

# Notas de Físico-Química

## Estados de la Materia; Líquidos.

O. A. Jaramillo

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Centro de Investigación en Energía

Privada Xochicalco S/N. Temixco, Morelos, México. 62580

*e-mail ojs@cie.unam.mx*

25 de abril de 2007

### Resumen

La materia se presenta en tres estados de agregación molecular: sólido, líquido y gaseoso. Para comprender las propiedades que presentan dichos estados, basta considerar a la materia como formada por partículas discretas y de acuerdo con las fuerzas que se producen cuando estas partículas interactúan se determinan el estado de agregación.

## Índice de figuras

1.	Estructura de un líquido . . . . .	3
2.	Peso molecular y punto de ebullición . . . . .	5
3.	Energía cinética y presión de vapor . . . . .	7
4.	La presión del vapor de un líquido es literalmente la presión del gas (o del vapor) que recoge sobre el líquido en un envase cerrado a una temperatura dada. . . . .	7
5.	Vapor de presión para el Agua . . . . .	8
6.	Punto de ebullición del agua en función de la presión de vapor . . . . .	10
7.	Mezcla saturada líquido-vapor . . . . .	11
8.	Cohesión entre partículas y la tensión superficial. . . . .	12
9.	El agua sube por las paredes del tubo de vidrio con diámetro pequeño y forma un menisco que se curva hacia arriba, mientras que el mercurio forma un menisco que se curva hacia abajo. . . . .	13
10.	La interacción entre las moléculas de agua como un dipolo-dipolo se conoce como enlaces hidrógeno. . . . .	15
11.	La estructura del hielo. Observe que los átomos del hidrógeno están más cercano a uno de los átomos de oxígeno que el otro en cada uno de los enlaces del hidrógeno. . .	16
12.	Puntos de fusión y de ebullición de varios compuestos . . . . .	17
13.	Diagrama de fase. . . . .	18
14.	Diagrama de fase a una atmósfera de presión. . . . .	19
15.	. . . . .	29

# Índice de cuadros

1. Diferentes densidades para sólido, líquido y gas. . . . .	3
2. Punto de fusión y de ebullición de compuestos con la formula genérica: $C_nH_{2n+2}$ . . . . .	5
3. Punto de fusión y de ebullición como función de la forma de la molécula. . . . .	6
4. Temperatura y presión crítica y punto de ebullició de gases comunes. . . . .	11

# Índice

<b>1. La estructura de los líquidos</b>	<b>3</b>
<b>2. ¿Qué clases de materiales forman líquidos a la temperatura ambiente?</b>	<b>4</b>
<b>3. Presión de vapor</b>	<b>6</b>
<b>4. Punto de fusión y punto de congelación</b>	<b>8</b>
<b>5. Punto ebullición</b>	<b>9</b>
<b>6. Temperatura crítica y presión crítica</b>	<b>10</b>
<b>7. Tensión superficial</b>	<b>12</b>
<b>8. Viscosidad</b>	<b>13</b>
<b>9. Enlaces hidrógeno y las características anómalas del agua</b>	<b>14</b>
<b>10. Diagramas de fase</b>	<b>16</b>
<b>11. Relaciones de Maxwell</b>	<b>18</b>
<b>12. Ecuación de Clapeyron y Clausius-Clapeyron</b>	<b>20</b>
<b>13. Soluciones</b>	<b>21</b>
13.1. Unidades de concentración . . . . .	22
13.2. Diluciones . . . . .	22
13.3. Ley de Henry . . . . .	22
<b>14. Propiedades termodinámicas de las soluciones</b>	<b>23</b>
14.1. Soluciones ideales . . . . .	23
14.2. Ley de Raoult . . . . .	23
14.3. Presión de vapor . . . . .	24
14.4. Actividades y coeficiente de actividad . . . . .	25
<b>15. Propiedades coligativas de soluciones que contienen solutos no electrolíticos</b>	<b>25</b>
15.1. Elevación del punto de ebullición . . . . .	25
15.2. Disminución del punto de congelación . . . . .	26
15.3. Presión osmótica . . . . .	26

16. Propiedades coligativas de soluciones de electrolitos fuertes	26
17. Propiedades coligativas de soluciones de electrolitos débiles	27
18. Cantidades parciales Molares (Molales)	27
19. Problemas resueltos	28

## 1. La estructura de los líquidos

La diferencia entre la estructura de los gases, líquidos y sólidos se puede entender fácilmente si se comparan las densidades de las sustancias. En el caso de líquidos, su densidad es 800 veces más grande que la de los gases.

	Sólido (g/cm <sup>3</sup> )	Líquido (g/cm <sup>3</sup> )	Gas (g/cm <sup>3</sup> )
Ar	1.65	1.40	0.001784
N <sub>2</sub>	1.026	0.8081	0.001251
O <sub>2</sub>	1.426	1.149	0.001429

Cuadro 1: Diferentes densidades para sólido, líquido y gas.

La figura 1 muestra un modelo para la estructura de un líquido que es consistente con los datos de la tabla 1.

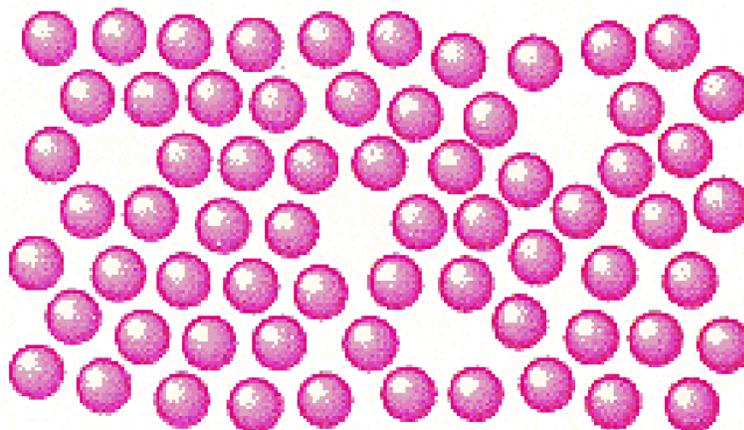


Figura 1: Estructura de un líquido

Los puntos claves de este modelo se resumen a continuación:

- Las partículas que forman el líquido están relativamente cerca una de otra, pero no lo suficientemente cerca como las partículas en el correspondiente sólido.

- La partículas en líquido tiene mayor energía cinética que las partículas en el sólido correspondiente.
- Como resultado, las partículas en un líquido se mueven más rápidamente en términos de su vibración, rotación y translación.
- Ya que las partículas se mueven más rápido, éstas ocupan un mayor espacio en el líquido y por tanto el líquido es menos denso que el correspondiente sólido.
- No se puede explicar la densidades relativas entre sólidos y líquidos solamente considerando las diferencias en la energía cinética de las partículas. En este modelo además se asume que hay agujeros pequeños (del tamaño de las partículas) distribuidos aleatoriamente a través del líquido.
- Las partículas que están cerca de uno de estos agujeros se comportan de manera muy semejante que las partículas en un gas y las que están lejos de estos agujeros se comportan de manera más parecida con las partículas en un sólido.

## 2. ¿Qué clases de materiales forman líquidos a la temperatura ambiente?

Los tres factores que determinan cuando una sustancia es un gas, un sólido o un líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica son:

- 1 La fuerza de los enlaces entre las partículas que forman la sustancia.
- 2 El peso atómico o molecular de estas partículas.
- 3 La forma de estas partículas.

Cuando la fuerza de atracción entre las partículas es relativamente débil, la sustancia es probablemente un gas a la temperatura ambiente. Cuando la fuerza de atracción es fuerte, es más probable que se trate de un sólido. Como se deduce, una sustancia a la temperatura ambiente es un líquido cuando las fuerzas intermoleculares no son ni demasiado fuertes ni demasiado débiles. El papel de los pesos atómicos o moleculares en la determinación del estado de una sustancia a la temperatura ambiente se puede entender en términos de la teoría molecular cinética, que incluye la suposición siguiente: **La energía cinética media de una colección de partículas de un gas depende únicamente de la temperatura del gas.** Esto significa que la velocidad media con la cual diversas moléculas se mueven a la misma temperatura es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de sus pesos moleculares.

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{MW_B}{MW_A}} \quad (1)$$

Las moléculas relativamente ligeras que se mueven rápidamente a la temperatura ambiente pueden romper fácilmente los enlaces que las mantienen unidas a un líquido o un sólido. Por otro lado, las moléculas más pesadas se deben calentar a una temperatura más alta que la del ambiente antes de que puedan moverse lo suficientemente rápido para escapar del líquido. Por tanto, tienden a tener puntos de ebullición más altos y es más probable que se trate de un líquido cuando se está a temperatura ambiente.

La relación entre el peso molecular de un compuesto y su punto ebullición se muestra en la tabla 2. Los compuestos en esta tabla tienen la misma fórmula genérica:  $C_nH_{2n+2}$ . La única diferencia entre estos compuestos es su tamaño y por lo tanto sus pesos moleculares

Compuesto	Punto de Fusión ( $^{\circ}C$ )	Punto de Ebullición ( $^{\circ}C$ )
$CH_4$	-182	-164
$C_2H_6$	-183.3	-88.6
$C_3H_8$	-189.7	-42.1
$C_4H_{10}$	-138.4	-0.5
$C_5H_{12}$	-130	36.1
$C_6H_{14}$	-95	69
$C_7H_{16}$	-90.6	98.4
$C_8H_{18}$	-56.8	125.7
$C_9H_{20}$	-51	150.8
$C_{10}H_{22}$	-29.7	174.1

}

Gases  
a temperatura  
ambiente

}

Líquidos  
a temperatura  
ambiente

Cuadro 2: Punto de fusión y de ebullición de compuestos con la fórmula genérica:  $C_nH_{2n+2}$ .

