Konovalov, en estos casos, ambas curvas se tocan en el máximo o el mínimo (la tangente en ambas se iguala en ellos).

Las mezclas que poseen una presión de vapor máxima o mínima se denominan *azeotrópicas*. En estas, a cualquier composición, las destilaciones fraccionadas llevan, ya sea desde un extremo de composición o del otro, hacia el punto extremo. De este modo, más allá que se pueda obtener un componente puro por destilación, el residuo líquido siempre será la mezcla azeotrópica que destilará sin cambio.



## La solución ideal diluida y la ley de Henry

La Ley de Raoult se cumple en condiciones donde la concentración de los otros componentes en juego, son muy bajas, ya sea, hablando de solventes o de solutos. Veremos ahora, que sucede con una sustancia que participa en una solución cuando ella misma es la que se encuentra en muy baja concentración.

Si la solución fuese ideal, seguiría cumpliendo la Ley de Raoult y el tema estaría cerrado. Sin embargo, en las soluciones ideales, la linealidad gráfica de Raoult se reemplaza por curvas por encima o debajo de estas rectas. No obstante, observando concentraciones muy bajas, todas cumplen la misma condición, se acercan a la presión de vapor cero, siguiendo casi una recta perfecta, no coincidente con la determinada por Raoult. La ley de esta recta quedaría representada por  $p_i = K_i \cdot X_i$ , conocida como Ley de Henry, y siendo  $K_i$  una constante de cada sustancia.

## Potenciales químicos

Para los solutos, teníamos que  $\mu_{2-liq} = \mu_2^o + R.T. \ln p_2$ , aplicando Henry,  $\mu_{2-liq} = \mu_2^o + R.T. \ln K_2 + R.T. \ln x_2$ .

Se define la *energía libre estándar* como  $\mu_2^* = \mu_2^o + R.T. \ln K_2$  y representa el potencial químico del sistema a fracción molar unitaria del soluto, es decir, estando puro. Obtenemos entonces la expresión final:

$$\mu_{2-liq} = \mu_2^* + R.T. \ln x_2$$

Como en las soluciones diluidas la fracción molar es muy poco usada, se pueden deducir otras expresiones con molalidad y concentración molar, en las que solo cambia la energía libre estándar, con la diferencia que la molalidad y la molaridad unitaria no tienen el mismo significado que una fracción molar unitaria.

## Equilibrio de reparto

Imaginemos un soluto soluble en dos solventes no miscibles. Supongamos que dejamos el sistema hasta conseguir en el equilibrio.

$$\mu_a = \mu_b \Rightarrow \mu_a^* + R.T.\ln x_a = \mu_b^* + R.T.\ln x_b \Rightarrow (\mu_a^* - \mu_b^*) = R.T.\ln \frac{x_b}{x_a}$$

En este momento,

$$\frac{x_b}{x_a} = K_R \Rightarrow (\mu_a^* - \mu_b^*) = R.T.\ln K_R$$

definiendo, . Esta constante puede calcularse mediante molalidades, molaridades, etc. y también puede utilizarse para cálculos termodinámicos.

### Soluciones reales y actividad

El tratamiento de soluciones reales se basa en dos diferencias notables a la hora de expresar su potencial químico. La primera cae sobre el hecho de que el potencial estándar de las soluciones ideales (solo dependiente de la temperatura), es reemplazado por una función, denominada  $g$ , dependiente de la temperatura y la presión. La segunda, es que no es la fracción molar la regente de los cambios de potencial, sino la *actividad*, una función de la temperatura, presión y composición.

#### Sistema racional de actividades

En éste,  $g(T; p) = \mu^\circ(T; p)$ , es decir, se la asemeja al potencial químico del líquido puro. Cuando  $x \rightarrow 1$ , por tanto,  $a \rightarrow 1$ . De este modo, la actividad de un líquido puro es la unidad.

La ecuación general,  $\mu = \mu^\circ + R.T.\ln a$ , es muy similar a la de las soluciones ideales, por lo que

restándolas,  $\mu - \mu_{id} = R.T.\ln \frac{a}{x}$ , la que muestra la desviación de la idealidad de una solución real.

Para trabajar mejor de esta manera, se define

$$\gamma_R = \frac{a}{x} \Rightarrow (\mu - \mu_{id} = R.T.\ln \gamma_R)$$

Siendo  $\gamma_R$  el llamado *coeficiente racional de actividad*.

#### Cálculo de la actividad

Imaginemos un sistema formado por un líquido puro y su presión de vapor en equilibrio. En este caso,

$$\mu_{liq}^\circ = \mu_{gas}^\circ + R.T.\ln p^\circ$$



Ahora imaginemos un sistema formado por una solución real cuyo solvente sea el líquido puro sea el anterior, en equilibrio con su vapor. En ese caso,  $\mu_{liq}^o + R.T.\ln a = \mu_{gas}^o + R.T.\ln p$ , donde  $p$  es la presión parcial del solvente.

$$a = \frac{p}{p^o}$$

Reemplazando una ecuación en otra, obtenemos que es la forma de obtener la actividad de un líquido en el sistema racional, y es la ecuación análoga a la Ley de Raoult.

### Sistema práctico de actividades

En éste  $g(T; p) = \mu^*(T; p)$ , es decir, se la asemeja a la energía libre estándar para soluciones ideales diluidas. Cuando  $m \rightarrow 1$ , por tanto,  $a \rightarrow 1$ . De este modo, la actividad de una sustancia de molalidad unitaria es la unidad.

Trabajando de igual manera que en el sistema racional, obtenemos que la desviación de la idealidad se

da por 
$$\mu - \mu_{id} = R.T.\ln \frac{a}{m}$$

Para trabajar mejor, se define

$$\gamma_p = \frac{a}{x} \Rightarrow \mu - \mu_{id} = R.T.\ln \gamma_p$$

Siendo  $\gamma_p$  el llamado *coeficiente práctico de actividad*.

### Cálculo de la actividad

Imaginemos un sistema formado por un soluto volátil y su vapor ideal en equilibrio. De este modo,  $\mu_{sto}^* + R.T.\ln a = \mu_{gas}^o + R.T.\ln p \Rightarrow p = (\mu_{sto}^* - \mu_{gas}^o).a$ . Como  $\mu_{sto}^* - \mu_{gas}^o$  depende solo de la temperatura y la presión, podemos tomarlo como una constante, y llamarla  $K'$ . De este modo obtenemos,

$$p = K'.a$$

que es la análoga a la Ley de Henry.

Como  $m \rightarrow a$  cuando  $m \rightarrow 0$ , extrapolando la curva  $m(p)$  al origen, se obtendrá el valor de  $K'$  y se calculará  $a$ .

### Diferencias entre los sistemas

El sistema racional se basa en líquidos puros, principalmente cuando su  $x \rightarrow 1$ , por lo que en soluciones, se utiliza para solventes.

El sistema práctico se basa en sustancias con  $m \rightarrow 1$ , lo que generalmente es una concentración relativa muy baja, por lo que se utiliza en solutos y para trabajar en situaciones de equilibrio.

### Equilibrio

El equilibrio cumple la misma ley general, es decir  $\Delta G = 0$ . De esta manera,

$$\Delta G^* = RT \cdot \ln K_a \quad \text{donde} \quad K_a = \prod_i a_i^{v_i}$$

y depende solo de la temperatura.

Siguiendo reglas del producto,  $K_a = K_\gamma \cdot K_m$  ambas dependientes de la composición. Mientras más cercano a la idealidad,  $K_\gamma \rightarrow 1$ , por lo que  $K_a \rightarrow K_m$  y esta depende menos de la composición.

### Otros equilibrios

#### 1. Sustancias parcialmente miscibles

Imaginemos un sistema compuesto por un líquido puro, y una solución compuesta por él y otra sustancia.

Suponiéndolos en equilibrio,  $\mu_{sol} = \mu^o \Rightarrow RT \cdot \ln x_1 = 0$ . La única forma que esto se cumpla, es que  $x_1 = 1$ , o sea, que no exista la solución. Siempre que haya una solución ideal, será completamente miscible.

Por esto, las sustancias inmiscibles no cumplen la idealidad. Graficando la composición de los sistemas en función de la temperatura, se obtienen gráficas cóncavas, con máximos y/o mínimos. Es decir, existen temperaturas de cosolución (inferiores o superiores) sobre las cuales aparecen o desaparecen ambas fases para generar una solución.

#### 2. Equilibrio sólido-líquido

En este caso, se podía utilizar la ecuación

$$\ln x_i = -\frac{\Delta H_{fus}}{R} \left( \frac{1}{T_{fus}^o} - \frac{1}{T_{fus}} \right)$$



Graficando según ella, la temperatura de fusión en función de la composición, obtenemos una curva cóncava hacia abajo, que comienza con  $T_{\text{fus}}^0$  para el componente puro, y decrece.

Sin embargo, otra curva igual pero reflejada horizontalmente corresponde al otro componente. De modo, que ambas se cortan formando un pico inferior. Este punto se denomina *eutéctico* y posee una *temperatura eutéctica* y una *composición eutéctica* determinada.

Esta temperatura es la menor a la que se puede fundir una mezcla de sólidos generando una solución de composición constante. A cualquier otra, se fundirá con otra composición, y ésta irá variando a medida que aumente o disminuya.

### 3. Mezclas ternarias

Cuando hay tres componentes, se suele utilizar un diagrama triangular equilátero, en el que la fracción molar de cada componente se representa en cada lado. No existen diagramas tan complejos para representar estos sistemas, y no es conveniente tampoco, por lo que se fija la temperatura y la presión, y con dos variables, la tercera queda determinada.

La suma de las distancias entre cualquier punto interior del triángulo y cada uno de los lados, es igual a la altura del triángulo, a la que se le da el valor del 100%.

### 4. Equilibrio gas-sólido

Un ejemplo claro en este tipo de equilibrios es el que se da entre hidratos salinos y la presión de vapor del vapor de agua con el que se encuentran.

Supongamos agua pura en equilibrio con su vapor de agua. A medida que agreguemos la sal anhidra, por Raoult, la presión de vapor disminuirá. Llega un punto, en que la solución se satura, la sal comienza a formar sales hidratadas, por lo que se genera un equilibrio, y a medida que se agrega más sal anhidra, el equilibrio vapor de agua – sal anhidra – sal hidratada se mantendrá, cambiando los valores de estos dos últimos. Cuando ya no haya más cambios posibles, el agregado de sal generará el cambio de sal hidratada a otra sal hidratada menor (de penta, a trihidratada por ejemplo), sin liberar vapor, cayendo la presión, pero manteniéndose constante. Así sucesivamente, hasta que la presencia de agua en la mezcla sea casi indetectable.

### 5. Equilibrio en soluciones de electrolitos

Por aditividad, el potencial químico debido a los electrolitos en una solución está dado por  $V \cdot \mu_{\pm} = V_{+} \cdot \mu_{+} + V_{-} \cdot \mu_{-}$ , donde  $v_{\pm}$  representa el número de la sustancia electrolítica en la solución, y los  $v_{+}$  y  $v_{-}$  son los números de cada electrolito en ella.

Con estos potenciales, podemos definir las actividades de cada tipo de sustancia electrolítica o no, participante.



Reemplazando estas definiciones en la ecuación anterior,

$$v_+ \mu_{\pm}^{\circ} + v_+ R.T. \ln a_{\pm} = v_+ \mu_+^{\circ} + v_+ R.T. \ln a_+ + v_- \mu_-^{\circ} + v_- R.T. \ln a_-$$

$$\left( v_+ \mu_{\pm}^{\circ} - v_+ \mu_+^{\circ} - v_- \mu_-^{\circ} \right) + R.T. \ln a_{\pm}^v = R.T. \ln \left( a_+^{v_+} a_-^{v_-} \right)$$

$$\boxed{a_{\pm}^v = a_+^{v_+} a_-^{v_-}}$$

De aquí, se requiere que  $\gamma_{\pm}^v = \gamma_+^{v_+} \gamma_-^{v_-}$  y que  $m_{\pm}^v = m_+^{v_+} m_-^{v_-}$ .

### Condición de equilibrio

Considerando la disociación de un ácido débil, podemos expresar su constante de equilibrio, teniendo en cuenta ciertas características notables. En primer lugar, en soluciones diluidas,  $\gamma_{HA} = 1$  y el porcentaje de disociación  $\alpha \approx 0$ .

$$K = \frac{a_+ a_-}{a_{HA}} \Rightarrow K = \frac{\gamma_+ \gamma_- m_+ m_-}{\gamma_{HA} m_{HA}} \Rightarrow K = \gamma_{\pm}^2 \frac{\alpha^2 m}{1 - \alpha} \Rightarrow \boxed{\alpha = \sqrt{\frac{K}{m} \cdot \frac{1}{\gamma_{\pm}}}}$$

### Ley límite de Debye-Hückel

La ley predica que el coeficiente de actividad iónica media ( $\gamma_{\pm}$ ) está relacionado con la fuerza iónica de la solución. La fuerza iónica ( $I$ ) es la mitad de la sumatoria de la concentración molar de cada ion presente en solución por su carga al cuadrado.

Luego de una larga deducción, se obtiene que  $\ln \gamma_{\pm} = -z_+ z_- A \sqrt{I}$ , donde  $z$  es la carga, y  $A$  es una constante, dependiente de la carga.

Como el segundo término de la Ley Límite es siempre negativo, el coeficiente de actividad iónica media es siempre menor que uno.

### Interacciones iónicas

Si no hay interacciones iónicas con otros iones externos presentes en solución, además de los

producidos por la disociación,  $\gamma_{\pm} = 1$ , y por lo tanto,  $\alpha^{\circ} = \sqrt{\frac{K^{\circ}}{m}}$ .



$$\alpha = \frac{\alpha^{\circ}}{\gamma_{\pm}}$$

Sin embargo, si existe, se cumple la ley antes prevista. Dividiendo ambas, obtenemos que  $\alpha = \frac{\alpha^{\circ}}{\gamma_{\pm}}$ , lo que explicaría el efecto del ion común, ya que la presencia de iones en solución aumenta la disociación de las sales al disolverse.

### *Producto de solubilidad*

Se denomina así a la constante de equilibrio de una reacción de disociación de una sal iónica. Por esto,

$K_{ps} = \frac{a_{+} \cdot a_{-}}{a_{sal}} = a_{+} \cdot a_{-}$ . Siempre suponiendo una sal con dos iones,  $K_{ps} = \gamma_{\pm}^2 \cdot s^2$  donde  $s$  es la solubilidad, es decir, la molalidad de los iones en solución.

En este caso, también se presenta efecto iónico, por la presencia de otros iones en solución.

### **Propiedades coligativas**

Las propiedades de las soluciones pueden ser estructurales o coligativas. Son estructurales cuando dependen de su estructura, es decir, de su composición y de la naturaleza de sus componentes. Las propiedades coligativas dependen del número de partículas y no de la naturaleza del soluto.

La denominación de “coligativas” proviene del hecho de que se originen por el mismo hecho fisicoquímico: la disminución del potencial químico del líquido puro por el agregado de soluto.

### **Descenso relativo de la presión de vapor**

Según Raoult,  $p = p^{\circ} \cdot x_{solv}$ .

Realizando modificaciones matemáticas,  $p^{\circ} - p = p^{\circ} \cdot x_{sto} \Rightarrow \boxed{\Delta p = p^{\circ} \cdot x_{sto}}$ , la expresión más utilizada del descenso relativo de la presión de vapor.

Se puede utilizar para encontrar por ejemplo, la masa molar de una sustancia conociendo su descenso de la presión de vapor.

$$\frac{\Delta p}{p^{\circ}} = x_{sto} = \frac{n_{sto}}{n_{sto} + n_{ste}} = \frac{\frac{w_{sto}}{M_{sto}}}{\frac{w_{sto}}{M_{sto}} + \frac{w_{ste}}{M_{ste}}}$$

### Descenso crioscópico

Como el agregado de soluto disminuye el potencial químico del líquido puro, observando su gráfica  $\mu$  vs  $T$ , notamos que la curva del líquido desciende, intersectando a la del sólido en valores de  $T$  más bajos. Es decir, se produce una disminución de la temperatura de fusión, o *descenso crioscópico*.