En la figura 2 se grafican los datos de la tabla 2. Como se muestra en la figura, la relación entre los pesos moleculares de estos compuestos y de sus puntos ebullición no es una línea recta, sino que es una curva notable suave.

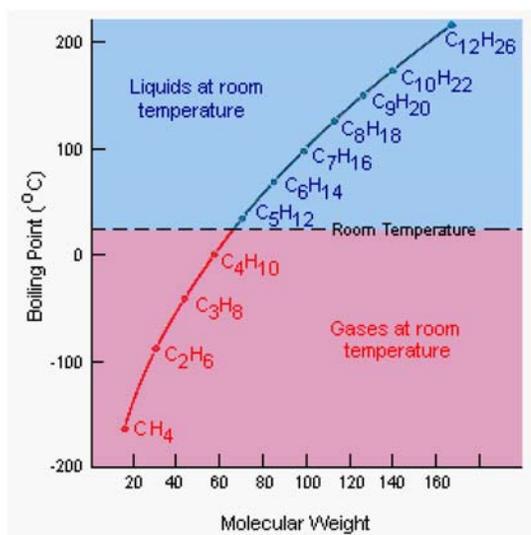
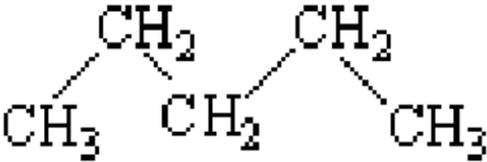
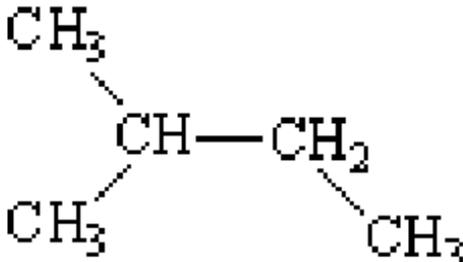
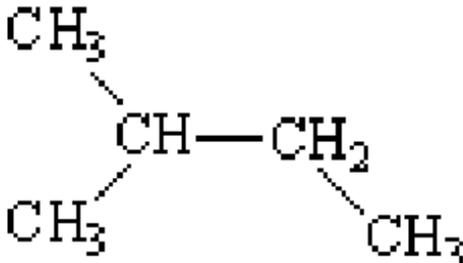


Figura 2: Peso molecular y punto de ebullición

En la tabla 3 se muestra cómo la forma de la molécula influye en el punto de fusión y de ebullición de un compuesto y por tanto la probabilidad de que el compuesto es un líquido a temperatura ambiente y presión atmosférica.

Los tres compuestos de la tabla 3 son isómeros. Todos tienen la misma fórmula química, pero diversas estructuras. Uno de estos isómeros, el neopentano, es una molécula muy simétrica con

Compuesto	Punto de Fusión ( $^{\circ}C$ )	Punto de Ebullición ( $^{\circ}C$ )
 <p>Pentano</p>	-130.0	36.1
 <p>Isopentano</p>	-159.9	27.8
 <p>Neopentano</p>	-16.5	9.5

Cuadro 3: Punto de fusión y de ebullición como función de la forma de la molécula.

cuatro grupos idénticos  $\text{CH}_3$  dispuestos en un arreglo tetraédrico con un átomo central del carbón. Esta molécula es tan simétrica que fácilmente forma un sólido. El neopentano por lo tanto tiene que ser ligeramente enfriado ( $-16.5^{\circ}C$ ) antes de que se cristalice.

Las moléculas del pentano y del isopentano tienen estructuras en zigzag, de las cuales la diferencia estriba solamente en términos si la cadena de los enlaces  $C-C$  es lineal o las moléculas son ramificadas y menos simétricas. Estas últimas son menos fáciles de *empaquetar*, así que estos compuestos deben presentar temperaturas mucho más bajas antes de que se conviertan en sólidos. El pentano congela a  $-130^{\circ}C$ , y el isopentano se debe enfriar a casi  $-160^{\circ}C$  antes de que se solidifique.

La forma de la molécula también influye en el punto ebullición. Las moléculas del pentano y del isopentano tienden a enredarse (semejando ganchos de ropa) y se deben calentar a temperaturas más altas antes de que puedan llegar al punto de ebullición. Las moléculas asimétricas por lo tanto tienden a ser líquidos sobre una gama más grande de temperaturas que las moléculas que son simétricas.

### 3. Presión de vapor

Un líquido no tiene que ser calentado a su punto de ebullición antes de que pueda convertirse en un gas. El agua, por ejemplo, se evapora de un envase abierto en la temperatura ambiente ( $20^{\circ}C$ ), aunque su punto de ebullición es  $100^{\circ}C$ . Podemos explicar esto con el diagrama de la figura ???. La temperatura de un sistema depende de la energía cinética media de sus partículas. Es necesario hablar en términos del *promedio* ya que hay una gama enorme de energías cinéticas para estas partículas.

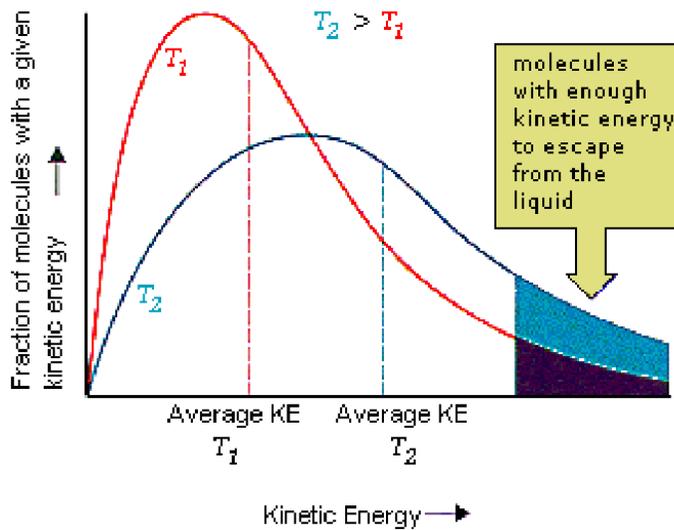


Figura 3: Energía cinética y presión de vapor

A temperaturas muy por debajo del punto ebullición, algunas de las partículas se mueven tan rápidamente que pueden escaparse del líquido. Cuando sucede esto, la energía cinética media del líquido disminuye. Consecuentemente, el líquido debe estar más *frío*. Por lo tanto absorbe energía de sus alrededores hasta que vuelve al equilibrio térmico. Pero tan pronto como suceda esto, algunas de las moléculas de agua logran tener nuevamente bastante energía para escaparse del líquido. Así, en un envase abierto, este proceso continúa hasta que toda la agua se evapora.

En un envase cerrado algunas de las moléculas se escapan de la superficie del líquido para formar un gas como se muestra en la figura 4. La tasa a la cual el líquido se evapora para formar un gas llega a ser eventualmente igual a la tasa a la cual el gas se condensa para formar líquido. En este punto, el sistema se dice está en equilibrio. El espacio sobre el líquido se satura con el vapor de agua, y no se evapora más agua.

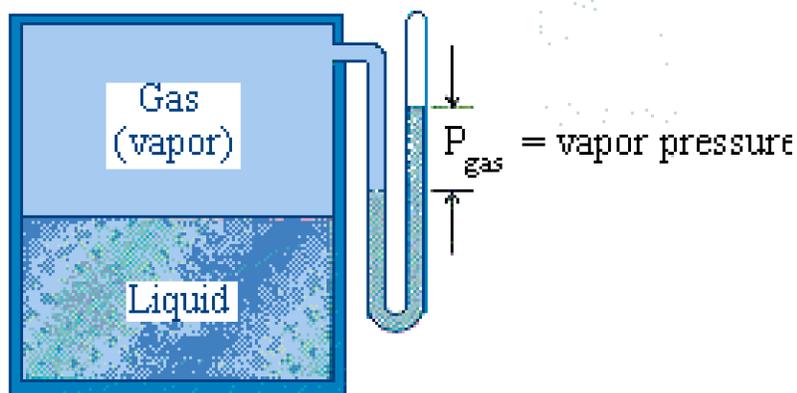


Figura 4: La presión del vapor de un líquido es literalmente la presión del gas (o del vapor) que recoge sobre el líquido en un envase cerrado a una temperatura dada.

La presión del vapor de agua en un envase cerrado en el equilibrio se llama la presión del vapor. La teoría molecular cinética sugiere que la presión del vapor de un líquido depende de su temperatura.

Como se puede ver en la figura 4 la energía cinética contra el número de moléculas, la fracción de las moléculas que tienen bastante energía para escaparse del líquido aumenta con la temperatura del líquido. Consecuentemente, la presión del vapor de un líquido también aumenta con la temperatura.

La figura 5 muestra que la relación entre la presión de vapor y la temperatura no es lineal. La presión del vapor del agua se incrementa más rápidamente que la temperatura del sistema.

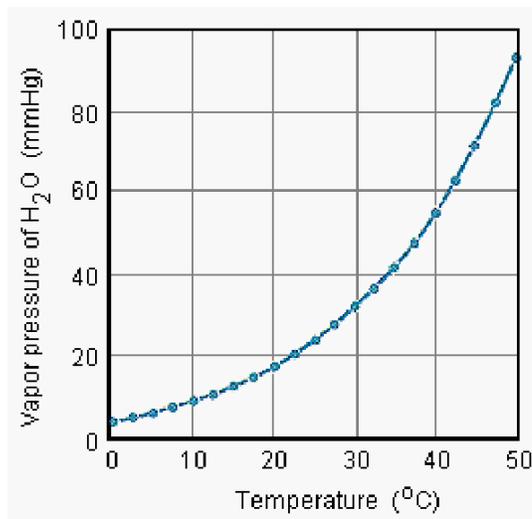


Figura 5: Vapor de presión para el Agua

## 4. Punto de fusión y punto de congelación

Los sólidos cristalinos tienen un punto de fusión característico (temperatura a la cual el sólido se funde para convertirse en un líquido). La transición entre el sólido y el líquido es tan bien definida para muestras pequeñas de una sustancia pura que los puntos de fusión se pueden medir con una incertidumbre de  $\pm 0.1^\circ C$ . El oxígeno sólido, por ejemplo, es  $-218.4^\circ C$ .

Los líquidos tienen una temperatura característica a la cual se solidifican, conocida como su punto de congelación. En teoría, el punto de fusión de un sólido debe ser igual con el punto de congelación del líquido. En la práctica, existen diferencias pequeñas entre estas cantidades que pueden ser observadas.

Es difícil, si no imposible, calentar un sólido sobre su punto de fusión porque el calor que entra en el sólido en su punto de fusión se utiliza para convertir el sólido en un líquido. Es posible, sin embargo, enfriar algunos líquidos a temperaturas debajo de sus puntos de congelación sin la formación de un sólido. Cuando se hace esto, se dice que el líquido está subenfriado.

Un ejemplo de un líquido subenfriado se obtiene calentando el trihidrato de acetato sódico ( $NaCH_3CO_2 \cdot 3 H_2O$ ). Cuando este sólido se funde, el acetato sódico se disuelve en el agua que fue atrapada en el cristal y forma una solución. Cuando la solución se enfría a la temperatura ambiente, éste debería solidificar, pero frecuentemente no sucede. Sin embargo, si un cristal pequeño de trihidrato de acetato sódico se agrega al líquido, el contenido del frasco solidifica en pocos segundos.

Un líquido puede llegar a ser sometido a subenfriado porque las partículas en un sólido se empaquetan en una estructura regular que es característica de esa sustancia particular. Algunos de estos sólidos se forman muy fácilmente; otros no. Algunos necesitan una partícula del polvo, o un pequeño cristal para actuar como sitio en el cual el cristal pueda crecer. Para formar cristales de trihidrato

de acetato sódico, los iones de sodio ( $\text{Na}^+$ ), y los iones de  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , así como las moléculas de agua deben presentar una orientación apropiada. Es difícil que estas partículas se organicen, pero un pequeño cristal actuando como semilla puede proporcionar un marco en el cual el arreglo apropiado de iones y de moléculas de agua puedan crecer.

Ya que resulta difícil calentar los sólidos a temperaturas por encima de sus puntos de fusión, y porque los sólidos puros tienden a derretirse sobre una gama de temperaturas muy pequeña, los puntos de fusión se utilizan a menudo para ayudar a identificar compuestos. Podemos por ejemplo, distinguir entre las tres azúcares conocidas como glucosa ( $PF = 150^\circ\text{C}$ ), fructuosa ( $PF = 103 - 105^\circ\text{C}$ ), y sacarosa ( $PF = 185 - 186^\circ\text{C}$ ), determinando el punto de fusión de una muestra pequeña.

Las mediciones del punto de fusión de un sólido pueden también proporcionar la información sobre la pureza de la sustancia. Los sólidos puros, cristalinos derriten sobre una gama muy estrecha de temperaturas, mientras que las mezclas derriten sobre una amplia gama de temperaturas. Las mezclas también tienden a derretir a temperaturas por debajo de los puntos de fusión de los sólidos puros.

## 5. Punto ebullición

Cuando se calienta un líquido, alcanza eventualmente una temperatura en la cual la presión del vapor es lo bastante grande que se forman burbujas dentro del cuerpo del líquido. Esta temperatura se llama punto ebullición. Una vez que el líquido comience a hervir, la temperatura permanece constante hasta que todo el líquido se ha convertido a gas.

El punto ebullición normal del agua es  $100^\circ\text{C}$  a una atmósfera de presión. Pero si se trata de cocinar un huevo en agua hirviendo mientras se acampa en la montañas rocallosas a una elevación de 10,000 pies sobre el nivel del mar, usted encontrará que se requiere de un mayor tiempo de cocción ya que el agua hierve a no más de  $90^\circ\text{C}$ . Usted no podrá calentar el líquido por encima de esta temperatura a menos que utilice una olla de presión. En una olla de presión típica, el agua puede seguir siendo líquida a temperaturas cercanas a  $120^\circ\text{C}$  y el alimento se cocina en la mitad del tiempo normal.

Para explicar porqué el agua hierve a  $90^\circ\text{C}$  en las montañas, o porqué hierve a  $120^\circ\text{C}$  en una olla de presión, aunque su punto ebullición normal es  $100^\circ\text{C}$ , primero necesitamos entender porqué los líquidos bullen. Debe quedar claro que se tiene la ebullición de un líquido cuando la presión del vapor del gas que se escapa del líquido es igual a la presión ejercida en el líquido por sus alrededores, según lo muestra la figura 6

El punto de ebullición normal del agua es  $100^\circ\text{C}$  porque ésta es la temperatura a la cual la presión del vapor del agua es 760 mmHg, o 1 atmósfera. Es decir que bajo condiciones normales, cuando la presión de la atmósfera es aproximadamente 760 mmHg, el agua tiene un punto de ebullición de  $100^\circ\text{C}$ . A 10,000 pies sobre nivel del mar, la presión de la atmósfera es solamente 526 mmHg. A esta presión el punto de ebullición del agua ocurre a una temperatura de  $90^\circ\text{C}$ .

Las ollas de presión se equipan con una válvula que permite escapar al gas cuando la presión dentro de la olla excede un cierto valor fijo. Esta válvula tiene comúnmente un valor fijo de 15 psi, que significa que el vapor de agua dentro de la olla debe alcanzar una presión de 2 atmósferas antes de que pueda escaparse. Ya que el agua no alcanza una presión de vapor de 2 atmósferas hasta que alcanza la temperatura de  $120^\circ\text{C}$ , la temperatura de ebullición dentro del recipiente es de  $120^\circ\text{C}$ .

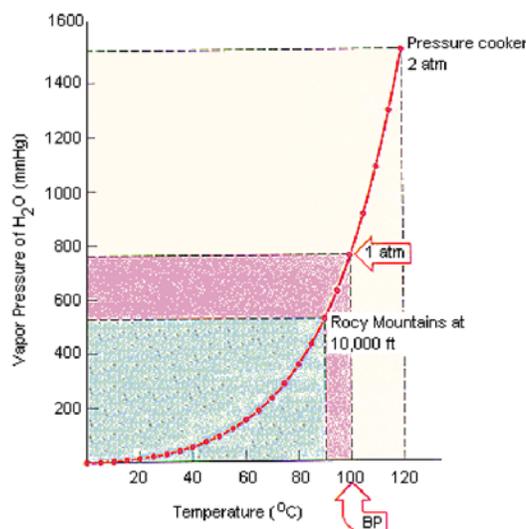


Figura 6: Punto de ebullición del agua en función de la presión de vapor

## 6. Temperatura crítica y presión crítica

La manera obvia de cambiar a un gas en un líquido es enfriarlo a una temperatura por debajo de su punto de ebullición. Hay otra manera de condensar un gas para formar un líquido, sin embargo, implica aumentar la presión en el gas. Los líquidos hierven a la temperatura a la cual la presión del vapor es igual a la presión del líquido con sus alrededores. Elevar la presión en un gas por lo tanto aumenta con eficacia el punto de ebullición del líquido.

Suponga que tenemos vapor de agua (o vapor) en un envase cerrado a  $120^{\circ}\text{C}$  y 1 atmósfera de presión. Puesto que la temperatura del sistema está sobre el punto de ebullición del agua, no hay razón para que el vapor condense para formar un líquido. Nada sucede hasta que comprimimos lentamente el envase de tal modo que se eleva la presión del gas hasta que la presión alcanza 2 atmósferas. En este punto, el sistema está en el punto de ebullición en el que hierve el agua y algo del gas se condensará para formar un líquido. Tan pronto como la presión en el gas exceda 2 atmósferas, la presión del vapor del agua a  $120^{\circ}\text{C}$  no es lo bastante grande para que el líquido hierva. El gas por lo tanto condensa para formar un líquido, como se indica en la figura 7.

En teoría, deberíamos poder predecir la presión a la cual un gas condensa a una temperatura dada consultando un diagrama de presión del vapor contra temperatura. En la práctica, cada compuesto tiene una **temperatura crítica** ( $T_c$ ). Si la temperatura del gas está sobre la temperatura crítica, el gas no se puede condensar, sin importar la presión aplicada.

La existencia de una temperatura crítica fue descubierta por **Thomas Andrews** en 1869 mientras que estudiaba el efecto de la temperatura y de la presión en el comportamiento del bióxido de carbono. Andrews encontró que él podría condensar el gas del  $\text{CO}_2$  en un líquido elevando la presión en el gas, mientras él mantuvo la temperatura por debajo de  $31.0^{\circ}\text{C}$ . A esta temperatura se requiere de una presión de 72.85 atmósferas para licuefacer el gas de  $\text{CO}_2$ . Andrews encontró que era imposible convertir gas de  $\text{CO}_2$  en líquido por encima de esta temperatura, no importaba que tanta presión se aplicara.