En el equilibrio entre el solvente sólido y la solución,

$$\mu_{sol}^{\circ} = \mu_{liq}^{\circ} + R.T \cdot \ln x_1 \Rightarrow \ln x_1 = \frac{\mu_{sol}^{\circ} - \mu_{liq}^{\circ}}{R.T} \Rightarrow \ln x_1 = \frac{-\Delta \bar{G}_{fus}^{\circ}}{R.T}$$

Para saber cómo varía el sistema con respecto a  $x_1$  y a  $T$ , derivamos por ellos.

$$\ln x_1 = \frac{-\Delta \bar{G}_{fus}^{\circ}}{R.T} \Rightarrow \frac{d \ln x_1}{dx_1} = -\frac{1}{R} \cdot \left[ \partial \left( \frac{\Delta \bar{G}_{fus}^{\circ}}{T} \right) \cdot \frac{1}{\partial T} \right] \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_p \Rightarrow \frac{1}{x} = -\frac{1}{R} \cdot \left[ \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T^2} \right] \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_p$$

Integrando,

$$\int_1^{x_1} \frac{1}{x} dx = \int_{T^{\circ}}^T -\frac{1}{R} \cdot \left[ \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T^2} \right] \cdot dT \Rightarrow \ln x_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ}} \right) \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \ln x_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{R} \left( \frac{T^{\circ} - T}{T.T^{\circ}} \right) \Rightarrow \ln x_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{R} \left( \frac{-\Delta T_f}{T.T^{\circ}} \right)$$

Donde ya aparece el descenso crioscópico. Sin embargo,  $T \cong T^{\circ}$  y pretendemos encontrar una expresión para la fracción del soluto y no del solvente.

$$\ln(1 - x_2) = -\frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{R} \left( \frac{\Delta T_f}{T^{\circ 2}} \right) \Rightarrow -x_2 = -\frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{R} \frac{\Delta T_f}{T^{\circ 2}} \Rightarrow x_2 = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{R} \frac{\Delta T_f}{T^{\circ 2}}$$

Expresando la fracción molar como molalidad

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 \cdot w_1 / 1000}{w_1 / M_1} = \frac{m_2 \cdot M_1}{1000}$$

Aplicando en la fórmula, y despejando el descenso crioscópico

$$\frac{m_2 \cdot M_1}{1000} = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{R} \frac{\Delta T_f}{T^{\circ 2}} \Rightarrow \Delta T_f = \frac{m_2 \cdot M_1 \cdot R \cdot T^{\circ 2}}{1000 \cdot \Delta \bar{H}_{fus}}$$

Definimos una constante, la *constante crioscópica*,  $K_c$

$$K_c = \frac{M_1 \cdot R \cdot T^{\circ 2}}{1000 \cdot \Delta \bar{H}_{fus}} \Rightarrow \Delta T_f = K_c \cdot m_2$$



## Solubilidad

Es la concentración de saturación de una solución con respecto a un soluto. La condición de equilibrio en este caso indica que el potencial químico del soluto sólido debe ser igual a la del soluto en solución.

En el equilibrio entre el soluto sólido y la solución,

$\mu_{sol}^{\circ} = \mu_{liq}^{\circ} + R.T. \ln x_2 \Rightarrow \ln x_2 = \frac{\mu_{sol}^{\circ} - \mu_{liq}^{\circ}}{R.T} \Rightarrow \ln x_2 = \frac{-\Delta \bar{G}_{fus}^{\circ}}{R.T}$ . Para saber cómo varía el sistema con respecto a  $x_2$  y a T, derivamos por ellos.

$$\ln x_2 = \frac{-\Delta \bar{G}_{fus}^{\circ}}{R.T} \Rightarrow \frac{d \ln x_2}{dx_2} = -\frac{1}{R} \cdot \left[ \partial \left( \frac{\Delta \bar{G}_{fus}^{\circ}}{T} \right) \cdot \frac{1}{\partial T} \right]_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x_2} \right)_p \Rightarrow \frac{1}{x} = -\frac{1}{R} \cdot \left[ \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T^2} \right] \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x_2} \right)_p$$

Integrando,

$$\int_1^{x_2} \frac{1}{x} dx = \int_{T^{\circ}}^T -\frac{1}{R} \cdot \left[ \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{T^2} \right] \cdot dT \Rightarrow \ln x_2 = \frac{\Delta \bar{H}_{fus}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ}} \right)$$

## Ascenso ebulloscópico

Como el agregado de soluto disminuye el potencial químico del líquido puro, observando su gráfica  $\mu$  vs T, notamos que la curva del líquido desciende, intersectando a la del gas en valores de T más altos. Es decir, se produce un aumento de la temperatura de ebullición, o *ascenso ebulloscópico*.

En el equilibrio entre el vapor del solvente y la solución,

$\mu_{vap}^{\circ} = \mu_{liq}^{\circ} + R.T. \ln x_1 \Rightarrow \ln x_1 = \frac{\mu_{vap}^{\circ} - \mu_{liq}^{\circ}}{R.T} \Rightarrow \ln x_1 = \frac{-\Delta \bar{G}_{eb}^{\circ}}{R.T}$ . Para saber cómo varía el sistema con respecto a  $x_1$  y a T, derivamos por ellos.

$$\ln x_1 = \frac{-\Delta \bar{G}_{eb}^{\circ}}{R.T} \Rightarrow \frac{d \ln x_1}{dx_1} = -\frac{1}{R} \cdot \left[ \partial \left( \frac{\Delta \bar{G}_{eb}^{\circ}}{T} \right) \cdot \frac{1}{\partial T} \right]_p \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_p \Rightarrow \frac{1}{x} = -\frac{1}{R} \cdot \left[ \frac{\Delta \bar{H}_{eb}}{T^2} \right] \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial x} \right)_p$$

Integrando,

$$\int_1^{x_1} \frac{1}{x} dx = \int_T^{T^{\circ}} -\frac{1}{R} \cdot \left[ \frac{\Delta \bar{H}_{eb}}{T^2} \right] \cdot dT \Rightarrow \ln x_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{eb}}{R} \left( \frac{1}{T^{\circ}} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \ln x_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{eb}}{R} \left( \frac{T - T^{\circ}}{T.T^{\circ}} \right) \Rightarrow \ln x_1 = \frac{\Delta \bar{H}_{eb}}{R} \left( \frac{-\Delta T_e}{T.T^{\circ}} \right)$$

Donde ya aparece el ascenso ebulloscópico. Sin embargo,  $T \cong T^\circ$  y pretendemos encontrar una expresión para la fracción del soluto y no del solvente.

$$\ln(1-x_2) = -\frac{\Delta\bar{H}_{fus}}{R} \left( \frac{\Delta T_f}{T^{\circ 2}} \right) \Rightarrow -x_2 = -\frac{\Delta\bar{H}_{eb}}{R} \frac{\Delta T_e}{T^{\circ 2}} \Rightarrow \boxed{x_2 = \frac{\Delta\bar{H}_{eb}}{R} \frac{\Delta T_e}{T^{\circ 2}}}$$

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \cong \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 \cdot w_1 / 1000}{w_1 / M_1} = \frac{m_2 \cdot M_1}{1000}$$

Expresando la fracción molar como molalidad

Aplicando en la fórmula, y despejando el ascenso ebulloscópico  $\frac{m_2 \cdot M_1}{1000} = \frac{\Delta\bar{H}_{eb}}{R} \frac{\Delta T_e}{T^{\circ 2}} \Rightarrow \Delta T_e = \frac{m_2 \cdot M_1 \cdot R \cdot T^{\circ 2}}{1000 \cdot \Delta\bar{H}_{eb}}$

Definimos una constante, la *constante ebulloscópica*,  $K_e$

$$K_e = \frac{M_1 \cdot R \cdot T^{\circ 2}}{1000 \cdot \Delta\bar{H}_{eb}} \Rightarrow \boxed{\Delta T_e = K_e \cdot m_2}$$

### Presión osmótica

Es la presión que debe ejercerse para impedir la entrada de solvente a una disolución a través de una membrana semipermeable.

La solución, a una temperatura determinada, a una presión igual a la atmosférica más la osmótica y con una composición determinada, está en equilibrio con el solvente a una temperatura y a la presión atmosférica.

De este modo,  $\mu^\circ(p + \pi; T) + R.T. \ln x_1 = \mu^\circ(p; T)$

Por otra parte, como  $\left( \frac{\partial \mu^\circ}{\partial p} \right) = \bar{V}^\circ \Rightarrow \int_{\mu(p; T)}^{\mu(p+\pi; T)} \partial \mu^\circ = \int_p^{p+\pi} \bar{V}^\circ \cdot dp \Rightarrow \boxed{\mu^\circ(p + \pi; T) - \mu^\circ(p; T) = \bar{V}^\circ \cdot \pi}$

Reemplazando en la ecuación inicial,

$$\bar{V}^\circ \cdot \pi = -R.T. \ln x_1 \Rightarrow \bar{V}^\circ \cdot \pi = -R.T. \ln(1-x_2) \Rightarrow \bar{V}^\circ \cdot \pi = R.T. \ln x_2$$

Siguiendo la definición y la aproximación de la fracción molar,

$$\bar{V}^\circ \cdot \pi = R.T. \frac{n_2}{n_1} \Rightarrow \pi = \frac{R.T.n_2}{n_1 \cdot \bar{V}^\circ} \cong \frac{R.T.n_2}{V} \Rightarrow \boxed{\pi = R.T.c}$$

Esta ecuación se conoce como Ec. de Van't Hoff y sirve para soluciones diluidas, lo que permitiría realizar todas las aproximaciones hechas.



Reemplazando los moles en la ecuación de Van't Hoff,

$$\pi = \frac{R.T.n_2}{V} \Rightarrow \pi = \frac{R.T.w_2}{V.M_2} \Rightarrow \boxed{\pi = \frac{R.T.c^*}{M_2}} . \text{ Donde } c^* \text{ es la concentración en gramos por litro.}$$

### Idealidad vs realidad

Las propiedades coligativas antes presentadas cumplen sus fundamentos en condiciones de idealidad: cuando son soluciones ideales, y los solutos no presentan ni asociación ni disociación.

Para trabajar con propiedades coligativas que se acerquen a la realidad se pueden seguir dos caminos: (a) El directo: eliminando las aproximaciones realizadas en la deducción matemática y (b) Buscar correctores.

El primero es muy complejo, por lo que se opta por el segundo. Así surge el factor de Van't Hoff, o  $i$ . Se define como el cociente entre la propiedad coligativa medida y la esperada.

Para calcular el factor, se utiliza un producto que representa los dos factores participantes en su surgimiento: la idealidad de las soluciones, y la asociación de los solutos.

Así,  $i = \Phi \cdot f(\alpha, \nu)$ , donde  $\Phi$  es el coeficiente osmótico (o de Bjerrum) que mide el alejamiento de la realidad, y  $f(\alpha, \nu)$  es quien mide la asociación del soluto.

Este factor de asociación, se compone por el grado de asociación ( $\alpha$ ), un valor entre cero y uno que indica el porcentaje de moléculas que se asocian, y el número de asociación ( $\nu$ ) que indica la cantidad de partículas que forman al producto original. Nótese que para la disociación, las definiciones son equivalentes pero opuestas.

En la asociación, por cada mol de sustancia disuelta, existirán  $\alpha \cdot \frac{1}{\nu}$  partículas asociadas, más  $(1-\alpha)$

partículas de las no asociadas. De este modo,  $f(\alpha, \nu) = \alpha \cdot \frac{1}{\nu} + 1 - \alpha = 1 + \alpha \left( \frac{1}{\nu} - 1 \right)$ .

En la disociación, por cada mol de sustancia disuelta, existirán  $\alpha \cdot \nu$  partículas disociadas, más  $(1-\alpha)$

partículas de las no asociadas. De este modo,  $f(\alpha, \nu) = \alpha \cdot \nu + 1 - \alpha = 1 + \alpha(\nu - 1)$ .

### Coeficiente osmótico

Proviene de las interacciones entre las moléculas del soluto y el solvente, lo que provoca el alejamiento de la idealidad.

El coeficiente osmótico es un valor entre cero y uno que indica la cercanía a la idealidad del sistema. Así, un  $\Phi = 0,9$  indica que la solución está cerca de ser ideal.

Para cualquier solución  $J_{\text{exp}} = i \cdot J_{\text{teo}}$  (donde J es cualquier propiedad coligativa). Para una diluida, solo interviene el factor de asociación, por lo que  $J_{\text{exp-dil}} = f(\alpha; \nu) \cdot J_{\text{teo}}$ .

$$\Phi = \frac{J_{\text{exp}}}{J_{\text{exp-dil}}} = \frac{i}{f(\alpha; \nu)}$$

Realizando el cociente,

### Ejercicios

- 1- Si  $Z=1,00054$  a 273K y 1 atm de presión y la  $T_B= 107K$ . a) Calcule los valores de a y b. b) Predecir la forma de la curva Z vs p.
- 2- Dados dos gases reales A y B, se observa que las fuerzas de atracción entre las moléculas de gas A son de gran magnitud y entre las moléculas del gas B predomina el covolumen ( $a/RT \ll b$ ). a) Represente las curvas de Z vs p que espera obtener para ambos gases. Fundamente la forma de las mismas. b) Represente las curvas Z vs p para el gas B a temperatura baja y a otra muy elevada.
- 3- Determine la fugacidad del  $O_2$  a 100 atm y 200K en base a los siguientes datos:

p (atm)	1	4	7	10	40	70	100
Zm	0,997	0,980	0,970	0,960	0,873	0,776	0,687

Repetir el cálculo de la fugacidad a 50, 25 y 5 atm. Concluye

- 4- Calcular el volumen que ocupa un mol de oxígeno a 100 atm y 298 K considerando que se comporta como un gas de van der Waals.  $a= 1.36 \text{ L}^2 \text{ atm mol}^{-2}$ ;  $b= 0.0318 \text{ L mol}^{-1}$ .
- 5- Calcule las presiones parciales de  $N_2$ ,  $O_2$  y Ar, en una mezcla cuya presión total es 5 atm. Si hay 30 g de  $N_2$ , 15 g de  $O_2$  y 5 g de Ar, en un recipiente de 2 lt.
- 6- A una temperatura dada, la presión de vapor de A puro y de B puro son 550 y 250 mmHg respectivamente (suponga comportamiento ideal de la solución). Calcule: a) Las presiones parciales de A y de B en esa mezcla; sabiendo que la solución contiene 25% en mol de B. b) La presión de vapor total sobre la solución.
- 7- El benceno y el tolueno forman una solución casi ideal. Si a 300 K la presión del tolueno puro es de 32.06 mmHg y la del benceno puro es de 103.01 mmHg: a) Calcular la presión de vapor de una



solución que contiene 0.60 de fracción mol de tolueno. b) Calcular la fracción mol del tolueno en el vapor para esta composición de líquido.

8- Una mezcla de benceno ( $C_6H_6$ ) y tolueno ( $C_7H_8$ ) contiene 30% en masa de tolueno a  $30^\circ C$ , la presión del vapor del tolueno puro es de 36.7 mmHg y la del benceno es de 118.2 mmHg. Considerando que los dos líquidos forman soluciones ideales, calcular la presión total y la presión parcial de cada componente.

9- Una solución líquida ideal de dos sustancias está en equilibrio con su vapor. La presión total es de 0.8 atm y la fracción mol de la sustancia A en el vapor es de 0.5. Las presiones de vapor de los líquidos puros son:  $P^\circ_B = 0.5$  atm y  $P^\circ_A = 2$  atm. ¿Cuál es la composición de la fase líquida?

10- El etanol ( $C_2H_5OH$ ) y el metanol ( $CH_3OH$ ) forman disoluciones prácticamente ideales. A  $20^\circ C$ , la presión de vapor del etanol puro es de 44.5 mmHg y la del metanol puro de 88.7 mmHg. Calcular el porcentaje en masa de metanol contenido en la fase de vapor correspondiente a una disolución formada por partes iguales en masa, de ambas sustancias.

11- La presión de vapor sobre el agua pura a  $120^\circ C$  es 1480 mmHg. Si se sigue la Ley de Raoult. ¿Qué fracción de etilenglicol debe agregarse al agua para reducir la presión de vapor de este solvente a 760 mmHg?

12- El vaso A contiene  $20\text{ cm}^3$  de agua pura, el vaso B contiene  $20\text{ cm}^3$  de disolución de NaCl 5%p/V. Cada uno de los vasos tiene un volumen de  $400\text{ cm}^3$  y se encuentran en una caja sellada, térmicamente conductora. a) Indique si el sistema se encuentra en equilibrio termodinámica y explique cuándo y cómo alcanzaría el mismo. b) El vaso A contiene 0,0100 moles de sacarosa disueltos en 100 g de agua. El vaso B tiene 0,0300 moles de sacarosa disueltos en 100 g de agua. Calcule el contenido de cada vaso en el equilibrio, si cada uno de ellos tiene un volumen de  $400\text{ cm}^3$  y están en una caja cerrada térmicamente conductora.

13- A  $-31,2^\circ C$  tenemos  $p^\circ_{\text{propano}} = 1200$  mmHg y  $p^\circ_{\text{n-butano}} = 200$  mmHg. Calcule la fracción molar del propano en la mezcla líquida que hierve a  $-31,2^\circ C$  con una presión de 760 mmHg suponiendo comportamiento ideal.

14- La constante de ley de Henry para el cloroformo en acetona a  $35,17^\circ C$  es 0,199; si la presión se expresa en atm y la concentración de cloroformo en fracción molar. La presión parcial del cloroformo a varios valores de fracción molar es:

$X_{CHCl_3}$	0,059	0,123	0,185
$P_{CHCl_3}$ (mmHg)	9,2	20,4	31,9

Si  $a = \gamma x$  y  $\gamma \rightarrow 1$  cuando  $x \rightarrow 0$ , calcular los valores de  $a$  y  $\gamma$  para el cloroformo en las tres soluciones.