Los gases no se pueden licuefacer a temperaturas por encima de la temperatura crítica porque en este punto las características de los gases y de los líquidos son las mismas, y no hay base sobre la cual distinguir entre los gases y los líquidos. La presión del vapor de un líquido a la temperatura

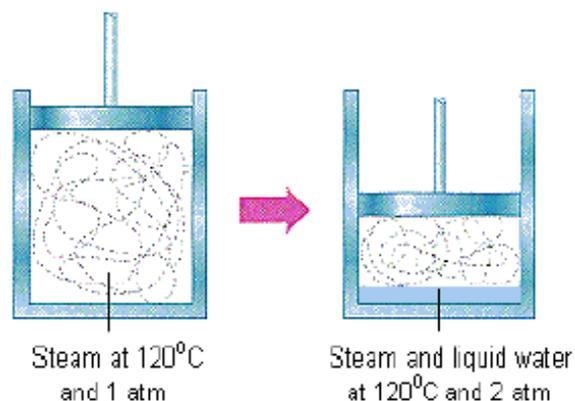


Figura 7: Mezcla saturada líquido-vapor

crítica se llama la presión crítica ( $P_c$ ). La presión del vapor de un líquido nunca es más grande que esta presión crítica.

Las temperaturas críticas, las presiones críticas, y los puntos ebullición de varios gases se escriben en la tabla 4. Hay una correlación obvia entre la temperatura crítica y el punto de ebullición de estos gases. Estas propiedades están relacionadas porque ambas son medidas indirectas de la fuerza de atracción entre las partículas en la fase gaseosa.

Gas	$T_c$ ( $^{\circ}C$ )	$P_c$ ( $^{\circ}atm$ )	P. de Ebullición ( $^{\circ}C$ )
He	-267.96	2.261	-268.94
H <sub>2</sub>	-240.17	12.77	-252.76
Ne	-228.71	26.86	-246.1
N <sub>2</sub>	-146.89	33.54	-195.81
CO	-140.23	34.53	-191.49
Ar	-122.44	48.00	-185.87
O <sub>2</sub>	-118.38	50.14	-182.96
CH <sub>4</sub>	-82.6	45.44	-161.49
CO <sub>2</sub>	31.04	72.85	-78.44
NH <sub>3</sub>	132.4	111.3	-33.42
Cl <sub>2</sub>	144.0	78.1	-34.03

Cuadro 4: Temperatura y presión crítica y punto de ebullición de gases comunes.

Los valores experimentales de la temperatura y de la presión críticas de una sustancia se pueden calcular al utilizar las constantes de  $a$  y de  $b$  en la ecuación de van der Waals.

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2)$$

donde las constantes  $a$  y  $b$  se pueden calcular a partir de sus puntos críticos de temperatura y presión

(ver problema 2):

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad (3)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (4)$$

## 7. Tensión superficial

Hay una fuerza de atracción entre las moléculas en líquidos, y los líquidos pueden fluir hasta que adquieren la forma que maximiza esta fuerza de atracción. Debajo de la superficie del líquido, la fuerza de la cohesión entre las moléculas es igual en todas las direcciones, como se indica en la figura 8.

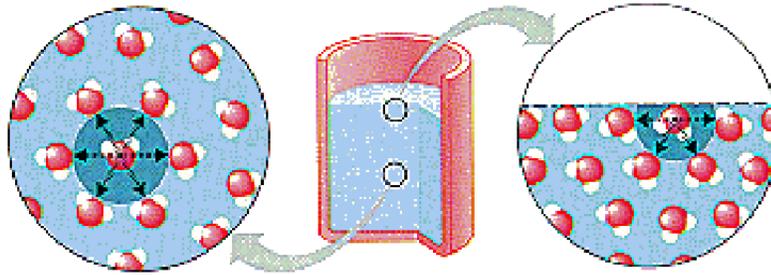


Figura 8: Cohesión entre partículas y la tensión superficial.

Las moléculas en la superficie del líquido, sin embargo, sienten una fuerza neta de atracción que tira de ellas nuevamente hacia dentro del cuerpo líquido. Consecuentemente, el líquido intenta adquirir la forma que tiene el área superficial más pequeña posible, es decir la forma de una esfera. La magnitud de la fuerza que controla la forma del líquido se llama la tensión superficial. Cuanto más fuertes son los enlaces entre las moléculas en el líquido, más grande es la tensión superficial.

Hay también una fuerza de adhesión entre un líquido y las paredes que lo contiene. Cuando la fuerza de adhesión es una vez y media más grande que la fuerza de cohesión entre las moléculas líquidas, se dice el líquido "moja" al sólido. Un buen ejemplo de este fenómeno es la adherencia de papel con el agua. La fuerza de adhesión entre papel y agua combinada con la fuerza de cohesión entre las moléculas de agua explica porqué las hojas de papel mojado quedan apelmazadas.

El agua moja al cristal debido a que la fuerza de adhesión que resulta de las interacciones entre las cargas positivas de la molécula de agua y la carga negativa de los átomos de oxígeno en el vidrio. Consecuentemente, el agua forma un menisco que se curva hacia arriba en un tubo de vidrio de diámetro pequeño, como se muestra en la figura ???. El menisco formado es el resultado del balance de fuerzas entre la adhesión "jalando" la columna para mojar la pared de vidrio y la fuerza de gravedad tirando hacia abajo en el líquido.

La fuerza de adhesión entre el agua y la cera es muy pequeña comparada con la fuerza de cohesión entre las moléculas de agua. Consecuentemente, la lluvia no se adhiere a la cera. Tiende a formar gotas, es decir, agruparse con el área superficial más pequeña posible, de tal modo que se maximiza la fuerza de cohesión entre las moléculas de agua. La misma cosa sucede cuando el mercurio se derrama sobre el cristal o se vierte en un tubo de cristal estrecho. La fuerza de cohesión entre los átomos del mercurio es tanto más grande que la fuerza de adhesión entre el mercurio y el cristal, de tal suerte

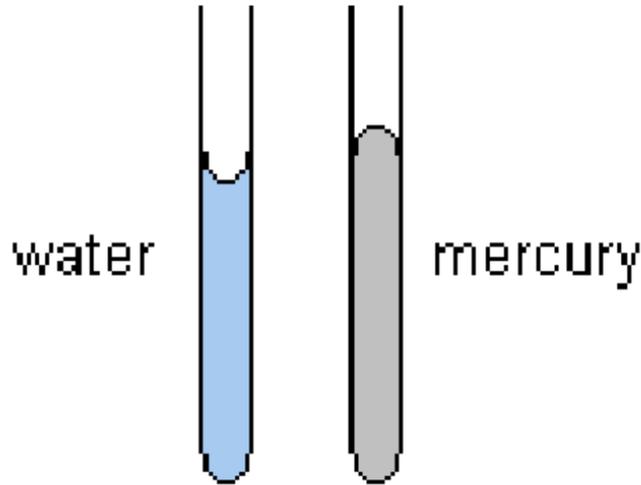


Figura 9: El agua sube por las paredes del tubo de vidrio con diámetro pequeño y forma un menisco que se curva hacia arriba, mientras que el mercurio forma un menisco que se curva hacia abajo.

que el área de contacto entre el mercurio y el cristal es mínima, dando como resultado neto que el menisco se forma como se indica en la figura ??

En el método de tubo capilar para medir la tensión superficial  $\gamma$ , el líquido en el tubo subirá o bajará una distancia  $l$  igual a:

$$l = \frac{2\gamma}{\rho r g} \quad (5)$$

donde  $r$  es el radio del tubo capilar,  $g$  es la constante gravitacional y  $\rho$  es la densidad. Si se usa el método de comparación:

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_0} = \frac{d_1 l_1}{d_0 l_0} \quad (6)$$

En el *método del peso de la gota*,  $\gamma$  se determina a partir de la masa de la gota que se forma en el extremo del tubo capilar antes de caer. En el *método de burbuja de presión*,  $\gamma$  se determina midiendo la presión requerida para producir una burbuja de un gas en el líquido en el extremo de un tubo capilar. En el *método de anillo*,  $\gamma$  se relaciona con la fuerza necesaria para levantar un anillo desde la superficie del líquido.

## 8. Viscosidad

La viscosidad es una medida de la resistencia a fluir. Los aceites del motor son más viscosos que la gasolina, por ejemplo, y el jarabe de maple usado en las crepas es más viscosos que los aceites vegetales usados en ensaladas.

La viscosidad se mide determinando la razón a la cual un líquido o un gas fluye a través de un tubo de vidrio con diámetro pequeño. En 1844 Jean Louis Marie Poiseuille demostró que el volumen del líquido ( $V$ ) que fluye en un tubo capilar por la unidad del tiempo ( $t$ ) es proporcional al radio del tubo ( $r$ ), de la presión que empuja al líquido en del tubo ( $P$ ), de la longitud del tubo ( $l$ ), y de la viscosidad del líquido ( $\eta$ ). El volumen de líquido que fluye a través de una sección transversal dada

en un tiempo  $t$  es:

$$V = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l} t \quad (7)$$

La viscosidad se reporta en unidades llamadas *poise*. La viscosidad del agua a temperatura ambiente es cercana a 1 centipoise (cP). La gasolina tiene una viscosidad entre 0.4 y 0.5 cP; la viscosidad del aire es 0.018 cP.

Ya que las moléculas más cercanas a las paredes del tubo capilar se adhieren al vidrio, la viscosidad mide flujo de fluido en el centro, es decir, mide la tasa de flujo de las moléculas más allá de esta capa de moléculas más o menos inmóviles. La viscosidad por lo tanto depende de cualquier factor que pueda influenciar la facilidad con la cual las moléculas se deslizan. Los líquidos tienden a ser más viscosos tanto como aumenta el tamaño de las moléculas que lo componen o como aumenta la vinculación intermolecular entre las partículas.