15- A las mismas concentraciones que en el problema anterior, las presiones parciales de la acetona son, en mmHg: 323,2; 299,3 y 275,4. La presión de vapor de la acetona pura es 344,5 mmHg. Calcular las actividades de la acetona y los coeficientes de actividad en estas tres soluciones ( $a = \gamma x$  y  $\gamma \rightarrow 1$  cuando  $x \rightarrow 1$ )



- 16- Calcular la reducción en la presión de vapor causada por la adición de 100 g de sacarosa (masa molar = 342) a 1000 g de agua. La presión de vapor de agua pura a 25°C es 23,69 mmHg.
- 17- A una temperatura de 26°C, la presión de vapor del agua es 25,21 mmHg. Si a esta temperatura se prepara una solución 2,32 molal de un compuesto no electrolito, no volátil. Determinar la presión de vapor de esta solución suponiendo comportamiento ideal.
- 18- Una solución de cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) fue preparada disolviendo 25 g de esta sal en 500 g de agua. Cuál será la presión de vapor de la solución a 80°C, sabiendo que a esta temperatura el cloruro de calcio se comporta como un electrolito fuerte y que la presión de vapor del agua es 355,10 mmHg (masa molar de cloruro de sodio es 111 g/mol y del agua es 18 g/mol).
- 19- Calcular el punto de ebullición de una solución de 100 g de anticongelante etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) en 900 g de agua ( $K_{eb} = 0,52 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$ ).
- 20- Qué concentración molal de sacarosa en agua se necesita para elevar su punto de ebullición en 1,3 °C ( $K_{eb} = 0,52 \text{ }^\circ\text{C}/\text{m}$  y temperatura de ebullición del agua 100°C).
- 21- Se disuelven 0,572 g de resorcina en 19,31 g de agua y la solución hierve a 100,14°C. Calcular la masa molar de resorcina,  $K_{eb}$  del agua es 0,52 °C/m.
- 22- Si se disuelven 5,65 g de  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$  en 100 g de bencol, se observa una elevación en el punto de ebullición del bencol de 0,66 °C. En base a estos datos calcule  $K_{eb}$  del bencol.
- 23- El alcanfor,  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ , se congela a 179,8 °C ( $K_c = 40 \text{ }^\circ\text{C}/\text{molal}$ ). Cuando se disuelven 0,816 g de sustancia orgánica de masa molar desconocida en 22,01 g de alcanfor líquido, el punto de congelación de la mezcla es 176,7 °C ¿Cuál es el peso molecular aproximado del soluto?
- 24- Se disuelven 10 g de naftaleno en 50 mL de Benceno ( $d = 0,88 \text{ g/mL}$ ) ¿Cuál es el punto de congelación de esta solución, sabiendo que la masa molar de naftaleno es 128 g/mol? (benceno:  $K_c = 5,12 \text{ }^\circ\text{C}/\text{molal}$  y  $T_c = 5,5 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- 25- Qué masa de anilina habría que disolver en agua para tener 200 mL de una solución cuya presión osmótica, a 18 °C, es de 750 mmHg; sabiendo que la masa molar de la anilina es 93,12 g/mol.
- 26- Cuantos gramos de sacarosa  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  deberán disolverse por litro de agua para obtener una solución isoosmótica con otra de urea  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  que contiene 80 g de soluto por litro de solución a 25 °C.
- 27- Se midió la presión osmótica de una solución acuosa de cierta proteína a fin de determinar su masa molar. La solución contenía 3,50 mg de proteína disueltos en agua suficiente para formar 500 mL de solución. Se encontró que la presión osmótica de la solución a 25 °C es 1,54 mmHg. Calcular la masa molar de la proteína.
- 28- Determinar la presión osmótica a 18 °C de una disolución acuosa de NaCl que contiene 2,5 g de sal en 100 mL de solución, si el factor de Van't Hoff es 1,83 y la masa molar de NaCl es 58,5.
- 29- Si 7,1 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  se disuelven en agua obteniendo 200 mL de solución. Calcule la presión osmótica de esta solución a 25 °C.



- 30- Una solución de 0,771 g de HAc (PM=60) en 25 g de agua da un descenso del punto de congelación de 1,340 °C. Una solución de 0,661 g de HAc en 20 g de benceno da un descenso del punto de congelación de 1,354 °C. Explicar estos resultados.  $K_{c\text{agua}}=1,86 \text{ }^\circ\text{Ckg/mol}$   $K_{c\text{benceno}}= 4,90 \text{ }^\circ\text{Ckg/mol}$ .
- 31- El descenso crioscópico calculado en base al peso fórmula es 0,015 °C, sin embargo experimentalmente se observó un descenso crioscópico de 0,006°C para la solución de un soluto A en el solvente Y, sabiendo que la reacción está totalmente desplazada a la derecha.
- 32- Se disolvieron 40g de soluto X no volátil, que no se asocia ni disocia, en 580 g de acetona, obteniéndose una presión de vapor de 0,27 atm. Disolviendo 90 g de la misma sustancia de X en 500g de benceno, se obtuvo una temperatura de fusión de -1,43 °C. Sabiendo que X en benceno forma pentámeros, calcula el valor de  $\alpha$  de X en el benceno. DATOS:  $T^{\circ}\text{fus benceno}= 5^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_{\text{fus benceno}}= 2460 \text{ cal/mol}$ . Las soluciones de x son ideales en ambos solventes.
- 33- Se desea preparar un litro de una solución de 0,01 M de una sustancia de fórmula  $\text{Cl}_3\text{D}$ , la cual será inyectada vía endovenosa. ¿Qué cantidad de NaCl se debe agregar para que la misma sea isotónica con el plasma? DATOS:  $\pi_{\text{plasma}}= 7 \text{ atm}$ ,  $\phi=0,8$ ,  $\text{Cl}_3\text{D}$  se disocia en un 60%, NaCl se disocia en un 100%,  $T=37^\circ\text{C}$ .
- 34- Una solución acuosa de sacarosa (PM=342), tiene a 18°C una presión osmótica de 151,95kPa. Si 100g de esta solución se enfría a -3°C. ¿qué masa de hielo se separará?  $K_{c\text{H}_2\text{O}}= 1,86 \text{ }^\circ\text{Ckg/mol}$ .
- 35- Cuando se disuelven 3,24 g de nitrato cúprico en 1000g de agua, se halla que la temperatura de congelación de la solución es -0,0558°C. Cuando se disuelven 10,84 g de cloruro cúprico en 1000g de agua, la temperatura de congelación de la solución es -0,0744 °C. ¿Está alguna de estas sales disociada en sus iones en solución acuosa? DATOS=  $K_{c\text{H}_2\text{O}}= 1,86 \text{ }^\circ\text{Ckg/mol}$ .

### Tema 5: Cinética Química

La cinética química es una rama de la Fisicoquímica paralela a la Termodinámica, que estudia la velocidad de las reacciones químicas, así como también los factores que la afectan y el mecanismo por el cual transcurren. Sus deducciones son complementarias a las dadas por la Termodinámica, que se relacionan con la *posibilidad* de que los procesos ocurran.

Para estudiar a la cinética, solo se utilizan procesos termodinámicamente posibles.

#### *Velocidades y estudio cinético*

En Termodinámica, una reacción llegaba al equilibrio cuando la energía de Gibbs del sistema llegaba a un mínimo, por lo que el  $\xi$  de la misma, se mantenía constante en dicha posición. En Cinética, el estado de equilibrio se da cuando la concentración de reactivos y productos no varía en el tiempo.

Debido a esto, es que se define como velocidad de reacción al cociente entre las concentraciones de las sustancias implicadas, y el tiempo.

Dada una reacción química,

$$n_{i(t)} = n_i^o + v_i \cdot \xi(t)$$

para cualquier sustancia implicada en ella. Como  $n$  y  $\xi$  son solo funciones del tiempo, podemos diferenciar

$$\frac{dn_{i(t)}}{dt} = v_i \cdot \frac{d\xi(t)}{dt}$$

la ecuación anterior con respecto a él.

#### Leyes de velocidad

Experimentalmente se observa que para la mayoría de las reacciones, la velocidad de las sustancias implicadas (sean productos o reactivos), depende de una constante de velocidad particular para cada una (velocidad específica), y de las concentraciones de los reactivos (solo de los reactivos) elevadas a un número (llamado orden parciales de reacción).

Esta aseveración constituye la Ley de Guldberg-Waage,

$$v_i = k_i \cdot \sum_i c_i^{\rho_i}$$

Se denomina orden total de reacción a la sumatoria de los órdenes parciales de los reactivos.

#### Factores que afectan a la velocidad de reacción

La velocidad de reacción se ve afectada por la concentración de especies participantes, presión, temperatura, inhibidores y catalizadores, mecanismos, etc. Sin embargo, las velocidades específicas, no lo hacen por las concentraciones, ya que para calcularla se las supone unitarias.

#### *Ecuaciones integradas*



Se conocen integraciones de ecuaciones de velocidad para reacciones de órdenes conocidos y sencillos. En estas, se considera que solo existe un solo reactivo, y que su orden parcial es igual al orden total de reacción.

Un parámetro útil para evaluar el orden de una reacción es el tiempo de vida media,  $t_{1/2}$ , es decir, el tiempo necesario para que la concentración de reactivos se reduzca a la mitad.

### Orden cero

Como 
$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_A \cdot c_A^0 \Rightarrow -\frac{dc_A}{dt} = k_A$$

Integrando por partes entre el estado inicial (a  $t = 0$ ) y el final,  $c_A - c_A^o = -k_A t \Rightarrow c_A = c_A^o - k_A t$

Es decir, graficando la concentración del reactivo en función del tiempo, se obtendrá una recta de pendiente negativa, igual a  $-k_A$ .

$$c_A - c_A^o = -k_A t \Rightarrow \frac{1}{2} c_A^o - c_A^o = -k_A t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{c_A^o}{2k_A}$$

Su tiempo de vida media es igual a

### Orden uno

Como 
$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_A \cdot c_A^1 \Rightarrow -\frac{dc_A}{dt} = k_A \cdot c_A$$

Integrando por partes entre el estado inicial (a  $t = 0$ ) y el final,

$$\ln c_A - \ln c_A^o = -k_A t \Rightarrow \ln c_A = \ln c_A^o - k_A t$$

Es decir, graficando el logaritmo de la concentración del reactivo en función del tiempo, se obtendrá una recta de pendiente negativa, igual a  $-k_A$ .

$$\ln \frac{c_A}{c_A^o} = -k_A t \Rightarrow \ln \frac{1}{2} = -k_A t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_A}$$

Su tiempo de vida media es igual a

### Orden dos

Como 
$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_A \cdot c_A^2 \Rightarrow -\frac{dc_A}{dt} = k_A \cdot c_A^2$$

Integrando por partes entre el estado inicial (a  $t = 0$ ) y el final,  $c_A^{-1} - (c_A^o)^{-1} = k_A t \Rightarrow c_A^{-1} = (c_A^o)^{-1} + k_A t$

Es decir, graficando la inversa de la concentración del reactivo en función del tiempo, se obtendrá una recta de pendiente positiva, igual a  $k_A$ .

$$\left(\frac{1}{2}c_A^o\right)^{-1} - (c_A^o)^{-1} = k_A \cdot t \Rightarrow \frac{1}{c_A^o} = k_A \cdot t_{\frac{1}{2}} \Rightarrow t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_A \cdot c_A^o}$$

Su tiempo de vida media es igual a

### Determinación de órdenes superiores

En estos casos,  $v_A = k_A \cdot c_A^{\rho_A}$ , por lo que aplicando logaritmos,  $\ln v_A = \ln k_A + \rho_A \ln c_A$ . De este modo, graficando  $\ln v_{A(\ln c_A)}$  se obtendrá una recta cuya pendiente es  $\rho_A$ .

### Métodos diferenciales

*Para un solo reactivo*

Por la ley generalizada de velocidad,  $v_A = k_A \cdot C_A^{\rho_A}$ . Aplicando logaritmos a ambos lados,

$$\ln v_A = \ln k_A + \rho_A \cdot \ln C_A, \text{ y por definición de velocidad, } \ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + \rho_A \cdot \ln C_A$$

De este modo, conociendo solo la concentración del reactivo en función del tiempo, podemos obtener el orden de reacción.

En la práctica esto se realiza midiendo, a diferentes tiempos, la pendiente de la recta tangente a la función

$C_{A(t)}$ , es decir,  $\frac{dC_A}{dt}$ . Graficando estos valores en función del logaritmo de la concentración, se puede obtener el orden de reacción como la pendiente de la recta obtenida.

Otra forma de obtenerlo, es medir la pendiente de la recta tangente de la función de  $C_{A(t)}$  a un tiempo cero ( $v_A^0$ ), para varias concentraciones. De este modo, también podemos graficar  $\ln v_{A(\ln C_A^0)}$  y obtener el orden de la reacción como la pendiente de la recta.

*Para más de un reactivo*

Determinación de órdenes totales

Cuando la cantidad de equivalentes (a, b, c,...) es igual para los reactivos implicados, la velocidad se

expresaba como  $v = k \cdot (a - y)^\rho \Rightarrow \ln v = \ln k + \rho \cdot \ln(a - y)$ .

De este modo, se puede trabajar igual que en el caso de que haya un solo reactivo.

Determinación de órdenes parciales



Cuando la cantidad de equivalentes es diferente para los reactivos,  $v_A = k_A \cdot C_A^{\rho_A} \cdot C_B^{\rho_B} \cdot C_C^{\rho_C}$ .

Para evitar la dependencia con la concentración de todos los reactivos, se puede utilizar el Método de Aislamiento de Ostwald, que asegura, que al colocar un reactivo diez veces o más concentrado que el reactivo en estudio, éstos no intervienen en la velocidad de reacción, es decir, tienen un *pseudo orden cero*. De esta manera, midiendo diferentes velocidades y diferentes concentraciones, se puede obtener el orden parcial para dicho reactivo.

Otro método, es el de Van't Hoff, el cual sigue la misma aproximación que la realizada por Ostwald, pero no trabaja con velocidades y concentración a diferentes tiempo, sino con velocidades iniciales a diferentes concentraciones.

#### Termodinámica de las constantes de velocidad

La velocidad de una reacción aumenta mucho con la temperatura. El primero en proponer un modelo matemático para relacionar esta realidad fue Arrhenius, quien postuló que la constante de velocidad

dependía exponencialmente con el inverso de la temperatura absoluta.  $k = A \cdot e^{-\frac{E^\#}{RT}}$ , donde  $E^\#$  es la energía de activación, es decir, la energía necesaria para saltar las barreras energéticas propias de la reactividad del proceso.

Aplicando logaritmos en ambos miembros,  $\ln k = \ln A - \frac{E^\#}{RT}$ . Como la constante A no es fácilmente obtenible, podemos restar miembro a miembro dos ecuaciones como la anterior, para dos pares ( $k$ , T), y

obtener la ecuación  $\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E^\#}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ .

#### Energía de activación

Se define la energía de activación como la barrera energética que deben pasar los reactivos para obtener productos, existiendo un  $\Delta E$  propio entre ellos, que se definirá como  $\Delta E = E_p - E_r$ . Ahora, este  $\Delta E$  también es la diferencia entre la energía de activación para ir de reactivos a productos y la energía de activación para ir de productos a reactivos, así  $\Delta E = E_{a-rp} - E_{a-pr}$ .

#### Ejercicios

1- el compuesto A se desintegra mediante una reacción de 1er orden. Después de 540 s queda el 32.5% del compuesto inicial. a) Calcule K. b) ¿Qué tiempo se requerirá para que se descomponga el 25%?

2- Una reacción unidireccional entre los compuestos A y B tiene lugar con una cinética global de 2º orden ( $k = 5 \times 10^{-2} \text{ l/mol}\cdot\text{s}$  a 310 °K). Calcular las concentraciones de A y B que quedarán después de 30s de reacción, si las concentraciones iniciales eran de 0.2 mol/l para A y 0.1 mol/l para B.

3- Cuando se siguió la descomposición del compuesto A en una disolución acuosa de 1 mol/l a 303 K, se encontró que su concentración descendía en un 20% en 10 minutos. Calcular la constante de velocidad de la reacción considerando que obedece a una cinética de: a) Orden cero. b) 1er orden c) 2º orden con respecto a A.

4- A una temperatura cercana a la ambiental (300°K) una antigua regla química dice que la velocidad de la reacción se duplica si la temperatura aumenta 10°C. Suponiendo que la que se duplica es la constante de velocidad, calcule el valor que debería tener la Eact. si esta regla fuese exacta.

5- Se observó la presión parcial del azometano,  $\text{CH}_3\text{N}_2\text{CH}_3$  (designado a continuación como A) como una función del tiempo a 600 K, con los resultados que se indican a continuación:

t (s)	0	1000	2000	3000	4000
P (10-2 mmHg)	8.2	5.72	3.99	2.78	1.94

6- Confirmar que la descomposición:  $A_{(g)} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{CH}_3 + \text{N}_{2(g)}$  es de 1er orden con respecto a A y obtener la constante de velocidad a esta temperatura.

7- Se siguió la marcha de una reacción rápida entre los compuestos A y B durante un período de 60s a 310°K, midiendo las concentraciones de A y B que quedaban en diferentes tiempos. Se obtuvieron los siguientes resultados:

Determinar el orden de la reacción y calcular el valor de su constante de velocidad.

Tiempo (s)	0	10	20	30	60
[A] (mol/dm3)	0,2	0,166	0,146	0,134	0,114
[B] (mol/dm3)	0,1	0,066	0,046	0,034	0,014

8- La constante de velocidad de una hidrólisis alcalina de formación de etilo a 30°C es  $k = 4.53 \text{ lt/mol}\cdot\text{s}$ . a) Si ambos reactivos se hallan presentes a una concentración de 0.001M ¿Cuál será la vida media de reacción? b) Si se duplica la concentración de uno de los reactivos y la del otro se reduce a la mitad, ¿cuánto tiempo tomará para que reaccione la mitad del reactivo de concentración menor?

9- Comprobar que la descomposición del pentóxido de nitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ) en solución de  $\text{CCl}_4$  a 45°C es de 1er orden.

t (s)	0	184	319	526	867	1198	1877	2315	3144
[ $\text{N}_2\text{O}_5$ ](mol/l)	2.33	2.08	1.91	1.67	1.36	1.11	0.72	0.55	0.34



## Tema 6: Electroquímica.

La transferencia de electrones puede llevarse a cabo de manera directa e indirecta. En este segundo caso veremos cómo se puede transformar energía química en eléctrica, mediante dispositivos denominados pilas, en reacciones en las que  $\Delta G < 0$ . O proceso inverso, la utilización de energía eléctrica para llevar a cabo reacciones químicas en las que  $\Delta G > 0$ , nos llevará al estudio de la electrolisis.

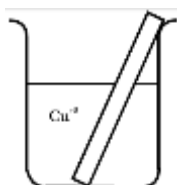
Según lo considerado en los capítulos de termodinámica, las reacciones químicas son espontáneas cuando la variación de energía libre de Gibbs es menor que cero, y a medida que la reacción transcurre su  $\Delta G$  se va aproximando a cero, que alcanza en el momento del equilibrio.

Esta consideración se aplica a los procesos de oxidación-reducción de forma que algunos de ellos se producen espontáneamente y otros no se producen:

$\Delta G < 0$  proceso redox espontáneo: Tiene aplicación en las celdas galvánicas o pilas que permiten obtener corriente eléctrica a partir de una reacción. En este caso  $\Delta G = W$  eléctrico.

$\Delta G > 0$  proceso redox no espontáneo: Estas reacciones tienen lugar en las celdas electrolíticas, donde el paso de la corriente permite producir dichas reacciones.

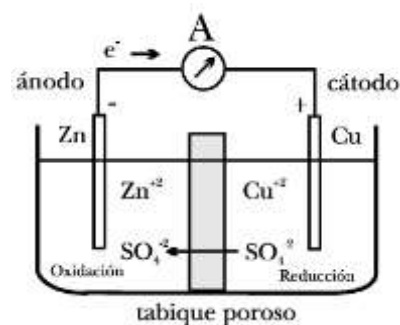
### Celdas galvánicas.



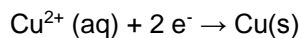
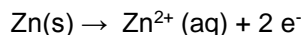
Si sumergimos una lámina de Zn en una disolución que contenga iones  $\text{Cu}^{2+}$ , tiene lugar la siguiente reacción redox:  $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu(s)} + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$ , en la que la transferencia de electrones transcurre de manera directa desde el Zn a los iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

Como no hay flujo neto de carga en una determinada dirección de la reacción anterior no se puede obtener una corriente eléctrica.

Sin embargo existe un camino para llevar a cabo la misma reacción convirtiendo la transferencia de electrones en una corriente eléctrica aprovechable. Observemos el siguiente gráfico, a la izquierda hay una disolución de  $\text{ZnSO}_4$  1M en la que se sumerge una lámina de Zn. Esta combinación metal-disolución se denomina electrodo. A la derecha hay otro electrodo formado por una disolución de  $\text{CuSO}_4$  1M y una lámina de Cu. Ambas disoluciones están separadas por un tabique poroso. Si se unen las láminas de Zn y Cu mediante un hilo conductor, el amperímetro A señala el paso de electrones de la lámina de Zn a la lámina de Cu, es decir, hay una circulación de corriente eléctrica a través del conductor exterior. Esto puede explicarse fácilmente si se admite que en los dos electrodos ocurren simultáneamente las semirreacciones:

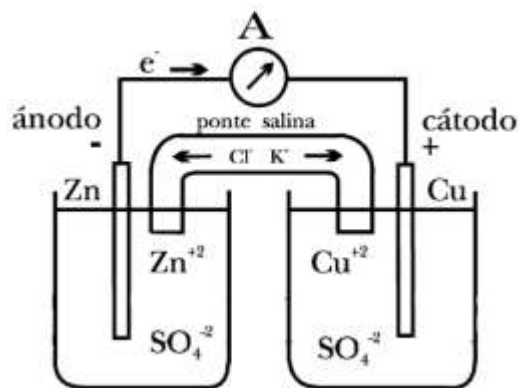






En el electrodo de Zn tiene lugar una oxidación y en el electrodo de Cu una reducción. Los electrones puestos en juego no se transfieren directamente del Zn al  $\text{Cu}^{2+}$ , sino que lo hacen a través del hilo conductor dando lugar a una corriente eléctrica.

El tabique poroso, por una parte impide la mezcla de ambas disoluciones, evitando así que la transferencia de electrones tenga lugar de manera directa. Por otra parte mantiene la neutralidad eléctrica. La oxidación del electrodo de Zn produce un aumento de la concentración de iones  $\text{Zn}^{2+}$ , con el cual la disolución de la izquierda queda cargada



positivamente y se crea un campo eléctrico, el sentido del mismo va de la disolución a la lámina de Zn, frenando la tendencia a que pasen nuevos iones  $\text{Zn}^{2+}$  a la disolución. Por el contrario, en el electrodo de Cu ocurre lo contrario, ya que al disminuir la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  la disolución queda cargada negativamente y se crea un campo eléctrico, de sentido de la lámina de Cu a la disolución, lo cual se opone a que nuevos iones  $\text{Cu}^{2+}$  se depositen sobre la lámina de Cu. Los efectos anteriores se anulan si el anión de las sales (en este caso el sulfato) puede circular a través del tabique poroso desde la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  a la disolución de  $\text{Zn}^{2+}$ , de forma que ambas permanezcan eléctricamente neutras.

En el dispositivo de la siguiente figura, las dos disoluciones están unidas por un puente salino, que contiene una disolución de un electrolito muy conductor, como por ejemplo, KCl o  $\text{NaNO}_3$ . En este caso son los iones de la sal del puente salino los que preservan la neutralidad eléctrica de ambas disoluciones. El catión de la sal se dirige hacia la disolución de iones  $\text{Cu}^{2+}$  y el anión hacia la disolución de iones  $\text{Zn}^{2+}$ , tal como se ve en la figura.

Los dispositivos anteriores, que permiten la conversión de energía química en energía eléctrica, reciben el nombre de pilas o celdas galvánicas. La explicada en este apartado es la pila Daniell. El electrodo donde tiene lugar a semirreacción de oxidación recibe el nombre de ánodo (del griego ánodos, camino ascendente) y se le asigna polaridad negativa. El electrodo donde tiene lugar a semirreacción de reducción se denomina cátodo (del griego káthodos, camino descendente) y se le asigna polaridad positiva. La polaridad de los electrodos se determina experimentalmente mediante un galvanómetro, que indica la dirección de flujo de los electrones. En una pila los electrones circulan del ánodo al cátodo (o del polo negativo al polo positivo) a través del hilo conductor del circuito externo.

Dicho flujo de electrones tiene lugar debido a que entre los electrodos de la pila se establece una diferencia de potencial eléctrico. Se denomina fuerza electromotriz (f.e.m.) de la pila al valor máximo de esta diferencia de potencial cuando la intensidad de corriente es cero; se simboliza por  $E_{\text{pila}}$  o  $\mathcal{E}$ .



La fem o potencial de celda de una celda voltaica depende de las medias celdas anódica y catódica específicas de que se trate. Para esto se asigna un potencial estándar a cada media celda individual, y después se determina  $E^\circ_{\text{celda}}$  con base en estos potenciales de media celda. El potencial de celda es la diferencia entre dos potenciales de electrodo, uno de ellos asociado con el cátodo, y el otro, con el ánodo. Por convención, el potencial asociado con cada electrodo se elige de modo que sea el potencial de que ocurra una reducción en ese electrodo. Por consiguiente, los potenciales estándar de electrodo se tabulan con respecto a reacciones de reducción; son potenciales estándar de reducción, y se denotan como  $E^\circ_{\text{red}}$ . El potencial de celda,  $E^\circ_{\text{celda}}$ , está dado por el potencial estándar de reducción de la reacción catódica,  $E^\circ_{\text{red}}$  (cátodo), menos el potencial estándar de reducción de la reacción anódica,  $E^\circ_{\text{red}}$  (ánodo).

Debido a que toda celda voltaica consta de dos medias celdas, no es posible medir directamente el potencial estándar de reducción de una media celda. Sin embargo, si se asigna un potencial estándar de reducción a cierta media reacción de referencia, entonces se puede determinar los potenciales estándar de reducción de otras medias reacciones con respecto a esa referencia. La media reacción de referencia es la reducción de  $\text{H}^+$  (ac) a  $\text{H}_2$  (g) en condiciones estándar, a la cual se asigna un potencial estándar de reducción de exactamente 0 V.

Un electrodo ideado de modo que produzca esta media reacción se denomina electrodo estándar de hidrógeno (EEH). Un EEH se compone de un alambre de platino conectado a un trozo de laminilla de platino cubierta de platino finamente dividido que provee una superficie inerte para la reacción. El electrodo se encierra en un tubo de vidrio de modo que se pueda burbujear hidrógeno gaseoso en condiciones estándar (1 atm) sobre el platino, y la disolución contiene  $\text{H}^+$  (ac) en condiciones estándar (1 M).

El cambio de energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ , es una medida de la espontaneidad de un proceso que se lleva a cabo a temperatura y presión constantes. Puesto que la fem,  $\epsilon$ , de una reacción redox indica si la reacción es espontánea, la fem y el cambio de energía libre están relacionados según

$$\Delta G^\circ = -nF\epsilon^\circ$$

En esta ecuación  $n$  es un número positivo sin unidades que representa el número de electrones que se transfieren en la reacción. La constante  $F$  es la constante de Faraday, así llamada en honor de Michael Faraday. La constante de Faraday es la cantidad de carga eléctrica de 1 mol de electrones. Esta cantidad de carga recibe el nombre de Faraday ( $F$ ) y es igual a 96500 C/mol.

### Ecuación de Nernst

La dependencia de la fem de celda respecto de la concentración se obtiene a partir de la dependencia del cambio de energía libre respecto de la concentración. Recuérdese que el cambio de energía libre,  $\Delta G$ , guarda relación con el cambio de energía libre estándar,  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

La cantidad Q es el cociente de reacción, cuya forma es la de la expresión de la constante de equilibrio salvo que las concentraciones son las que existen en la mezcla de reacción en un momento dado.

Sustituyendo  $\Delta G = -nFE$

$$-nF\varepsilon = -nF\varepsilon^\circ + RT \ln Q$$

Despejando E de esta ecuación se obtiene la ecuación de Nernst:

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{RT}{nF} \ln Q$$

Se acostumbra representar esta ecuación en términos de logaritmos comunes (de base 10):

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{2.303 RT}{nF} \log Q$$

A T = 298 K la cantidad  $2.303RT/F$  es igual a 0.0592 V, de modo que la ecuación se simplifica a

$$\varepsilon = \varepsilon^\circ - \frac{0,0592}{n} \log Q$$

Esta ecuación nos permite hallar la fem que una celda produce en condiciones no estándar, o bien determinar la concentración de un reactivo o producto midiendo la fem de la celda.

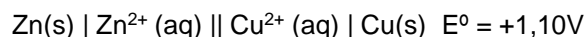
**Tabla de potenciales de reducción estándar**

Electrodo	E° (voltios)	Electrodo	E° (voltios)
Li <sup>+</sup> /Li	- 3,04	Cu <sup>2+</sup> /Cu	0,34
Cs <sup>+</sup> /Cs	- 3,02	I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	0,54
K <sup>+</sup> /K	- 2,92	Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	0,77
Ca <sup>2+</sup> /Ca	- 2,87	Ag <sup>+</sup> /Ag	0,80
Na <sup>+</sup> /Na	- 2,71	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /NO	0,96
Al <sup>3+</sup> /Al	- 1,67	Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	1,09
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> +OH <sup>-</sup>	- 0,83	IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /I <sub>2</sub>	1,20
Zn <sup>2+</sup> /Zn	- 0,76	O <sub>2</sub> +H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub> O	1,23
Fe <sup>2+</sup> /Fe	- 0,44	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> /Cr <sup>3+</sup>	1,33
Ni <sup>2+</sup> /Ni	- 0,25	Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	1,36
Pb <sup>2+</sup> /Pb	- 0,13	ClO <sup>-</sup> /Cl <sup>-</sup>	1,46
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	0	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> /Mn <sup>2+</sup>	1,51
Cu <sup>2+</sup> /Cu <sup>+</sup>	0,15	Au <sup>+</sup> /Au	1,68
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /SO <sub>2</sub>	0,20	F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	2,85



### *Representación de pilas.*

A efectos prácticos, en lugar de dibujar un diagrama completo de una pila es conveniente utilizar una notación simplificada, para especificar los procesos que tienen lugar en dicha pila. Por ejemplo, la pila Daniell se representa por:



Veamos que convenios empleamos en esta notación:

- 1) Las líneas verticales simples indican una separación de fases. La doble línea vertical representa un tabique poroso o un puente salino.
- 2) El electrodo de la izquierda es el ánodo y por lo tanto la semirreacción asociada con él se escribe como una oxidación. El electrodo de la derecha es el cátodo y la semirreacción asociada con él se escribe como una reducción.
- 3) A la f.e.m. medida se le asigna el signo correspondiente a la polaridad real del electrodo situado a la derecha. El flujo de electrones a través del circuito externo va de izquierda a la derecha, por lo tanto, el electrodo de cobre es el positivo.
- 4) Si las concentraciones de  $\text{Zn}^{2+}$  y de  $\text{Cu}^{2+}$  corresponden a los estados normales (1M) se pone un superíndice a la  $E^{\circ}$  pila, así  $E^{\circ}$  pila.
- 5) Si la f.e.m. de la pila es positiva significa que la reacción tiene lugar espontáneamente tal como está escrita. Veremos que este criterio de signos está íntimamente relacionado con el criterio termodinámico de espontaneidad. El signo menos (-) de la f.e.m. indica que el flujo de electrones tiene lugar de forma espontánea de derecha a izquierda.

### *Tipos de electrodos*

#### Electrodos metal-ion metálico.

Son los electrodos formados por un metal sumergido en una disolución de sus iones. Los electrodos de la pila Daniell constituyen un ejemplo de este tipo.

#### Electrodos redox.

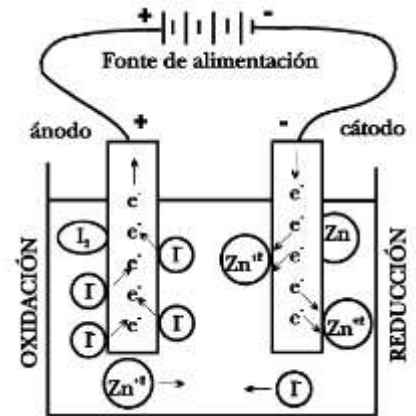
Están formados por un metal inerte, usualmente platino, el cual no sufre ningún cambio durante el proceso, ya que únicamente hace de transportador de electrones. Este metal se sumerge en una disolución en la que se encuentran iones del mismo elemento en diferentes estados de oxidación.

#### Electrodos de gas.

Están formados por un metal inerte tal como Pt, en contacto con el gas y la disolución del anión correspondiente.

### Celdas electrolíticas.

La reacción  $2\text{I}^- (\text{aq}) + \text{Zn}^{2+} (\text{aq}) \rightarrow \text{I}_2 (\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s})$  tiene una variación de energía libre positiva, por lo que no tiene lugar espontáneamente. Una manera de llevar a cabo dicha reacción consiste en introducir en una disolución acuosa de yoduro de zinc unos electrodos inertes de carbón o platino y conectarlos a una fuente de voltaje externo, tal como se indica en la figura. Si el voltaje aplicado es adecuado hay una circulación de corriente eléctrica y simultáneamente tiene lugar la reacción anterior. Este fenómeno se denomina electrólisis. Es el fenómeno opuesto al que se produce en las pilas galvánicas, en la electrólisis se transforma energía eléctrica en energía química.



En toda electrólisis de una sal fundida o disoluciones acuosas de ácidos, bases o sales tiene lugar una conducción iónica. Los iones positivos (cationes) se mueven hacia el cátodo y los iones negativos (aniones) lo hacen hacia el ánodo. Este movimiento de iones constituye la corriente eléctrica

### Analogías y diferencias entre una pila galvánica y una celda electrolítica:

	Los $e^-$ entran al sistema por el	La reducción tiene lugar en el	La polaridad del cátodo es	La reacción es
Pila galvánica	Cátodo	Cátodo	Positiva	Espontánea
Celda electrolítica	Cátodo	Cátodo	Negativa (impuesta por la fuente externa)	No espontánea

### Aspectos cuantitativos de la electrólisis.

Existe una relación entre la cantidad de electricidad que pasa a través de una disolución y la masa de sustancia depositada o desprendida en un electrodo. Esta relación fue obtenida por Michael Faraday (1791-1867) experimentalmente. Sus conclusiones se conocen como Leyes de Faraday y pueden expresarse actualmente de la siguiente manera:

1. La masa de sustancia depositada o desprendida en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad empleada.
2. Para una determinada cantidad de electricidad la masa depositada o desprendida es proporcional al cociente de la masa molar del ion y el número de electrones intercambiados.