Los líquidos son menos viscosos mientras la temperatura aumenta. La viscosidad del agua, por ejemplo, disminuye a partir de 1.77 cP a  $0^\circ C$  a 0.28 cP a  $100^\circ C$ . Una gráfica de las viscosidades  $\eta$  en función de  $(1/T)$ , siendo  $T$  la temperatura absoluta, tiene la siguiente representación matemática para intervalos moderados de temperatura:

$$\log \eta = \frac{A}{T} + B \quad (8)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes para una determinada sustancia. Otra forma de escribir la relación (8) es

$$\eta = B' \exp\left(\frac{\Delta E_{(\text{Viscosidad})}}{RT}\right) \quad (9)$$

donde se ha sustituido el valor de  $A = \Delta E_{(\text{Viscosidad})}/2,303R$ . Para la mayoría de las sustancias  $\Delta E_{(\text{Viscosidad})} \approx 0,3\Delta E_{(\text{Vaporización})}$ .

## 9. Enlaces hidrógeno y las características anómalas del agua

Estamos tan familiarizados con las características del agua que es difícil apreciar el grado con el cual su comportamiento es inusual.

- La mayoría de los sólidos se expanden cuando derriten. El agua se expande cuando se congela.
- La mayoría de los sólidos son más densos que sus líquidos correspondientes. El hielo ( $0.917 \text{ g/cm}^3$ ) es menos densos que el agua líquida.
- El agua tiene un punto de fusión de al menos  $100^\circ C$  más arriba que lo esperado con base en los puntos de fusión de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  y  $\text{H}_2\text{Te}$ .
- El agua tiene un punto de ebullición de casi  $200^\circ C$  más arriba que lo esperado de los puntos de ebullición de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  y  $\text{H}_2\text{Te}$ .
- El agua tiene una mayor tensión superficial que cualquier líquido común excepto el mercurio líquido.
- El agua tiene una viscosidad inusualmente grande.
- El agua es un solvente excelente. Puede disolver los compuestos, tales como  $\text{NaCl}$ , que son insolubles o solamente levemente solubles en otros líquidos.

- El agua tiene una capacidad de calor inusualmente alta. Se requiere más calor para elevar la temperatura de 1 gramo de agua en  $1^{\circ}\text{C}$  que cualquier otro líquido.

Todas estas propiedades anómalas resultan de los enlaces intermoleculares fuertes en el agua. El agua se puede describir muy bien como una molécula polar en la cual hay una separación parcial de carga para dar polos positivos y negativos. La fuerza de atracción de un átomo de hidrógeno positivamente cargado en una molécula de agua y el átomo de oxígeno negativamente cargado da lugar a un enlace intermolecular, como se muestra en la figura 10. Esta interacción del dipolo-dipolo entre las moléculas de agua se conoce como enlace de hidrógeno.

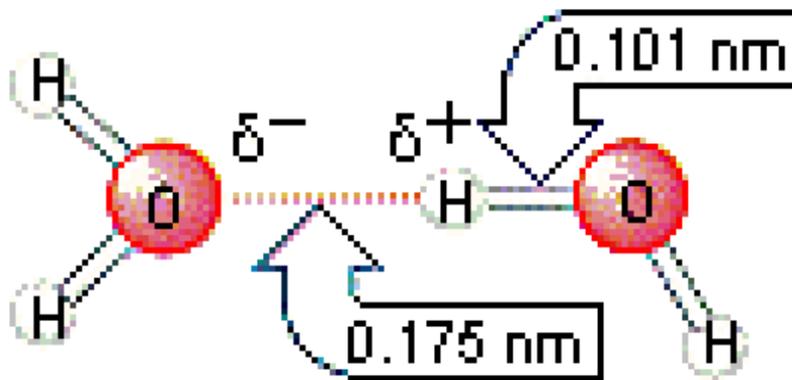


Figura 10: La interacción entre las moléculas de agua como un dipolo-dipolo se conoce como enlaces hidrógeno.

Los enlaces de hidrógeno son separados de los ejemplos de las fuerzas de van der Waals porque son inusualmente fuertes: 10-12 kJ/mol. Los enlaces de hidrógeno en el agua son particularmente importantes debido al papel dominante que el agua juega en la química de sistemas vivos. Se debe tener en mente que los enlaces de hidrógeno no se limitan a la molécula de agua.

Los donantes de enlaces de hidrógeno incluyen sustancias que contienen enlaces relativamente polares (H-X), tales como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , y el HF. Los receptores de los enlaces de hidrógeno incluyen a las sustancias que no tienen pares de enlace de electrones de la valencia. El enlace H-X debe ser polar para crear la carga positiva parcial en el átomo del hidrógeno que permita que existan las interacciones del dipolo-dipolo. Si el átomo X en el enlace H-X llega a ser menos electronegativo, el enlace de hidrógeno entre las moléculas llega a ser menos importante. El enlace de hidrógeno en el HF, por ejemplo, es mucho más fuerte que en  $\text{H}_2\text{O}$  o en HCl.

Los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua en hielo producen la estructura abierta mostrada en la figura (11). Cuando el hielo se derrite, algunos de estos enlaces son rotos, y esta estructura colapsa para formar un líquido que es 10% más denso.

La figura 12 muestra otra consecuencia de la fuerza de los enlaces de hidrógeno en el agua. Hay un incremento estable en el punto de ebullición de la serie  $\text{CH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ , y  $\text{SnH}_4$ . Los puntos de ebullición del de  $\text{H}_2\text{O}$  y del HF, sin embargo, son anómalos y más grandes debido a los enlaces fuertes del hidrógeno entre las moléculas de estos líquidos. Si esto no se parece muy importante, intente imaginar como sería la vida si el agua hirviera a  $-80^{\circ}\text{C}$

La tensión superficial y la viscosidad del agua también se relacionan con la fuerza de los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de agua. La tensión superficial del agua es responsable de la acción capilar que hace que el agua ascienda a través de las raíces de las plantas.

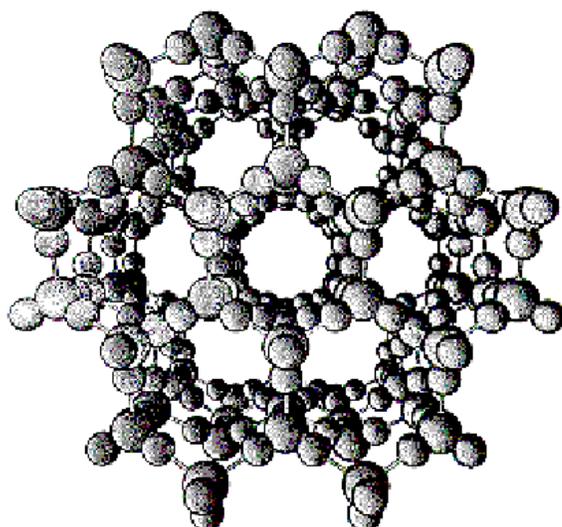


Figura 11: La estructura del hielo. Observe que los átomos del hidrógeno están más cercanos a uno de los átomos de oxígeno que el otro en cada uno de los enlaces del hidrógeno.

La capacidad de calor inusualmente grande del agua también se relaciona con la fuerza de los enlaces hidrógeno entre las moléculas de agua. cualquier cosa que aumenta el movimiento de las moléculas de agua, y por lo tanto de la temperatura del agua, debe interferir con los enlaces del hidrógeno entre estas moléculas. De hecho, el agua toma tanta energía para deshacer estos enlaces lo que significa que el agua puede almacenar cantidades enormes de energía térmica. La capacidad calorífica del agua es también responsable de la capacidad del océano de actuar como depósito térmico el que modera los oscilaciones en la temperatura que ocurren en el transcurso de las estaciones.

## 10. Diagramas de fase

La figura 13 muestra un ejemplo de un diagrama de fase, que resume el efecto de la temperatura y de la presión en una sustancia en un recipiente cerrado. Cada punto en este diagrama representa una combinación posible de la temperatura y de la presión para el sistema. El diagrama se divide en tres áreas, que representan los estados sólidos, líquidos, y gaseosos de la sustancia.

La mejor manera de recordar qué área corresponde a cada uno de estos estados es recordar las condiciones de temperatura y de presión que son más probables de ser asociados a un sólido, a un líquido, y a un gas. Las bajas temperaturas y las altas presiones favorecen la formación de un sólido. Los gases, por otra parte, son más probable de ser encontrados a altas temperaturas y presiones bajas. Los líquidos se mantienen entre estos extremos.

Podemos por lo tanto probar si se ha etiquetado correctamente un diagrama de fase dibujando una línea de izquierda a derecha a través de la parte más alta del diagrama, que corresponde a un aumento en la temperatura del sistema a presión constante. Cuando un sólido se calienta a presión constante, se derrite para formar un líquido, que hierve eventualmente para formar un gas.

Los diagramas de fase se pueden utilizar en varias maneras. Podemos centrarnos en las regiones separadas por las líneas en estos diagramas, y conseguimos una cierta idea de las condiciones de temperatura y de presión que son más probables para producir un gas, un líquido, o un sólido. Podemos también centrarnos en las líneas que dividen el diagrama en los estados, que representan

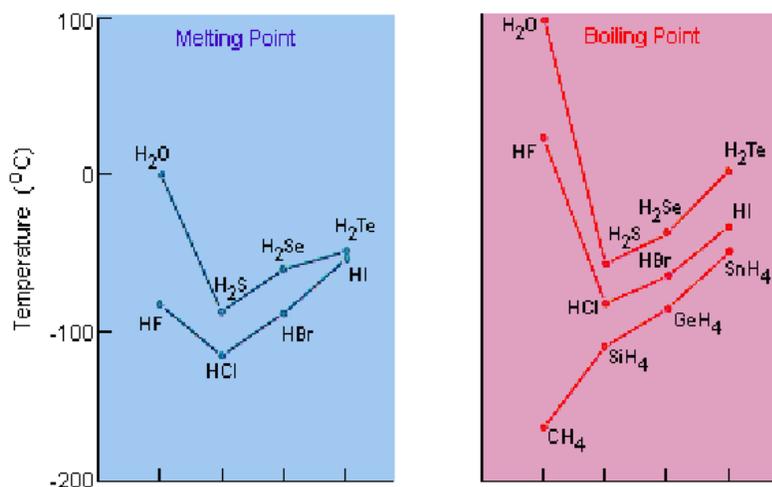


Figura 12: Puntos de fusión y de ebullición de varios compuestos

las combinaciones de la temperatura y de la presión en las cuales se tienen estados en equilibrio.