Supongamos que el proceso del electrodo es:  $\text{Mn}^+ (\text{aq}) + n e^- \rightarrow \text{M}(\text{s})$

La relación entre el nº de moles de  $e^-$  que circulan y el nº de moles de metal que se depositan es:



$$\frac{n^{\circ} \text{ moles } e^{-}}{n^{\circ} \text{ moles } M} = \frac{n}{1}$$

El n° de moles de e<sup>-</sup> que circulan será la carga Q entre el Faraday (que equivale a la carga de un mol de electrones, 96500C)

$$n^{\circ} \text{ de moles de } e^{-} = Q/F$$

El n° de moles de metal depositados será la masa de metal entre la masa molar

$$n^{\circ} \text{ de moles } M = m/MM$$

La relación entre el n° de moles de e<sup>-</sup> que circulan y el n° de moles de metal la podemos escribir como

$$\frac{Q/F}{m/MM} = \frac{n}{1}$$

La masa de metal depositada en el electrodo será

$$m = \frac{MM Q}{nF} = \frac{MM I t}{n 96500}$$

Esta relación fue encontrada experimentalmente en 1833 por Faraday, primer químico que estudió cuantitativamente el fenómeno de la electrólisis. En sus estudios introdujo la hipótesis de que la electricidad estaba formada por pequeños paquetes discretos de carga. Esta hipótesis se vio confirmada en 1895 por Thomson al estudiar la naturaleza de los rayos catódicos y descubrir la partícula que conocemos como electrón.

### Ejercicios

1- Una pila de "Botón" está formada por dos electrodos uno de Zn/ZnO y otro de Ag/Ag<sub>2</sub>O y un gel alcalino que actúa como electrolito. a) Nombrar la pila adecuadamente b) Indique que semirreacciones se producen sobre los electrodos y la reacción global en el proceso de descarga. c) Cual es el potencial teórico de la pila. DATOS: ΔG° ZnO = - 318,2 kJ/mol y ΔG° Ag<sub>2</sub>O = -11,2 kJ/mol. F = 96485 C.

2- Dada la pila MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>+2</sup> // Fe<sup>+2</sup> /Fe<sup>+3</sup> a) Escribir las reacciones correspondientes a cada electrodo y la reacción total, indicando ánodo y cátodo b) Calcular el potencial normal de la pila si la concentración de protones fuera 0,1 M y la de los restantes iones fuera 0,01 M. c) ¿Será espontánea la reacción? d) Escribir adecuadamente la pila. Datos: E° (MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>/Mn<sup>+2</sup>) = 1,510 V; E° (Fe<sup>+3</sup> /Fe<sup>+2</sup>) = 0,771 V

3- Una pila electroquímica está formada por un electrodo de plata sumergido en una disolución 1 M de Ag<sup>+</sup> y otro electrodo de plomo sumergido en una disolución 1M de Pb<sup>2+</sup>. a) Escriba las semirreacciones correspondientes a ambos electrodos indicando cual es el ánodo y cual el cátodo, así como la reacción total. b) Determine el potencial normal de la pila así obtenida. c) ¿Será espontánea la reacción? d) Escribir adecuadamente la pila. DATOS: Potenciales estándar de reducción: E° Ag<sup>+</sup>/Ag° = +0,80 V; E° Pb<sup>2+</sup> /Pb° = -0,13 V

4- Calcular el número de toneladas diarias de aluminio que podrán obtenerse de 60 cubas electrolíticas con una mezcla en fusión de óxido de aluminio y criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) si cada cuba funciona con una intensidad de 12000 A y el rendimiento catódico de la corriente es del 75%.  $1F = 96500C$

5- Para niquelar en baño de sulfato de níquel se emplea una corriente de 15 A. En el cátodo se liberan hidrógeno y níquel, con un rendimiento del 60% respecto a la liberación de este último. Se pide. El espesor de la capa de níquel, si el cátodo es una hoja de forma circular, de 4 cm de diámetro, que es niquelada por ambas caras. Densidad del níquel: 8,9 g/mL;

6- Se quiere platear una pequeña pieza cúbica de latón de 3 cm de arista. Para ello se coloca la pieza como cátodo en una cuba electrolítica, que contiene una disolución acuosa de un complejo cianurado de plata ( $\text{Ag}(\text{CN})_2$ ) en medio alcalino, se cierra el circuito mediante un ánodo inerte y se hace pasar una corriente 1,25A de intensidad, durante 1 h. a) Escriba la reacción de reducción que tiene lugar sobre el cátodo. b) Calcular los gramos de plata que se depositan sobre la pieza si el rendimiento en corriente del proceso electrolítico es del 85%. c) ¿Cuál es el espesor medio de la capa de plata sobre la pieza? d) Considerando que en el ánodo se desprende  $\text{O}_2$ . Escriba la reacción que tiene lugar, así como el volumen de  $\text{O}_2$  producido en condiciones normales. Datos: Densidad de la plata 10 g/cc.

7- Se desea, mediante electrolisis, cubrir una superficie metálica de  $15 \text{ cm}^2$  con 1 mm de espesor de plata, haciendo pasar una corriente eléctrica de 3,0 Amperios. Calcular la cantidad de electricidad que será necesaria así como el tiempo requerido. DATOS: Densidad de la plata =  $10,5 \text{ g/cm}^3$

8- Calcular el número de toneladas diarias de aluminio que podrán obtenerse de 60 cubas electrolíticas con una mezcla en fusión de óxido de aluminio y criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) si cada cuba funciona con una intensidad de 12000 A y el rendimiento catódico de la corriente es del 75%.

9- ¿En cuánto tiempo se depositarán 10 g de cobre en el cátodo, en una reacción electrolítica de una disolución de sulfato de cobre, si empleamos una corriente eléctrica constante de 2,5 Amperios? ¿Sabiendo que en el ánodo se desprende oxígeno, que volumen del mismo, medidos en condiciones normales, se desprenderá en el mismo tiempo? Datos: Potenciales normales de reducción:  $\text{Cu}^+/\text{Cu} = 0,34 \text{ v}$ ;  $\text{O}_2/\text{OH}^- = +0,40 \text{ v}$ .

10- Para la electrolisis del cloruro sódico fundido, en continuo, se emplea un célula electrolítica Downs con cátodo de hierro y ánodo de carbón, la temperatura del baño es de  $800^\circ\text{C}$  y emplea una corriente continua con un potencial de 7,0 v. Se pide: 1º) Ajustar las reacciones que tienen lugar sobre los electrodos y la reacción global. 2º) Calcular el valor del potencial necesario en condiciones estándar para que se produzca la reacción ¿Cuál es el valor de la sobretensión en la célula respecto al potencial estándar y cuál es su función? 3º) Calcular la intensidad de corriente necesaria para obtener 1 tn/día de sodio, considerando que el rendimiento en corriente es del 85% y el volumen en  $\text{m}^3/\text{día}$ , en C.N. de cloro obtenido en las mismas condiciones. DATOS: Potenciales estándar de reducción del sodio y del cloro:  $E^\circ \text{Na} = -2,71 \text{ v}$ . y  $E^\circ \text{Cl} = 1,36 \text{ v}$  respectivamente.



## Tema 7: Propiedades de transporte.

De acuerdo con Faraday existen dos tipos de conductores eléctricos, de primera y de segunda clase, según cuales sean los portadores de carga eléctrica. Electrones conducen la corriente eléctrica en los de primera clase, mientras que la conducen los iones en los de segunda.

La resistividad de los semiconductores es bastante alta comparada con la de los metales. Conducción de segunda clase, es decir, iónica, exhiben las soluciones electrolíticas, las sales fundidas, electrólitos sólidos, sistemas coloidales y membranas así como los gases ionizados. La conductividad es pequeña comparada con la de los metales y ésta crece al incrementarse la temperatura. Una nueva clase especial de conductores se encuentra hoy en día en polímeros especiales que presentan conducción tanto iónica como electrónica.

Se llama electrolito a la sustancia que en disolución acuosa produce iones. Como los iones son partículas cargadas, cuando se mueven en la disolución conducen la corriente eléctrica. Una corriente eléctrica implica siempre un movimiento de carga. Electrolito fuerte (NaCl, HCl, MgSO<sub>4</sub>), débil (NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH)

### *Conductividad electrolítica*

La conducción va acompañada de transporte de materia (iones) y depende de las dimensiones y carga de los iones, velocidad de los iones, viscosidad del medio, temperatura (conductividad aumenta con T porque disminuye la viscosidad del medio).

### *Conductividad específica*

En el caso de las disoluciones electrolíticas, la corriente es transportada por los iones de la disolución, los cuales se mueven en distintos sentidos (de acuerdo con el signo de su carga) bajo la acción del campo eléctrico producido por la diferencia de potencial aplicada. En este caso, el conductor iónico también puede considerarse como homogéneo (siempre y cuando no existan fuerzas mecánicas o viscosas aplicadas), y al igual que un conductor electrónico, seguirá la Ley de Ohm.  $V = I R$

- Resistencia al paso de la corriente:  $R \text{ (ohm} = \Omega) = \rho \ell / A$

- longitud del conductor,  $\ell$

- la sección, A

- resistividad,  $\rho$ , factor de proporcionalidad, característico de cada sustancia ( $\Omega \text{ cm}$ )

La inversa de la resistencia es la conductancia ( $L=1/R$ ) cuya unidad son Siemens (S o  $\Omega^{-1}$ )

$$L = 1 / R = A / \rho \ell = \kappa (A / \ell) = \kappa K_{\text{celda}}$$



De acuerdo con la expresión de  $\kappa$ , la conductividad (específica) de una disolución, se define como la inversa de la resistividad específica ( $\rho$ ) o como la conductancia de un cubo de disolución de electrolito de  $1 \text{ cm}^3$  de lado ( $\ell = 1 \text{ cm}$ ,  $A = 1 \text{ cm}^2$ )

Es una magnitud aditiva, lo que significa que en una disolución electrolítica, donde contribuyen tanto el soluto como el disolvente, se puede escribir:

$$\kappa_{\text{disolución}} = \kappa_{\text{sóluto}} + \kappa_{\text{solvente}}$$

Para un mismo electrolito, la  $\kappa$  de sus disoluciones es función directa de la concentración de la disolución y de la T,  $\kappa = f(c, T)$ . Su valor depende del número de iones (concentración) por unidad de volumen, además de la naturaleza de los iones (electrolitos).

Como  $\kappa$  depende del movimiento de los iones y este depende de la temperatura, todas las medidas de conductividad han de ser a  $T = \text{cte}$ .

El conductímetro mide la conductancia  $L=1/R$ , pero como la constante de celda ya está incorporada, la lectura que se obtiene es la conductividad específica,  $\kappa$ .

La constante de celda es característica de cada celda de conductividad.

Se puede determinar midiendo la distancia  $\ell$  entre los electrodos y el área A de éstos, o más correctamente midiendo la conductividad de una disolución de resistencia o conductividad conocida (KCl 0.01 M)

### Conductividad molar $\Lambda$

En una disolución iónica la conductividad específica  $\kappa$  medida, depende de la concentración ( $n^\circ$  de iones presentes) y es en definitiva, la conductancia de  $1 \text{ cm}^3$  de disolución ( $\ell = 1 \text{ cm}$  y  $A = 1 \text{ cm}^2$ ) y por tanto dependerá del  $n^\circ$  de iones (cationes y aniones), es decir, de la concentración. Por otra parte, también depende de la naturaleza del soluto (NaCl, BaCl<sub>2</sub>).

Para normalizar la medida de la conductividad, se introduce la magnitud conductividad molar ( $\Lambda$ ), definida como  $\Lambda = \kappa / c$ , con  $c =$  concentración molar del electrolito añadido.

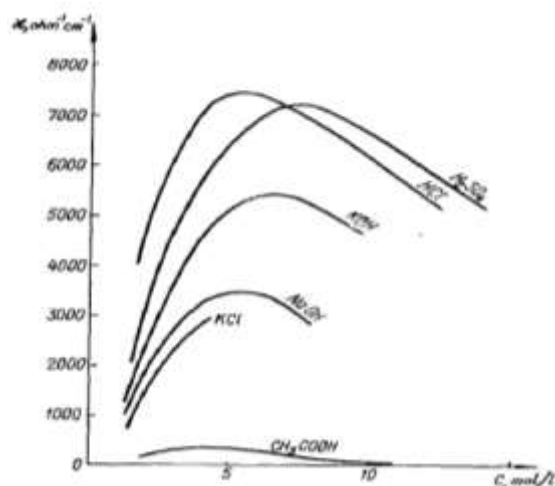
Se define entonces, conductividad molar  $\Lambda_m = \kappa / c$  ( $\text{Scm}^2 \text{mol}^{-1}$ )



Símbolo	Nombre	Expresión	Unidades
R	Resistencia	$R = \rho \frac{\ell}{A}$	$\Omega$ ohm (S.I.)
$\rho$	Resistividad		$\Omega$ cm o $\Omega$ m (S.I.)
L	Conductancia	$L = 1/R$	$\Omega^{-1} = S$ : siemens (SI)
$\kappa$	Conductividad específica	$\kappa = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R} \frac{\ell}{A}$	$S \text{ cm}^{-1} / S \text{ m}^{-1}$ (SI)
$\Lambda$	Conduct. molar	$\Lambda = 1000 \frac{\kappa}{c}$	$S \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1} / S \text{ m}^{-1} \text{ M}^{-1}$ (SI)

Variación de la conductividad ( $\Lambda_m$ ,  $\kappa$ ) con la concentración.

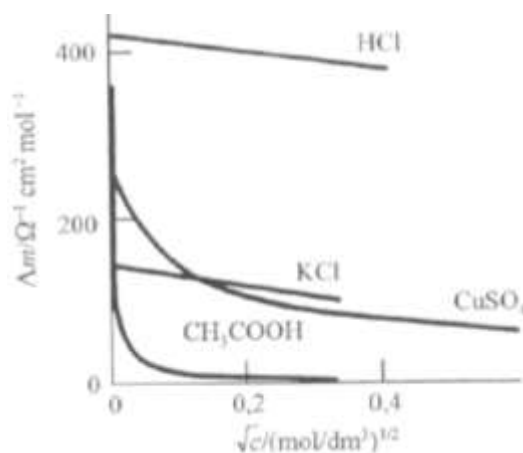
En la figura se muestra la variación de la conductividad específica con la concentración para distintos electrolitos. El comportamiento general es el mismo para todos los electrolitos. Existe un aumento inicial de la conductividad a medida que aumenta la concentración hasta un valor máximo, lo que se explica por existir un mayor número de iones dispuestos para la conducción



A partir de un determinado valor de concentración, la conductividad comienza a disminuir, debido a que las interacciones asociativas entre los iones dificultan la conducción de la corriente.

*Variación de  $\Lambda$  con c. Ecuación de Kohlrausch.*

La conductividad molar depende de la concentración del electrolito. Sería independiente de la misma si la conductividad fuese directamente proporcional a la concentración, pero esto no es así debido a que la interacción entre los iones es disociativa a concentraciones bajas, y asociativa a concentraciones altas.



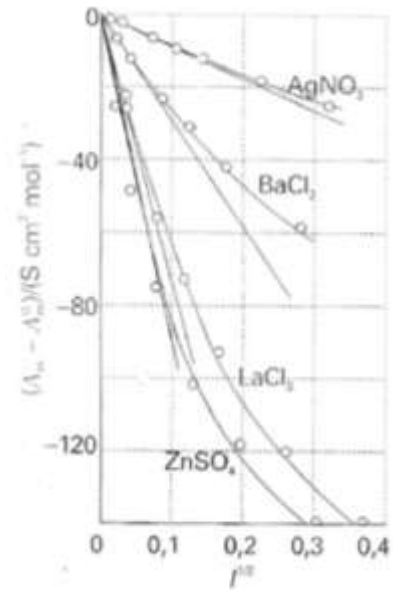
Experimentalmente se observa que  $\Lambda$  varía con la concentración de manera diferente en el caso de electrolitos fuertes y débiles.

La extrapolación a  $c \rightarrow 0$  es el valor de  $\Lambda_0$  (conductividad a dilución infinita), característico de cada soluto.

Por un lado, los electrolitos fuertes, como el KCl, el HCl, etc., muestran una disminución lineal de la conductividad molar con la raíz cuadrada de la concentración.

Disminuye lentamente cuando aumenta la concentración, debido a que aumentan las atracciones entre iones de signo contrario disminuyendo su movilidad ( $\Lambda_m \downarrow$  si  $c \uparrow$ ).  $\text{CuSO}_4$ :  $\Lambda_m \downarrow$ , disminuye más rápidamente, debido a la mayor carga y a la formación de pares iónicos.

Por otro lado, los electrolitos débiles, como el ácido acético, el agua, etc., muestran valores máximos de conductividad molar cuando  $c \rightarrow 0$  (dilución infinita), pero disminuyen rápidamente a valores bajos cuando aumenta la concentración ( $\Lambda_m \uparrow$  rápidamente si  $c \rightarrow 0$ ;  $\Lambda_m \downarrow$  rápidamente si  $c \uparrow$ ).



Los electrolitos verdaderos (KCl, NaCl) son sustancias que están completamente ionizadas en disolución, por lo que la concentración de iones dispuestos para la conducción es proporcional a la concentración del electrolito.

*Ley de la migración independiente de los iones.*

Kohlrausch también demostró que  $\Lambda^0$  (a dilución infinita), para cualquier electrolito, la conductividad se puede expresar como la suma de las contribuciones de las conductividades iónicas de cada una de las especies constituyentes. Llamando  $\lambda_+$  y  $\lambda_-$  a las conductividades molares de los cationes y los aniones respectivamente, la expresión de la Ley de las Migraciones Independientes de los Iones es:

$$\Lambda_m = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_-$$

Donde  $\nu_+$  y  $\nu_-$  es el número de los cationes y aniones por fórmula unidad del electrolito.

Los valores de  $\lambda^0_+$  y  $\lambda^0_-$  para algunos iones se encuentran tabulados.

*Conductividades molares a dilución infinita ( $\lambda$ ,  $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ ) para distintos iones a 25°C*

Catión	$\lambda_+$ ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )	Anión	$\lambda_-$ ( $\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ )
$\text{H}^+$	349.6	$\text{OH}^-$	199.1
$\text{Na}^+$	50.1	$\text{Cl}^-$	76.4
$\text{K}^+$	73.5	$\text{Br}^-$	78.1
$\text{Zn}^{2+}$	105.6	$\text{SO}_4^{2-}$	160.0
$\text{Mg}^{2+}$	106.1	$\text{Ac}^-$	40.9
$\text{NH}_4^+$	73.4	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	442.3
$\text{Ba}^{2+}$	127.2	$\text{I}^-$	76.8



### Números de transporte

Es la fracción de corriente transportada por cada especie iónica. El flujo de carga total es el flujo de carga de los cationes más el de los aniones

**Número de transporte** →  $t_i = \frac{\lambda_i^0 c_i |Z_i|}{\sum_{j=1}^n \lambda_j^0 c_j |Z_j|}$

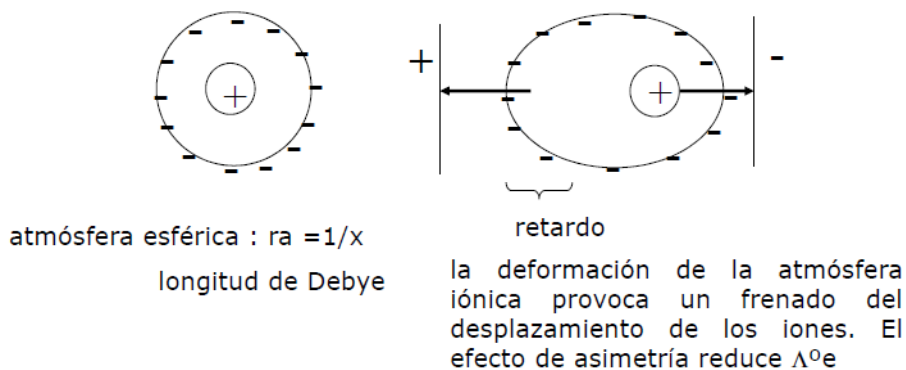
$\lambda_i^0$  = conductividad equivalente del ion  
 $c_i$  = concentración del ión  
 $Z_i$  = carga del ión en valor absoluto

**Intensidad de Migración** →  $J_M = \pm \frac{I_T t_i n}{|Z|}$

$I_T$  = Intensidad de corriente  
 $t_i$  = n° de transporte del ión  
 $n$  = n° de electrones puestos en juego en la electrolisis  
 $Z$  = carga del ión

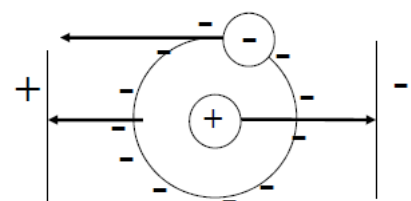
### Efecto de asimetría o relajación

El efecto de relajación o asimetría debe su origen al movimiento de la atmósfera iónica que rodea a una partícula determinada. Pero, en este caso, el movimiento del ion es retardado por la carga de signo opuesto que se acumula detrás de la partícula en movimiento debido a que la atmósfera iónica no tiene tiempo de ajustarse para permanecer distribuida esféricamente alrededor del ion.



### Efecto electroforético

Efecto electroforético se debe al movimiento de la atmósfera de iones de carga opuesta que rodean al ion. Esta atmósfera de iones arrastra moléculas de solvente; el movimiento del ion es retardado así por el flujo de solvente en sentido opuesto. El efecto electroforético tiende a aumentar el radio efectivo del ion.



Ecuación de D-H-Onsager

$$\Lambda_e = \Lambda_e^0 - (A + B \Lambda_e^0) \sqrt{c}$$

A corresponde al efecto electroforético.

B corresponde al efecto de asimetría o relajación

$$A = \frac{z^2 e F^2}{3\pi\eta} \left( \frac{2}{\epsilon RT} \right)^{1/2}$$

$$B = \frac{q z^3 e F^2}{24\pi\epsilon RT} \left( \frac{2}{\epsilon RT} \right)^{1/2}$$

### Ejercicios

1- ¿A qué tipo de procesos se los denomina “fenómenos de transporte”?

2- La expresión matemática de la ley general del transporte es:  $\frac{1}{A} \cdot \frac{dW}{dT} = -L \frac{dB}{dX}$

- Analice el significado físico de cada uno de los miembros de la ecuación.
- Defina flujo
- Complete el siguiente cuadro:

Transporte	L	Coficiente	dW	dB	Ley
Masas					
Calor					
Flujo viscoso					
Cargas					

3- Considerando la conducción eléctrica como un fenómeno de **transporte de cargas**, indique, cuales son los entes responsables del transporte para un conductor metálico y cuales para una solución iónica.

4- En base a sus conocimientos previos de electromagnetismo para un conductor metálico: Defina corriente eléctrica (i). ¿Cuáles son sus unidades? Defina resistencia (R) y su relación con la conductancia (C). ¿Cuáles son sus unidades? Explícite la resistencia y la conductancia en función de parámetros propios del conductor.



- 5- Defina resistividad ( $\rho$ ) y conductividad ( $\kappa$ ). ¿Qué factores modifican sus valores?
- 6- Repita lo hecho anteriormente para la situación en que el conductor sea una solución iónica. Defina conductividad molar ( $\Lambda_m$ ). ¿Cuáles son sus unidades? Observar la dependencia  $\Lambda_m$  vs concentración<sup>1/2</sup> para un electrolito fuerte y para uno débil. Explique las diferencias. ¿Cómo determina la conductividad a dilución infinita ( $\Lambda^0$ )?- Enuncie la ley de Kohlrausch de la migración independiente de iones.
- 7- ¿Por qué se utiliza la corriente alterna en las mediciones de conductividad?
- 8- Defina movilidad eléctrica ( $u$ )
- 9- Defina número de transporte o transferencia ( $t$ )
- 10- a) ¿Qué entiende por efecto de asimetría o relajación? b) ¿Qué entiende por efecto electroforético?
- 11- Escriba la ecuación de Onsager ¿Cómo se ven afectados los coeficientes A y B de esta ecuación con los efectos de asimetría y electroforético?
- 12- Para el mercurio a 0°C,  $\kappa = 1,062963 \times 10^6$  S/m. a) Si la resistencia de una celda que contiene Hg es  $0,2431 \Omega$ , ¿Cuál es la constante de celda ( $K_{cel}$ )? b) Si la misma celda se llena con una solución de KCl 0,40 M a 0°C, la resistencia de la celda es  $3,96 \times 10^4 \Omega$  ¿Cuál es la conductividad de la celda con la solución de KCl? c) ¿Cuál es la conductividad molar ( $\Lambda_m$ ) de la solución de KCl? d) Si el área promedio de la sección transversal de la celda es  $0,9643 \text{ mm}^2$ , ¿Cuál es la diferencia efectiva entre electrodos? e) ¿De qué manera podría independizar la conductancia de la concentración?
- 13- a) Calcule el valor de la conductividad ( $\kappa$ ) del agua pura a 25°C sabiendo que la  $k_w = 1,008 \times 10^{-14}$  y:

Compuesto	$\Lambda^0$ (S cm <sup>2</sup> mol <sup>-1</sup> )
NaOH	247,8
HCl	426,16
NaCl	126,45

- b) Si se aumenta la temperatura, ¿se verá modificado dicho valor?
- 14- Calcular el número de transporte del ion  $\text{Ac}^-$  en el HAc y en el NaAc a 25°C sabiendo que  $\Lambda^0$  para el  $\text{Ac}^-$  es  $40,90 \text{ S cm}^2/\text{mol}$ , utilizando los datos de HCl y NaCl del ejercicio anterior, y sabiendo además que  $\Lambda^0_{\text{NaAc}} = 91 \text{ S cm}^2/\text{mol}$
- 15- La  $\Lambda_m$  de los cloruros alcalinos varía con la concentración a 25°C según:

Concentración (mol/L)	$\Lambda^0$ (cm <sup>2</sup> /Ωmol)	
	LiCl	KCl
0,0005	113,15	147,81
0,001	112,4	146,95

0,005	109,4	143,55
0,01	107,32	141,27

Calcular la conductividad molar del  $\text{Cl}^-$  a dilución infinita en ambas sales sabiendo que los números de transporte  $t_{\text{Cl}^-}$  0,6636 para LiCl y 0,5094 para KCl.



## Tema 9: Fenómenos de superficie

Los líquidos tienen un volumen fijo. Sin embargo, su forma varía (cambia el área de la superficie que los envuelve): se adaptan al recipiente (ocupando la zona más baja por gravedad) dejando una superficie libre (no totalmente plana) o adoptan formas especiales: gotas, pompas y burbujas.



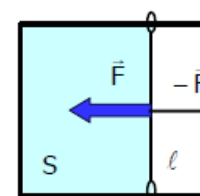
Las fuerzas superficiales (cohesión: líquido-líquido, adhesión: líquido-sólido) son responsables de muchos fenómenos con interés biológico, basadas en los conceptos de tensión superficial y capilaridad.

Cada molécula de un líquido está rodeada por otras: la atracción en todas direcciones se compensa en cada punto, excepto en la superficie, donde la resultante es una atracción neta hacia el interior.

El líquido tiende a cohesionarse (no dispersarse) y a minimizar su superficie (formar gotas).

La superficie se comporta como una película que ofrece resistencia a su deformación y por tanto a romperse.

Para cuantificar esta fuerza de cohesión consideremos una estructura de alambre con un lado deslizante, en la que se coloca una capa de líquido. El líquido tratará de minimizar la superficie  $S$  ejerciendo una fuerza  $F$  sobre el lado deslizante, que podemos medir. Se observa que:  $F=2\gamma l$ . Donde  $\gamma$  es la tensión superficial, propiedad del líquido.  $F$  depende de " $l$ " (longitud del cable deslizante) pero no de la superficie  $S$  (a diferencia de una membrana elástica). Se introduce un factor 2 porque hay dos superficies.



La tensión superficial,  $\gamma$ , es la fuerza por unidad de longitud que ejerce una superficie de un líquido sobre una línea cualquiera situada sobre ella (borde de sujeción).

La fuerza debida a la tensión superficial es perpendicular a la línea y tangente a la superficie. La tensión superficial  $\gamma$  también es la energía por unidad de área que se necesita para aumentar una superficie:

$$W = F \Delta x = 2\gamma l \Delta x = 2\gamma \Delta S$$

Tabla de coeficientes  $\gamma$  (unidades SI: N/m o J/m<sup>2</sup>)

- Para una sustancia disminuyen al aumentar la temperatura.
- El del agua es mayor que en la mayoría de los líquidos (permite que los insectos se posen encima)

Líquido	T (°C)	$\gamma$ (N/m)
Helio	-270	0.0002
Hidrógeno	-255	0.002
Neón	-247	0.005
Oxígeno	-193	0.016
Etanol	20	0.022
Agua jabonosa	20	0.025
Agua	100	0.059
	60	0.062
	20	0.073
	0	0.076
Mercurio	20	0.465
Plata	970	0.800



A veces interesa disminuir la tensión superficial de un líquido. Se logra disolviendo en él sustancias surfactantes (tenso activos) que forman una película superficial cuyas moléculas apenas son atraídas por las moléculas del líquido del interior. Se logra penetrar en irregularidades de piel y tejidos.

### Ley de Laplace

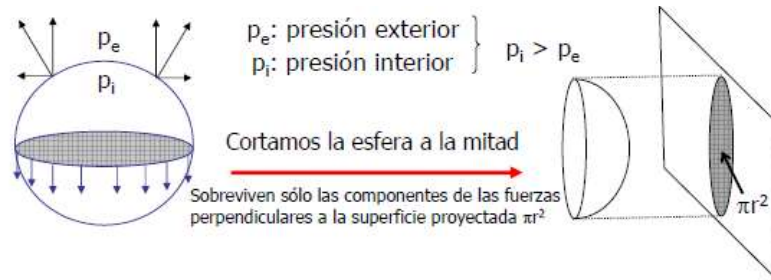
Burbuja: separa la fase líquida (fuera) de la fase gaseosa (dentro): vapor de agua.

Gota: líquido dentro y gas fuera.

Pompa: película de líquido que separa el gas dentro de él y fuera de él (pompas de jabón).

Hallemos el equilibrio mecánico de una pompa de radio  $r$  formada por una película de líquido de tensión superficial  $\gamma$ :

- La fuerza debida a la diferencia de presiones interior y exterior tiende a aumentar el tamaño de la pompa.
- La fuerza debida a la tensión superficial que tiende a minimizar el área de la pompa



Tensión superficial:  $F = 2\gamma \times 2\pi r = 4\pi r\gamma$  (2 superficies para una pompa)

Diferencia de presiones:  $F = \pi r^2(p_i - p_e) = \pi r^2\Delta p$  (véase la figura)

En equilibrio se igualan:  $\Delta p = \frac{4\gamma}{r}$  Ley de Laplace para una pompa

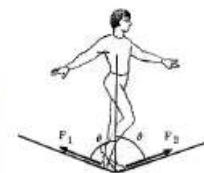
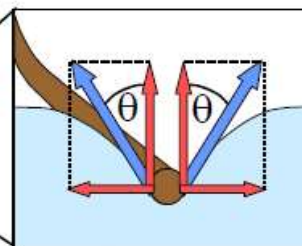
- Cuanto mayor es  $\gamma$  mayor es la  $\Delta p$  para lograr equilibrio (agua jabonosa).

- Es más difícil formar pompas muy pequeñas.

### Ejemplos biológicos



Zapatero *Rhagovelia*



equilibrista



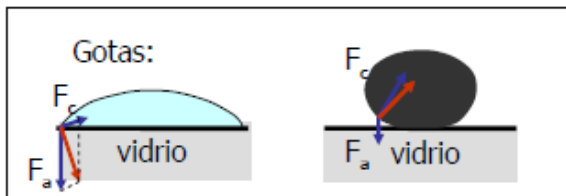
El peso del insecto queda compensado por la resistencia de la superficie del agua a ser deformada, igual que le ocurre al equilibrista. Esta fuerza sólo tiene componente vertical, pues la horizontal se anula: componente vertical:  $F_y = 2\pi r \gamma \cos \theta$  ( $\times$  número de patas), donde  $r$  es el radio de la depresión circular que forma la pata sobre la superficie.

Los alveolos son unos saquitos que se encuentran al final de los conductos respiratorios donde se produce el intercambio del  $O_2$  y el  $CO_2$  con la sangre. Podemos imaginar un alveolo como una pequeña vesícula (aprox.  $50 \mu m$ ) que se hincha (factor 2) y se deshincha unas 12 veces/min al respirar. Consta de una membrana elástica exterior recubierta por una membrana líquida interior (mucosa).

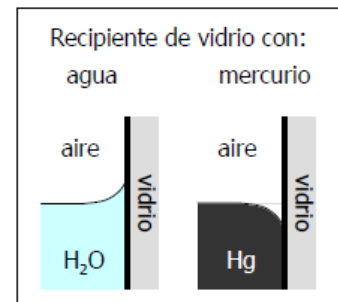
La relación entre la presión y el radio de la membrana líquida está controlada por la ley de Laplace y depende de la tensión superficial. En cambio esta relación para la membrana elástica es distinta, controlada por las leyes de la elasticidad

### Fuerzas de cohesión y adhesión

Las fuerzas atractivas entre las moléculas del líquido, causantes de la tensión superficial, se llaman fuerzas de cohesión. Dependen sólo de la naturaleza del líquido. Con ellas compiten las fuerzas de adhesión, entre el



líquido y el sólido con el que está en contacto, dependiendo de la naturaleza de ambos.



Unas veces las fuerzas adhesivas predominan (ejemplo: agua-vidrio). Otras veces las fuerzas cohesivas predominan (ejemplo: mercurio-vidrio).

### Ángulo de contacto

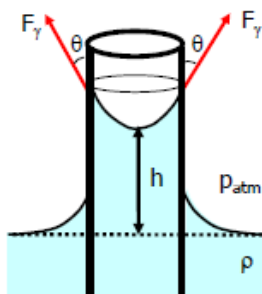
Ángulo  $\theta$  que forma la superficie sólida con la tangente al superficie líquida en el punto de contacto (pasando por el líquido).

<p>Si la adhesión predomina</p> <p>menisco cóncavo</p>	<p>Si la cohesión predomina</p> <p>menisco convexo</p>
ángulo de contacto $< 90^\circ$	ángulo de contacto $> 90^\circ$
líquido que <i>moja</i>	líquido que <i>no moja</i>
Ej.: Agua-vidrio limpio: $\theta = 0^\circ$	Mercurio-vidrio: $\theta = 140^\circ$

### Capilaridad

Dependiendo del ángulo de contacto, puede ocurrir que el líquido ascienda ( $\theta < 90^\circ$ ) o descienda ( $\theta > 90^\circ$ ) por un tubo estrecho (capilar) una cierta altura  $h$ , lo que se denomina capilaridad o acción capilar.