Los puntos a lo largo de la línea que conecta A y B en el diagrama de fase en la figura 13 representan todas las combinaciones de temperatura y de presión a las cuales el sólido está en equilibrio con el gas. A estas temperaturas y presiones, la tasa a la cual el sólido sublima para formar un gas es igual a la tasa a la cual el gas condensa para formar un sólido.

- **A lo largo de línea AB:** Razón a la que el sólido sublima para formar un gas = razón a la que un gas se condensa para formar un sólido.

La línea entre los puntos B y C es idéntica con el diagrama de la dependencia de la temperatura a la presión del vapor del líquido. Contiene todas las combinaciones de temperatura y de presión a las cuales el líquido hierve. En cada punto a lo largo de esta línea, el líquido hierve para formar un gas y el gas condensa para formar un líquido.

- **A lo largo de la línea BC:** Razón a la cual un líquido hierve para formar un gas = razón a la cual un gas condensa para formar un líquido

La línea entre los puntos B y D contiene las combinaciones de temperatura y de presión a las cuales el sólido y el líquido están en equilibrio. En cada punto a lo largo de esta línea, el sólido se derrite en la misma razón con la cual el líquido se congela.

- **A lo largo de línea de BD:** Razón en la cual un sólido se funde para formar un líquido = razón a la cual un líquido se congela para formar un sólido.

La línea de BD es casi vertical porque el punto de fusión de un sólido no es muy sensible a los cambios en la presión. Para la mayoría de los compuestos, esta línea presenta una pendiente positiva pequeña, según lo muestra la figura 13. Debe tenerse en mente que la pendiente de esta línea es levemente negativa para el caso particular del agua. Consecuentemente, el agua se puede derretir a temperaturas cercanas a su punto de congelación cuando está sujeta a presión. La facilidad con la cual los patinadores del hielo se deslizan a través de una lago congelado se puede explicar por el hecho de que la presión ejercida por sus patines derrite una porción pequeña del hielo y se forma una superficie líquida entre el hielo y sus patines.

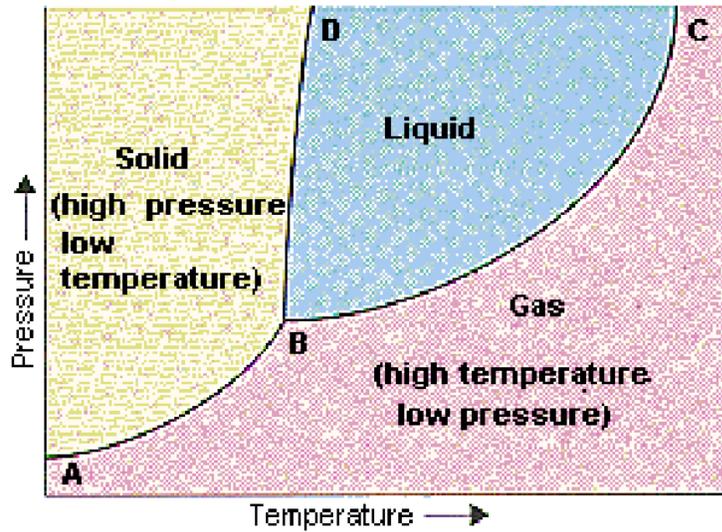


Figura 13: Diagrama de fase.

El punto B en este diagrama de fase representa la única combinación de temperatura y de presión a la cual una sustancia pura puede existir simultáneamente como un sólido, un líquido, y gas. Por lo tanto se llama el punto triple de la sustancia, y se representa por un único punto en el diagrama de fase en el cual los tres estados están en equilibrio. El punto C es el punto crítico de la sustancia, que es la temperatura y la presión más altas a la cual un gas y un líquido pueden coexistir en el equilibrio.

La figura 14 muestra que sucede cuando dibujamos una línea horizontal a través de un diagrama de fase a una presión de exactamente de 1 atmósfera. Esta línea cruza la línea entre los puntos B y D en el punto de fusión de la sustancia porque los sólidos derriten normalmente a la temperatura a la cual el sólido y el líquido están en equilibrio a la presión de una atmósfera. La línea cruza la línea entre los puntos B y C en el punto de ebullición de la sustancia porque en este punto el líquido y el gas están en equilibrio.

## 11. Relaciones de Maxwell

Las ecuaciones que relacionan las derivadas parciales de las propiedades  $P$ ,  $v$ ,  $T$  y  $s$  de un sistema compresible simple entre sí se conocen como *relaciones de Maxwell*. Se obtienen a partir de las cuatro ecuaciones de Gibbs explotando la exactitud de las diferenciales de las propiedades termodinámicas.

De las relaciones de Gibbs se tiene

$$du = Tds - Pdv \quad (10)$$

$$dh = Tds + vdP \quad (11)$$

Las otras relaciones de Gibbs se basan en dos nuevas combinaciones de propiedades: la **función del Helmholtz**  $a$  y la **función de Gibbs**  $g$ , definidas como:

$$a = u - Ts \quad (12)$$

$$g = h - Ts \quad (13)$$

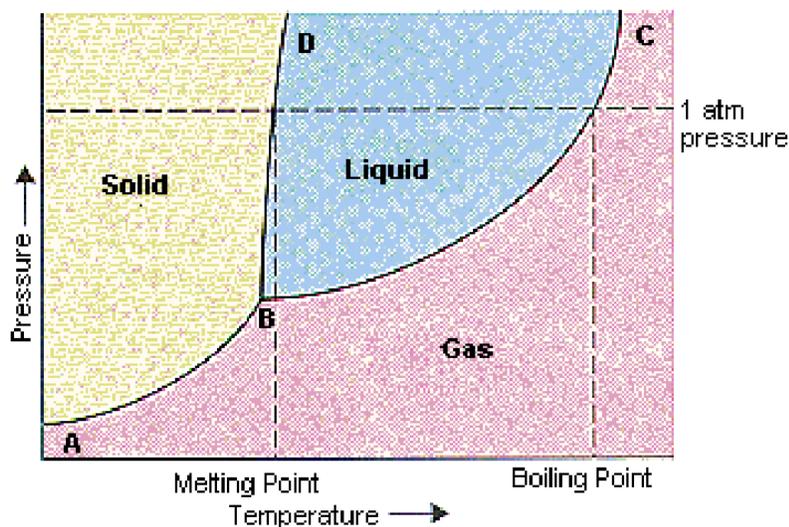


Figura 14: Diagrama de fase a una atmosfera de presión.

Al diferenciar se obtiene

$$da = du - Tds - sdT$$

$$dg = dh - Tds - sdT$$

Si se simplifican las relaciones anteriores con las ecuaciones (10) y (11) se obtienen las otras relaciones de Gibbs para sistemas compresibles simples.

$$da = -sdT - Pdv \quad (14)$$

$$da = -sdT + vdP \quad (15)$$

Un examen cuidadoso de las cuatro relaciones de Gibbs muestra que tienen la forma de la ecuación

$$dz = Mdx + Ndy$$

con

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

puesto que  $u, h, a$  y  $g$  son propiedades y en consecuencia, tienen diferenciales exactas. De tal suerte que podemos escribir:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left(\frac{\partial P}{\partial s}\right)_v \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P \quad (17)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \quad (19)$$

Éstas se llaman las **relaciones de Maxwell**. Son de gran valor en la termodinámica por que brindan un medio para determinar el cambio de entalpía que no es posible medir directamente, a partir de la medición de los cambios en las propiedades  $P$ ,  $v$  y  $T$ . Note que las relaciones de Maxwell presentadas se limitan a sistemas compresibles simples. Sin embargo, otras relaciones similares se describen con la misma facilidad para sistemas no simples como los que incluyen efectos electrolíticos, magnéticos y otro tipo.

## 12. Ecuación de Clapeyron y Clausius-Clapeyron

Las relaciones de Maxwell tienen implicaciones de largo alcance para la investigación termodinámica y con frecuencia se utilizan para derivar relaciones termodinámicas útiles. La ecuación de **Clapeyron** es una de estas relaciones y permite determinar el cambio de entalpía asociado con un cambio de fase (como la entalpía de vaporización  $h_{fg}$ ) a partir del conocimiento único de  $P$ ,  $v$  y  $T$ .

Consideremos la relación de Maxwell, ecuación (18),

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

Durante un proceso de cambio e fase, la presión es la de saturación, que depende sólo de la temperatura y es independiente del volumen específico, es decir,

$$P_{sat} = f(T_{sat})$$

Por otro lado, la derivada parcial

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$$

puede expresarse como la derivada total

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat}$$

que es la pendiente de la curva de saturación sobre un diagrama  $P - T$  en el estado de saturación específico. Esta pendiente no depende del volumen específico de la ecuación (18) entre los dos estados de saturación a la misma temperatura. Un proceso isotérmico de cambio de fase líquido-vapor, por ejemplo, la integración produce

$$s_g - s_f = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} (v_g - v_f) \quad (20)$$

o bien

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{s_{fg}}{v_{fg}} \quad (21)$$

Durante este proceso la presión también permanece constante. En concurrencia, de la ecuación (11) podemos escribir

$$dh = Tds + vdP \xrightarrow{P^o} \int_f^g dh = \int_f^g Tds \longrightarrow h_{fg} = T s_{fg}$$

Si se sustituye este resultado en la ecuación (21) se obtiene

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{Tv_{fg}} \quad (22)$$

que recibe el nombre de **ecuación de Clapeyron** en honor al ingeniero y físico francés E. Clapeyron (1799-1864). Ésta es una importante relación termodinámica pues permite determinar la entalpía de vaporización  $h_{fg}$  a una temperatura determinada midiendo simplemente la pendiente de la curva de saturación en un diagrama  $P - T$  y el volumen específico del líquido saturado y el vapor saturado a la temperatura dada.