En efecto: en el equilibrio, el peso de la columna de líquido se compensará con la componente vertical de las fuerzas de cohesión  $F = \gamma \cos \theta$  (debida a la tensión superficial  $\gamma$ ). Las fuerzas de adhesión no intervienen (son perpendiculares a la superficie del tubo).



$$2\pi r \gamma \cos \theta = \rho g \pi r^2 h \Rightarrow$$

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r}$$

$h \uparrow$  si  $\gamma \uparrow$      $h \uparrow$  si  $r \downarrow$   
 Si  $\theta = 90^\circ$ ,  $h = 0$   
 Si  $\theta < 90^\circ$ ,  $h > 0$   
 Si  $\theta > 90^\circ$ ,  $h < 0$

Por tanto:

líquido que moja ( $\theta < 90^\circ$ )

asciende una altura  $h$

$\theta = 90^\circ$

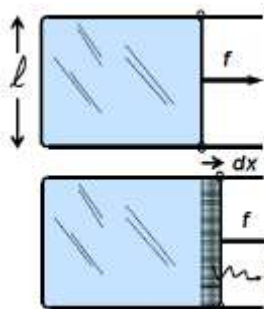
El líquido ni sube ni baja en el capilar

líquido que no moja ( $\theta > 90^\circ$ )

desciende una altura  $h'$

Cap. 5/1

### Termodinámica de la tensión superficial



$$dW_{\text{neto,rev}} = \gamma dA = f dx$$

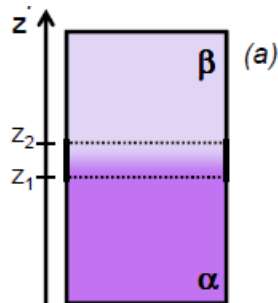
$$\gamma dx / 2 = f dx \rightarrow \gamma = f / 2 l$$

$$dG_{p,T} = -dW_{\text{neto,rev}}$$

$$dG_{p,T} = \gamma dA \rightarrow \gamma = (\partial G / \partial A)_{p,T} = \Delta G_{\text{sup}}$$



Gibbs buscó aproximar situaciones para determinar el valor de  $G_{\text{superficial}}$ :



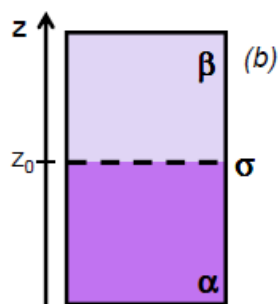
Para el sistema (a):

$$dG = -S dT + V dp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

Para el sistema (b):

$$dG_\alpha = -S_\alpha dT + V_\alpha dp + \sum_i \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha}$$

$$dG_\beta = -S_\beta dT + V_\beta dp + \sum_i \mu_{i,\beta} dn_{i,\beta}$$



$$dG - dG_\beta - dG_\alpha = -S dT + V dp + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$+ S_\alpha dT - V_\alpha dp - \sum_i \mu_{i,\alpha} dn_{i,\alpha}$$

$$+ S_\beta dT - V_\beta dp - \sum_i \mu_{i,\beta} dn_{i,\beta}$$

En el equilibrio:

$$\mu_i = \mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta}$$

$$d(G - G_\beta - G_\alpha) = -(S - S_\alpha - S_\beta) dT + (V - V_\alpha - V_\beta) dp + \gamma dA$$

$$+ \sum_i \mu_i d(n_i - n_{i,\alpha} - n_{i,\beta})$$

$G_\sigma = G - G_\alpha - G_\beta$   
 $S_\sigma = S - S_\alpha - S_\beta$   
 $V_\sigma = V - V_\alpha - V_\beta = 0$   
 $n_{i,\sigma} = n_i - n_{i,\alpha} - n_{i,\beta}$

$G_\sigma$ , energía libre interfacial

$$dG_\sigma = -S_\sigma dT + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_{i,\sigma}$$

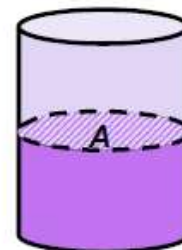
Si  $T = cte$

$$dG_\sigma = \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_{i,\sigma} \quad (1)$$

Cuánto vale  $G_\sigma$ ?

$$\int_0^{G_\sigma} dG_\sigma = \gamma \int_0^A dA + \sum_i \mu_i \int_0^{n_{i,\sigma}} dn_{i,\sigma}$$

$$G_\sigma = \gamma A + \sum_i \mu_i n_{i,\sigma}$$



$$dG_\sigma = \gamma dA + d\gamma A + \sum_i d\mu_i n_{i,\sigma} + \sum_i \mu_i dn_{i,\sigma} \quad (2)$$

Restando miembro a miembro (1) y (2):

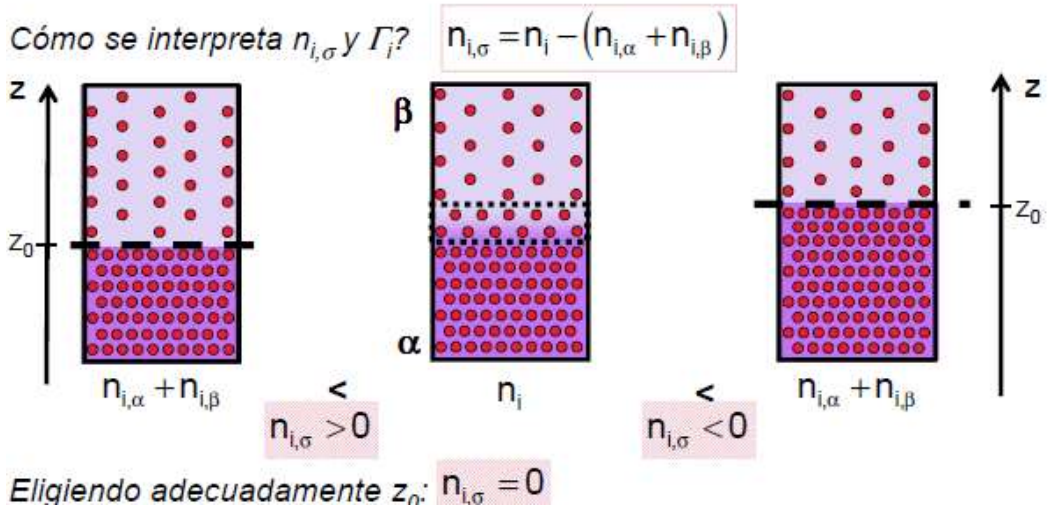
$$0 = d\gamma A + \sum_i d\mu_i n_{i,\sigma}$$

$\Gamma_i$ , exceso superficial de  $i$

$$d\gamma = - \sum_i \frac{n_{i,\sigma}}{A} d\mu_i$$

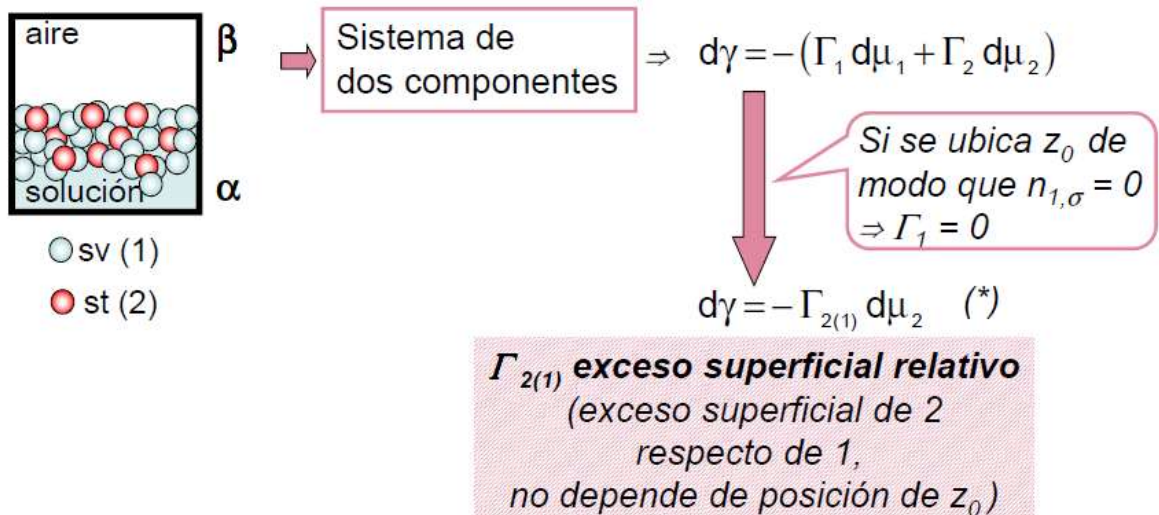
$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Isoterma de adsorción de Gibbs



Vemos que según la localización de  $z_0$  tendremos un signo determinado para el exceso superficial. Esto significa que el exceso superficial no es un parámetro fisicoquímico.

Para el caso particular de soluto (2), solvente (1)





Otra forma de interpretar  $\Gamma_{2(1)}$

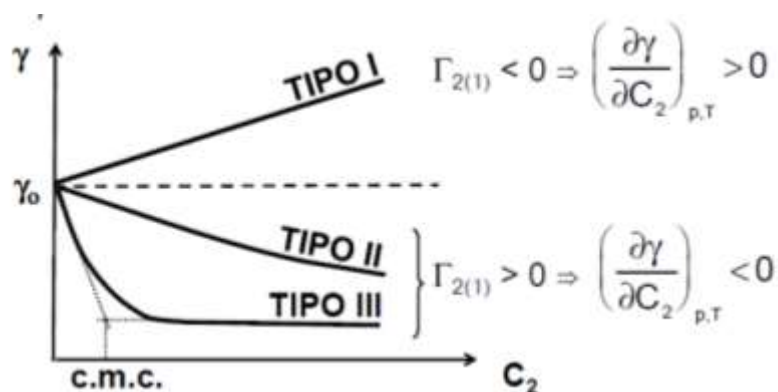
Elegimos un elemento de área A en la superficie de la solución y contamos los moles de st y sv presentes:  $n_{2, \text{sup}}$  y  $n_{1, \text{sup}}$ . Luego, en el seno de la solución tomamos un elemento de volumen que contenga el mismo n° moles de sv que contamos en A:  $n_{1, \text{seno}} = n_{1, \text{sup}}$  y contamos los moles de st presentes en el elemento de volumen elegido:  $n_{2, \text{seno}}$ . Luego, trabajando matemáticamente:

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{1}{A} \left( n_{2, \text{sup}} - n_{1, \text{sup}} \frac{n_{2, \text{seno}}}{n_{1, \text{sup}}} \right) \Rightarrow \Gamma_{2(1)} = \frac{1}{A} (n_{2, \text{sup}} - n_{2, \text{seno}})$$

Entonces  $\Gamma_{2(1)}$

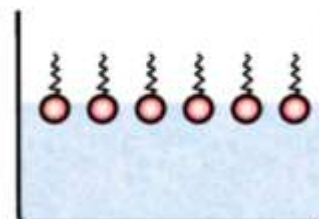
$\Gamma_{2(1)} < 0 \Rightarrow$  ADSORCIÓN NEGATIVA, soluto se acumula en el seno solución  
 $\Gamma_{2(1)} > 0 \Rightarrow$  ADSORCIÓN POSITIVA, soluto se acumula en la interfase

Cuando se trabaja, en la práctica, graficando la variación de la tensión superficial en función de la concentración del soluto se observan dos tendencias características. Algunos solutos aumentan la tensión superficial mientras que otros la disminuyen.

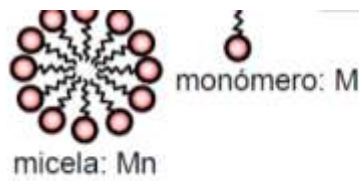
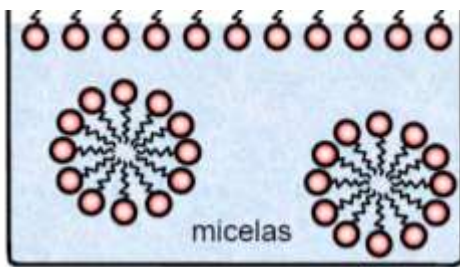


**TIPO I:** sales inorgánicas, sacarosa.  
 Interacciones soluto-solvente favorables  
 $\Rightarrow$  soluto se estabiliza en el seno de la solución.

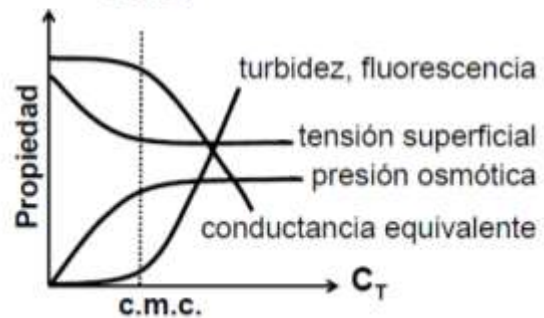
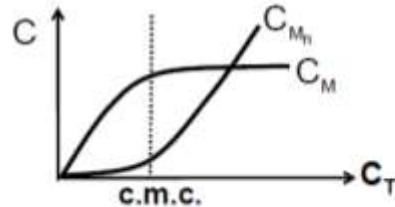
**TIPO II:** compuestos orgánicos algo solubles en agua. Sus moléculas poseen una parte polar (-OH; -COOH) y una parte hidrocarbonada no polar.







**Cómo determinar la cmc?**



**TIPO III:** Similares a los TIPO II, pero forman micelas a partir de un cierto valor de concentración, **concentración micelar crítica (c.m.c.)**.

Ej.: sales de ác. orgánicos, sulfonatos de alquilo, etc. Son fuertes tensoactivos. Actúan como detergentes.

**Cómo determinar  $\Gamma_{2(1)}$ ?**

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2}\right)_{p,T} = -\Gamma_{2(1)} \frac{RT}{C_2}$$

$$\Gamma_{2(1)} = -\frac{mC_2}{RT}$$

$$m = -\Gamma_{2(1)} \frac{RT}{C_2}$$

$$-\frac{\gamma_0 - \gamma}{C_2} = -\Gamma_{2(1)} \frac{RT}{C_2}$$

$$\Gamma_{2(1)} = \frac{\gamma_0 - \gamma}{RT}$$

soluciones diluidas  

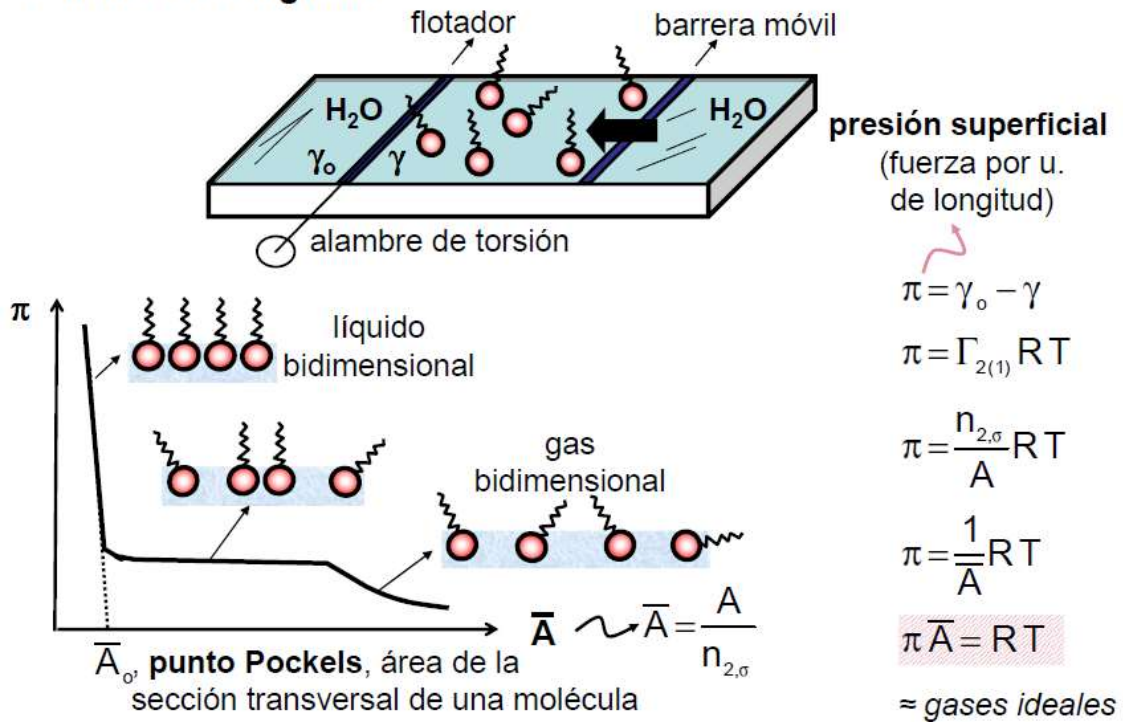
$$\gamma = \gamma_0 + mC_2$$

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_2}\right)_{p,T} = m$$

$$m = -\frac{\gamma_0 - \gamma}{C_2}$$



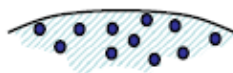
### Balanza de Langmuir



### ADSORCIÓN EN INTERFASES

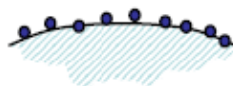
sólido-líquido  
sólido-gas

Absorción?



Penetración de un componente en la masa del otro

Adsorción?



Acumulación de un componente a nivel interfacial

Sorción?



Adsorción + Absorción

### ADSORCIÓN

➔ **Adsorbato:** Sustancia que se adsorbe. Ej.: gases como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, solutos disueltos: colorantes, ácidos, etc.

➔ **Adsorbente:** Sólido sobre cuya superficie se produce la adsorción. Ej.: metales: Pd, Pt, Ni; óxidos, C, gel de sílice.