La ecuación de Clapeyron es aplicable a cualquier proceso de cambio de fase que suceda a temperatura y presión constante. Se expresa en una forma general como

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{h_{12}}{Tv_{12}} \quad (23)$$

donde los subíndices 1 y 2 indican las fases.

La ecuación de Clapeyron puede simplificarse para cambios de fase líquida-vapor y sólido-vapor con algunas aproximaciones. A bajas presiones  $v_g \gg v_f$ , por lo que  $v_{fg} \cong v_g$  y si se considera el vapor como un gas ideal, se tiene que

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

Al sustituir estas aproximaciones en la ecuación (22), se encuentra que

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{sat} = \frac{Ph_{fg}}{RT^2}$$

o bien

$$\left(\frac{dP}{P}\right)_{sat} = \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{dT}{T^2}\right)_{sat}$$

En pequeños intervalos de temperatura,  $h_{fg}$  puede considerarse como una constante en algún lugar promedio. Entonces, al integrar esta ecuación entre los dos estados de saturación se obtiene

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{h_{fg}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)_{sat} \quad (24)$$

La ecuación (24) se llama **ecuación de Clapeyron-Clasius**, y puede emplearse para determinar la variación de la presión de saturación con la temperatura. También se utiliza en la región sólido-vapor si se sustituye  $h_{fg}$  por  $h_{ig}$  (la entalpía de sublimación) de la sustancia.

### 13. Soluciones

Una solución es una mezcla homogénea de dos o más sustancias. El *solvente*, comúnmente indicado por el subíndice 1 o  $A$ , es generalmente el componente más abundante, aunque puede ser un componente menor escogido por conveniencia (*v.g.* si la solución resultante es un líquido se puede escoger como solvente el componente del líquido). Los *solutos*, indicados por los subíndices 2,3, ... o bien,  $B, C, \dots$  son las sustancias disueltas en el solvente. Puesto que el solvente y el soluto en una mezcla binaria que pueden ser sólido, líquido o gas, existen por ende nueve combinaciones posibles, todas definidas.

### 13.1. Unidades de concentración

La cantidad de soluto en una solución se puede expresar en términos de dos sistemas de unidades básicamente. Las unidades del "Grupo A" especifican la cantidad de soluto en un volumen dado de solución, tales como

$$\left[ \frac{g_{\text{solute}}}{dm^3_{\text{solución}}} \right] = \left[ \frac{kg_{\text{solute}}}{m^3_{\text{solución}}} \right]$$

molaridad ( $M$  o  $C$ )

$$\left[ \frac{mol_{\text{solute}}}{dm^3_{\text{solución}}} \right]$$

la normalidad ( $N$ )

$$\left[ \frac{eq_{\text{solute}}}{dm^3_{\text{solución}}} \right]$$

Las unidades del "Grupo B" especifican la cantidad de soluto para una masa dada de solvente o solución, tales como

$$[\% \text{ peso}]$$

$$\left[ \frac{g_{\text{solute}}}{kg_{\text{solvente}}} \right]$$

modalidad ( $m$ )

$$\left[ \frac{mol_{\text{solute}}}{kg_{\text{solvente}}} \right]$$

y fracción molar,  $x_2$ . La ventaja de las unidades del "Grupo A" es lo fácil de la preparación de la solución y la de las unidades del "Grupo B" es la independencia de la temperatura. Es muy importante hacer notar que para convertir de un grupo al otro se requiere el conocimiento de la densidad de la solución,  $\rho$ .

### 13.2. Diluciones

El volumen de la solución concentrada,  $V_{\text{conc}}$ , requerido para preparar un volumen de solución diluida,  $V_{\text{dil}}$ , están dado por:

$$V_{\text{conc}} = V_{\text{dil}} \left( \frac{C_{\text{dil}}}{C_{\text{conc}}} \right) \quad (25)$$

donde  $C_i$  son las concentraciones expresadas en unidades del "Grupo A".

### 13.3. Ley de Henry

A una temperatura fija, la cantidad de un gas disuelto en una cantidad dada de solvente es proporcional a la presión parcial del gas sobre la solución, esto es:

$$P_2 = x_2 K_2 \quad (26)$$

donde  $K_2$  es la constante de la ley de Henry.

## 14. Propiedades termodinámicas de las soluciones

### 14.1. Soluciones ideales

Una solución ideal es aquella para la cual se tiene que,

$$V_{\text{solución}} = \sum_i^{\text{componentes}} V_i \quad (27)$$

$$\Delta S(\text{mezcla}) = -R \sum_i^{\text{componentes}} n_i \ln x_i \quad (28)$$

$$\Delta H(\text{mezcla}) = 0 \quad (29)$$

$$\Delta G(\text{mezcla}) = RT \sum_i^{\text{componentes}} n_i \ln x_i \quad (30)$$

Para un mol de solución (27) y (30) se pueden escribir como:

$$\Delta S(\text{mezcla}) = -R \sum_i^{\text{componentes}} x_i \ln x_i \quad (31)$$

$$\Delta G(\text{mezcla}) = RT \sum_i^{\text{componentes}} x_i \ln x_i \quad (32)$$

Es importante mencionar que las soluciones reales pueden mostrar desviaciones positivas y negativas de estas ecuaciones. Generalmente, las desviaciones negativas se deben a la asociación entre las moléculas de solventes y soluto, dando como resultado un  $\Delta H(\text{solución})$  negativo y un valor  $\Delta S(\text{mezcla})$  más bajo, lo cual conduce a un valor más negativo de  $\Delta G(\text{mezcla})$ . Las desviaciones positivas se deben por lo general a la disociación de un componente asociado de la solución, lo cual conduce a un  $\Delta H(\text{solución})$  positivo y a un valor más alto de  $\Delta S(\text{mezcla})$ , dando un  $\Delta G(\text{mezcla})$  menos favorable.

### 14.2. Ley de Raoult

Una de las características coligativas<sup>1</sup> de soluciones es la disminución de la presión de vapor que ocurre cuando se agrega soluto a un solvente puro. Raoult encontró que cuando se agregaba soluto a un solvente puro disminuía la presión de vapor del solvente. Entre más se agrega más disminuye la presión de vapor. Este estatuto llegó a ser conocido como **ley de Raoult**.

Desde un punto de vista molecular, si introducimos partículas no-volátiles de soluto, iones o moléculas, en un solvente puro, algunas de las partículas del soluto tomarán la posición de moléculas solventes en la superficie de la solución. La evaporación es un fenómeno superficial por lo que las moléculas o iones no se convertirán en vapor cuando están sumergidas por debajo de la superficie. Las partículas sumergidas tienen a otras partículas que las rodean y las fuerzas entre éstas son suficientes para evitar que las partículas sumergidas superen dichas fuerzas con la energía cinética disponible para su separación. Sin embargo las partículas superficiales tienen solamente las partículas debajo

---

<sup>1</sup>PROPIEDADES COLIGATIVAS: Propiedades de las disoluciones cuyo valor es independiente de la naturaleza del soluto y sólo depende de su concentración. Cada una está relacionada con un tipo de equilibrio entre fases. Tienen una misma causa: La variación del potencial químico del disolvente al añadirle soluto.

de ellas en el estado líquido. Por lo tanto, las moléculas superficiales son capaces de superar estas fuerzas internas entre las partículas y entran en estado de vapor. Si las partículas del soluto toman el lugar de moléculas del solvente y son partículas de soluto no-volátiles, estas bloquean las moléculas de solvente y evitan la vaporización. Por lo tanto, la presión de vapor del solvente será menos como resultado de la presencia de las partículas del soluto. A mayor cantidad de partículas del soluto en la solución (aumento de la concentración) más posiciones superficiales serán bloqueadas.

La ley de Raoult se expresa matemáticamente como:

$$P_1 = ix_1P_1^0 \quad (33)$$

donde  $P_1$  es la presión de vapor del solvente una vez agregado el soluto  $x_1$  como fracción molar del componente de la solución,  $P_1^0$  es la presión de vapor de solvente puro, e  $i$  está dado por,

$$i = \frac{\# \text{ de moles después de la solución}}{\# \text{ de moles antes de la solución}}$$

Para una solución de dos componentes:

$$x_1 + x_2 = 1$$

así que

$$x_1 = 1 - x_2$$

si sustituimos esta relación en la ecuación (33) obtenemos que

$$P_1 = i(1 - x_2)P_1^0$$

Si el soluto es un no-electrolito entonces  $i = 1$  y la ecuación se convierte:

$$P_1 = (1 - x_2)P_1^0 \quad (34)$$

La ecuación (34) estima la disminución de la presión de vapor de una solución que contiene un solvente volátil y un soluto no volátil no electrolítico.

### 14.3. Presión de vapor

A partir de la ley de Raoult, la presión parcial de cada componente está dada por

$$P_i = x_iP_i^0 \quad (35)$$

y la presión total sobre la solución está dada por

$$P_{\text{solución}} = \sum_i^{\text{componentes}} P_i \quad (36)$$

Se dice que las soluciones con  $P_i$  y  $P_{\text{solución}}$  menores que las predichas por las ecuaciones (35) y (36) muestran *desviaciones negativas* y aquellas con  $P_i$  y  $P_{\text{solución}}$  mayores muestran *desviaciones positivas*.