**Termodinámica de la adsorción**

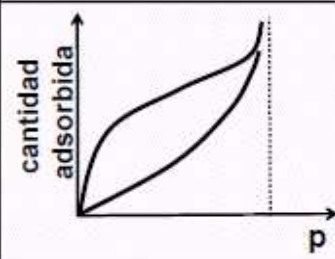
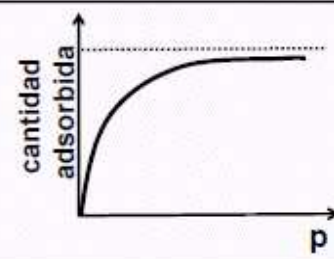
*Adsorción*

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$\Delta H^\circ < 0 \Rightarrow$  proceso exotérmico  
 $\Delta S^\circ < 0 \Rightarrow$  ordenamiento  
 $\Delta G^\circ < 0 \Rightarrow$  proceso desplazado a la adsorción

**ADSORCIÓN**  
 $\Rightarrow$  proceso entálpicamente conducido

**ADSORCIÓN QUÍMICA Y FÍSICA**

	ADSORCIÓN FÍSICA	ADSORCIÓN QUÍMICA
fuerzas	van der Waals	enlaces químicos
$ \Delta H^\circ $ (kcal/mol)	$\approx 5$	20 - 100
$E^\ddagger$ (kcal/mol)	$\approx 1$	5- 20
adsorbato	sí influye	sí influye
adsorbente	estado físico	sí influye
sitios específicos	no	sí
n° capas	multicapas	monocapas
isotermas		
saturación	no	sí

**ADSORCIÓN QUÍMICA. Isotherma de Langmuir**

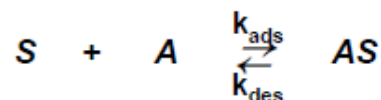




## Postulados del modelo de Langmuir:

Adsorción

- ➡ formación monocapa
- ➡ distribución uniforme
- ➡ sitios específicos
- ➡ sin interacciones laterales
- ➡ saturación
- ➡ equilibrio químico adsorción/desorción



$$v_{ads} = k_{ads} p N_s (1 - \theta)$$

$$v_{des} = k_{des} N_s \theta$$

$p$ , presión de equilibrio

$N_s$ , número total de sitios por unidad de masa del adsorbente

$\theta$ , fracción de sitios ocupados  
totalidad de sitios libres

Alcanzado el equilibrio:

Adsorción

$$v_{des} = v_{ads}$$

$$k_{des} N_s \theta = k_{ads} p N_s (1 - \theta)$$

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} p = b p$$

$b$ , constante de equilibrio de adsorción

$$\theta = b p - b p \theta$$

$$\theta(1 + b p) = b p$$

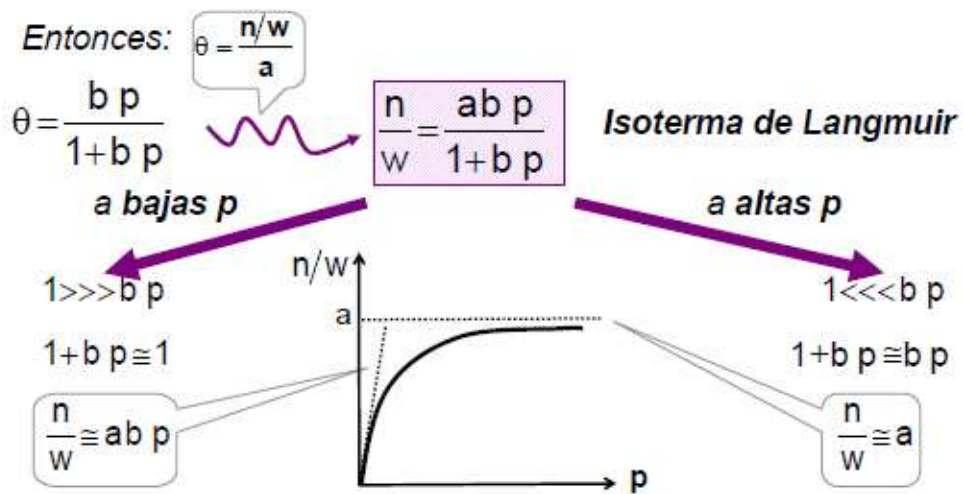
$$\theta = \frac{b p}{1 + b p}$$

Definiendo:

$n/w$ , moles de adsorbato adsorbidos por unidad de masa (g) de adsorbente

Cuando todos los sitios estén ocupados:

$$(n/w)_{max} = a$$

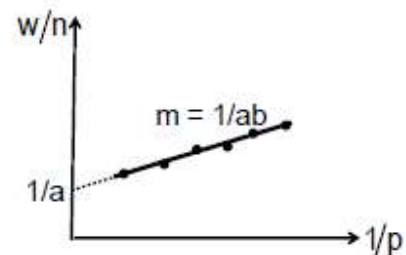


**Linealizaciones**

**Doble recíproca: w/n vs. 1/p**

$$\frac{w}{n} = \frac{1 + b p}{a b p}$$

$$\frac{w}{n} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a b p}$$



Para adsorción de gases es frecuente reemplazar:  $n/w \rightarrow v$   
 siendo  $v$ , volumen de gas adsorbido en CNPT por gramo adsorbente

$$\Rightarrow v = \frac{a b p}{1 + b p}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{v} = \frac{1}{a} + \frac{1}{a b p}$$



## Isoterma de Freundlich

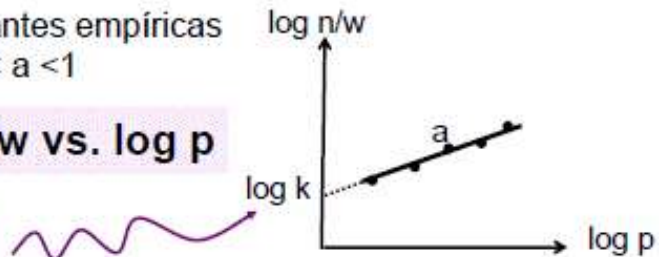
*Adsorción*  
No obedece a un modelo.  
Es empírica.

$$\frac{n}{w} = k p^a$$

k y a, constantes empíricas  
 $0 < a < 1$

linealización:  $\log n/w$  vs.  $\log p$

$$\log \frac{n}{w} = \log k + a \log p$$



### ATENCIÓN!!!

Para adsorción de solutos (adsorbato) en solución sobre superficies sólidas son válidas las isothermas de Langmuir y Freundlich reemplazando p por c (concentración de adsorbato libre en equilibrio con el adsorbato adsorbido).

$$\frac{n}{w} = \frac{a b c}{1 + b c} \quad \frac{n}{w} = k c^a$$

## Desviaciones del modelo de Langmuir

### ➔ Interacciones laterales

$$b' = b e^{\frac{z w}{RT}}$$

⇒ b' cambia con el estado de ocupación de la superficie

z, número de sitios vecinos alrededor del sitio dado

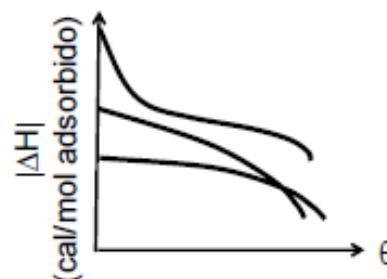
w, energía de la interacción lateral

$$\theta = \frac{b' p}{1 + b' p} = \frac{b e^{\frac{z w}{RT}} p}{1 + b e^{\frac{z w}{RT}} p}$$

Isoterma de Langmuir modificada

### ➔ Heterogeneidad de sitios

### ➔ Repulsión estérica

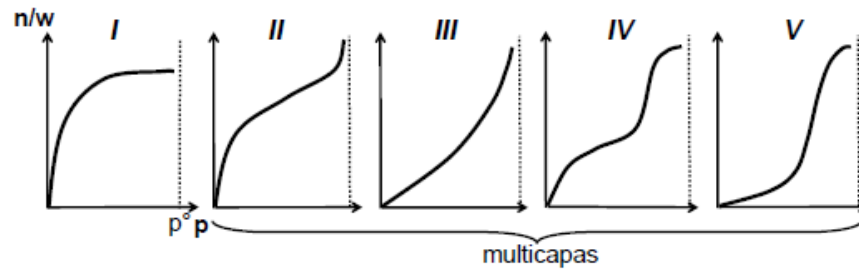




**Formación de multicapas. Isotherma BET**

*Tipos de isothermas*

$p^\circ$ , presión de vapor del adsorbato a la T de trabajo.



Brunauer }  
 Emmett } Formación inicial de monocapa seguida luego de  
 Teller } multicapas

$$\frac{v}{v_{\text{máx}}} = \frac{C(p/p^\circ)}{1 - (p/p^\circ)} \cdot \frac{1}{1 + (C-1)(p/p^\circ)}$$

**Isotherma BET**

Si  $p \rightarrow p^\circ \Rightarrow \frac{v}{v_{\text{máx}}} \rightarrow \infty$

$v$ , volumen de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente a una dada  $p$

$v_{\text{máx}}$ , volumen de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente para formar la monocapa

$C$ , cte. que puede explicitarse como:

$$C = e^{\frac{(Q_1 - Q_{\text{vap}})}{RT}}$$

$Q_1$ , calor de desorción ( $>0$ )  
 $Q_{\text{vap}}$ , calor de vaporización ( $>0$ )

Ajustando los datos experimentales ( $v, p$ ) con isotherma BET

$$C \text{ y } v_{\text{máx}}$$

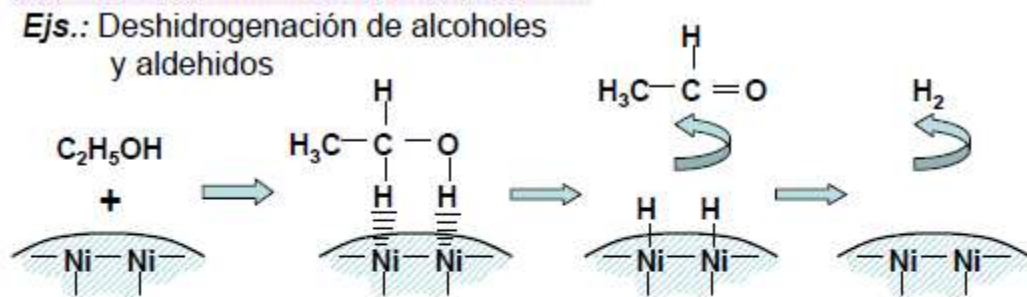
$$Q_1 = -\Delta H_{\text{adsorción}}$$

**Aplicaciones**

→ **Catálisis heterogénea**

A nivel industrial o de laboratorio

- ↑ cc local reactivos
- camino de reacción energéticamente favorable



Otros procesos industriales

Tipo catalizador	Reacción
metales: Fe, Ni, Pt, Ag	Hidrogenación/Dehidrogenación
óxidos y sulfuros: NiO, ZnO, MnO <sub>2</sub>	Oxidación/Desulfonación
geles de sílice, alúmina	Cracking
TiCl <sub>4</sub>	Polimerización de olefinas

### Ejercicios:

- 1- Refiera brevemente las características generales de un sistema bifásico y su consecuente efecto en las propiedades superficiales. Cite algunos ejemplos de fenómenos de superficie de importancia biológica y/o industrial.
- 2- Esquematice las fuerzas actuantes sobre una partícula que se encuentra: a) en el seno de la solución; b) en la superficie de la solución.
- 3- Defina tensión superficial. Explícite el concepto termodinámico y el concepto mecánico del coeficiente de tensión superficial.
- 4- Enuncie la ecuación de la isoterma de adsorción superficial de Gibbs. ¿A qué tipo de sistemas se aplica? Indique el significado de cada término.
- 5- ¿Qué se entiende por exceso superficial  $\Gamma_2$ ? ¿Qué valores puede adoptar y qué significan?
- 6- En las disoluciones diluidas, la tensión superficial frecuentemente varía de modo lineal con la concentración de soluto c:  $\gamma = \gamma^0 - bc$ , donde b es una constante. Demuestre que en este caso,  $\Gamma_2 = (\gamma - \gamma^0)/RT$
- 7- ¿Cómo se modifica la  $\gamma$  del agua ante el agregado de distintos tipos de solutos? Represente en un gráfico  $\gamma$  vs  $C_2$ . Indique a qué valores de  $\Gamma_2$  y a qué tipo de adsorción corresponde a cada tipo de soluto.

8- ¿Qué es un agente tenso activo o surfactante? Dé ejemplos. Defina micela, lamela y vesícula. ¿Qué entiende por concentración micelar crítica? ¿Cómo mide la cmc de un detergente?

9- Reseñe brevemente diferentes métodos de medida de tensión superficial.

16- Explique la experiencia de la balanza de Langmuir. ¿Qué información brinda acerca de las dimensiones moleculares? ¿Qué es el punto Pockels?

17- - Calcule el trabajo mínimo necesario para aumentar la superficie del agua desde 2,0 hasta 5,0 cm<sup>2</sup>, a 20°C. La tensión superficial del agua a esa temperatura es 73 dinas/cm.

18- Cierta disolución de un soluto *i* en agua tiene una fracción molar  $x_i = 0,10$ . La interface contiene  $2,0 \times 10^{-8}$  moles de *i* y  $45 \times 10^{-8}$  moles de agua. El área superficial de la disolución es 100 cm<sup>2</sup>. Calcule el exceso superficial de *i*. Explique qué significa el valor hallado.

19- Las tensiones superficiales de una serie de soluciones acuosas de un surfactante se midieron a 20°C con los siguientes resultados:

C(mol/L)	0,00	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
γ (mN/m)	72,8	70,2	67,7	65,1	62,8	59,8

Calcule la concentración superficial de exceso  $\Gamma_2$  para una solución 0,35 M de dicho surfactante.

20- Se realizó la isoterma  $F = (\gamma - \gamma^0)$  vs  $\sigma$  (área por molécula) a 15°C, para estudiar el comportamiento de un ácido graso en la interfase aire-agua, mediante la balanza de Langmuir. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

$\sigma$ (Å <sup>2</sup> /molec)	18	20	22	24	28	34	40	42	44
F (dina/cm)	25	20	15	10	9	8	7	5	3

a) Graficar F vs  $\sigma$  y explicar el significado de la curva obtenida. b) Calcular la sección transversal de la molécula de dicho ácido graso.

20) El área por molécula del ácido esteárico [CH<sub>3</sub> (CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH] en el punto Pockels vale 20 Å<sup>2</sup> y la densidad 0,94 g/cm<sup>3</sup>, a 20°C. Estime la longitud de una molécula de ácido esteárico.

21) Se estudió la adsorción de una serie de ácidos orgánicos sobre óxido férrico. Los resultados se corresponden a una isoterma de adsorción de Langmuir. Los siguientes datos fueron obtenidos para cantidades absorbidas a saturación:

Ácido graso	$n_2/w \cdot 10^{-5}$ (moles/g)	Área por molécula ( $\sigma$ )
-------------	---------------------------------	--------------------------------



Acético	3	
Propiónico	2,36	
Butírico	2,11	
Hexanoico	1,78	
Heptanoico	1,40	
Octanoico	1,30	
Laurico	1,04	
Mirístico	0,97	
Estearico	0,91	

Calcular el área por molécula para cada uno de éstos ácidos sobre la superficie saturada, sabiendo que el óxido férrico tiene una superficie específica de  $3,45 \text{ m}^2/\text{g}$ .

22) Se adsorbe nitrógeno sobre carbón activado a  $-77^\circ\text{C}$ . Los volúmenes adsorbidos (recalculados a  $0^\circ\text{C}$  y 1 atm) por gramo de C activo frente a la presión de nitrógeno, son:

P (atm)	3,5	10	16,7	25,7	33,5	39,2
V ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	101	136	153	162	165	166

- Ajuste los datos mediante la isoterma de Langmuir y calcule los valores de a y b.
- Ajuste los datos con la isoterma de Freundlich y calcule los valores de k y a.
- Calcule v a 10 y 100 atm utilizando ambas isotermas.

23) La adsorción de hidrógeno al cobre en polvo, a  $25^\circ\text{C}$ , se representó según la isoterma de Langmuir en una gráfica  $p/v$  vs  $p$ . Se obtuvo una recta con ordenada al origen:  $6,24 \cdot 10^{-3} \text{ atm}/\text{gcm}^3$  y pendiente  $1,76 \text{ g}/\text{cm}^3$ . Indique que tipo de adsorción verifica el proceso. Calcule el valor de la constante de equilibrio. ¿Cuál será el volumen de hidrógeno absorbido al cobre a 310K cuando la presión de hidrógeno es de  $0,013 \text{ atm}$ ?  $\Delta H^\circ = -7500 \text{ cal/mol}$

24) Un compuesto orgánico que se adsorbe químicamente sobre el carbón activado cumple con la siguiente ecuación a  $20^\circ\text{C}$  y el  $\Delta H^\circ$  es  $-52,2 \text{ kcal/mol}$ :  $n/w = (C \times 4,5 \cdot 10^6 \text{ mol/gM}) / (1 + C \cdot 1,35107 \text{ M}^{-1})$ . a) Calcular la temperatura a la cual se duplica la constante de adsorción. b) Calcular la concentración del



adsorbato libre en equilibrio cuando solo la mitad de los sitios están ocupados. d) Calcular  $\Delta S^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  a  $20^\circ\text{C}$ .

25) Los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  para un proceso de adsorción química a  $298\text{K}$  son  $-43\text{ Kcal/mol}$  y  $-9,2\text{ cal/mol}$ . a) Calcule la constante de adsorción. b) Calcular  $\Delta S^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta G^\circ$  para  $310\text{K}$  c) Grafique  $n/w$  vs  $C$ . para ambas temperaturas en el mismo eje de coordenadas.