## 14.4. Actividades y coeficiente de actividad

Si una solución consta de dos líquidos volátiles, el *coeficiente de actividad*,  $\gamma_i$ , está dado por:

$$\gamma_i = \frac{P_i}{x_i P_i^0} \quad (37)$$

y la *actividad*,  $a_i$  por :

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (38)$$

Para una solución que contiene dos líquidos volátiles y para la cual no es posible variar la fracción molar de ambos componentes hasta la unidad, para solutos gaseoso, el coeficiente de actividad está dado por (37) y el soluto por:

$$\gamma_2 = \frac{P_2}{K_2 x_2} \quad (39)$$

donde  $K_2$ , la constante de Henry, es el valor de la intersección en  $x_2 = 0$  de una curva  $P_2/x_2$  en función de  $x_2$ . Aunque los valores de  $\gamma_2$  por (37) y (39) difieren, siempre y cuando se use para la sustancia el mismo estado estándar mediante un cálculo, el resultado final no cambiará.

Si se conoce la actividad del solvente en una escala de concentraciones y la actividad del soluto en una de estas concentraciones, se puede usar la ecuación de Gibbs-Duhem (64) de la forma

$$d(\ln a_2) = -\frac{x_1}{x_2} d(\ln a_1) \quad (40)$$

para determinar el valor de la actividad del soluto en otra concentración haciendo una integración de la curva  $x_1/x_2$  en función de  $\ln a_1$ .

## 15. Propiedades coligativas de soluciones que contienen solutos no electrolíticos

### 15.1. Elevación del punto de ebullición

El punto de ebullición de una solución que contiene un soluto no volátil está dado por

$$T_{pe,sol} = T_{pe,1} + K_{x,pe} x_2 \quad (41)$$

donde

$$K_{x,pe} = \frac{RT_{pe,1}^2}{\Delta H(\text{vaporización}, 1)} \quad (42)$$

o en términos de la molalidad

$$T_{pe,sol} = T_{pe,1} + K_{pe} m \quad (43)$$

donde la constante *ebulloscópica* ( $K_{pe}$ ) esta dad por

$$K_{pe} = \frac{RT_{pe,1}^2 M_1}{1000 \Delta H(\text{vaporización}, 1)} \quad (44)$$

## 15.2. Disminución del punto de congelación

El punto de congelación de una solución que contiene un soluto no volátil está dado por:

$$T_{pf,sol} = T_{pf,1} - K_{x,pf}x_2 \quad (45)$$

donde

$$K_{x,pf} = \frac{RT_{pf,1}^2}{\Delta H(fusión, 1)} \quad (46)$$

o por

$$T_{pf,sol} = T_{pf,1} - K_{pf}m \quad (47)$$

donde la constante *crioscópica* está dada por

$$K_{pf} = \frac{RT_{pf,1}^2 M_1}{1000 \Delta H(fusión, 1)} \quad (48)$$

## 15.3. Presión osmótica

La presión osmótica,  $\Pi$ , es la presión externa requerida para detener el flujo espontáneo de solvente de un suministro de solvente puro a través de una membrana semipermeable en una solución.

En general se tiene que

$$\Pi = -\frac{RT}{v_1} \ln \frac{P_{sol}}{P_1^0} \quad (49)$$

donde  $v_1$  es el volumen molar del solvente. Si se supone que la solución es ideal, esta ecuación se convierte en

$$\Pi = -\frac{RT}{v_1} \ln x_1 \quad (50)$$

Para soluciones ideales diluidas, dos de los diferentes enfoque de (50) que se usan con más frecuencia son:

$$\Pi = RT \frac{x_2}{v_1} \quad (51)$$

$$\Pi = CRT \quad (52)$$

En la ecuación (52),  $C$  es la molaridad de la solución y  $R$  se expresa en  $[\text{dm}^3 \text{ atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}]$

## 16. Propiedades coligativas de soluciones de electrólitos fuertes

Para electrólitos fuertes, las ecuaciones (34), (41), (43), (45) (47) y (50)-(52), se convierten en:

$$P_1 = P_1^0 \left( 1 - \frac{n_2 i}{n_2 i + n_1} \right) \quad (53)$$

$$T_{pe,sol} = T_{pe,1} + K_{x,pe} \left( \frac{n_2 i}{n_2 i + n_1} \right) \quad (54)$$

$$T_{pe,sol} = T_{pe,1} + K_{pe} m i \quad (55)$$

$$T_{pf,sol} = T_{pf,1} - K_{x,pf} \left( \frac{n_2 i}{n_2 i + n_1} \right) \quad (56)$$

$$T_{pf,sol} = T_{pf,1} - K_{pf}mi \quad (57)$$

$$\Pi = -\frac{RT}{v_1} \ln \left( \frac{n_1}{n_1 + n_2i} \right) \quad (58)$$

$$\Pi = \frac{RT}{v_1} \left( \frac{n_2i}{n_2i + n_1} \right) \quad (59)$$

$$\Pi = iCRT \quad (60)$$

donde  $i$  es el *factor de van't Hoff*. el valor  $i$  en soluciones muy diluidas se aproxima al número de iones,  $v$ , que forma el electrólito en solución. La cantidad  $mi$  se conoce como la molalidad aparente.

## 17. Propiedades coligativas de soluciones de electrólitos débiles

Las ecuaciones (53) a (60) son validas tanto para electrólitos débiles como para electrólitos fuertes, pero el valor de  $i$  está relacionado con el grado de ionización,  $\alpha$ , para el electrólito débil por:

$$\alpha = \frac{i - 1}{v - 1} \quad (61)$$

## 18. Cantidades parciales Molares (Molales)

Si  $X$  es una propiedad extensiva (dependiente de la masa) de un sistema tal que

$$X = X(P, T, n_1, n_2, \dots)$$

entonces

$$dX = \left( \frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_1, n_2} dT + \left( \frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_1, n_2} dP + \sum_i^{\text{componentes}} \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} dn_i$$

Si  $\tilde{X}_i$  se define como la *propiedad parcial molar*, donde:

$$\tilde{X}_i \equiv \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j \neq n_i} \quad (62)$$

entonces a  $P$  y  $T$  constantes

$$dX = \sum_i^{\text{componentes}} \tilde{X}_i dn_i$$

y al integrar se tiene

$$X = \sum_i^{\text{componentes}} \tilde{X}_i n_i \quad (63)$$

Entonces para una solución binaria, se deduce que

$$n_1 d\tilde{X}_1 = -n_2 d\tilde{X}_2 \quad (64)$$

la cual es una forma de la ecuación de Gibbs-Duhem. Si se especifica  $n_j$  en (53) como 1kg del componente  $j$ -ésimo, se dice entonces que  $\tilde{X}_i$  es la *cantidad parcial molar*.

## 19. Problemas resueltos

1. Usando la ecuación de van der Waals calcule el volumen que ocuparían 1.5 moles de  $(C_2H_3)S$  a  $105^\circ C$  y  $0.750 \text{ atm}$ . Suponga que  $a = 18,75 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$  y  $b = 0,1214 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Solución: De la ecuación de van der Waals

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (65)$$

sustituimos los valores referidos en el problema

$$\left(0,750 + \frac{(18,75)(1,5)^2}{V^2}\right)(V - (1,5)(0,1214)) = (1,5)(0,0821)(105 + 273,15) \quad (66)$$

donde  $R = 0,0821 \text{ [dm}^3 \text{ atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{]}$ . De esta manera obtenemos la ecuación

$$0,75V^3 - 46,7V^2 + 42,2V - 7,68 = 0 \quad (67)$$

cuya solución es  $\{V = 61,352\}$

Por tanto el volumen sería de

$$V = 61,4 \text{ dm}^3$$

2. Los puntos críticos se pueden usar para determinar los valores aproximados de las constantes de van der Waals. Deduzca estos valores.

De la ecuación (2) para  $P$  y considerando  $n = 1 \text{ mol}$  podemos escribir:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (68)$$

considerando que cuando los gases reales se enfrían, las bien formadas isothermas se distorcionan y la isoterma tiene un punto de inflexión, es decir  $\partial P / \partial V = \partial^2 P / \partial V^2 = 0$ , corresponde a la temperatura crítica. Los valores de  $P$  y  $V$  en el punto de inflexión son  $P_c$  y  $V_c$ , respectivamente. Así considerando:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{(V - b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0 \quad (69)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V - b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0 \quad (70)$$

Dando los valores  $P_c$ ,  $V_c$  y  $T_c$  a una presión  $P$  y resolviendo las tres ecuaciones simultáneamente, se obtiene

$$b = \frac{V_c}{3} \quad (71)$$

$$a = 3P_c V_c^2 \quad (72)$$

$$R = \frac{8P_c V_c}{3T_c} \quad (73)$$

Puesto que generalmente  $R$  se calcula a partir de otros datos,  $V_c$  se puede eliminar dando como resultado

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c} \quad (74)$$

$$b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (75)$$

3. La tensión superficial del agua a  $20^{\circ}C$  es de  $72.75 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ . A esta misma temperatura una solución de etanol al 33.24% en volumen tiene una tensión superficial  $\gamma = 33.24 \times 10^{-3} \text{ N m}^{-1}$ . Si  $\rho = 0.9614 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$  para la solución y  $0.9982 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$  para el agua ¿ cuánto menos subirá la solución de alcohol por el mismo tubo capilar?

A partir de la ecuación (6) escribimos

$$\frac{l_1}{l_0} = \frac{\gamma_1 d_0}{\gamma_0 d_1} = \frac{(33,24 \times 10^{-3}) (0,9982 \times 10^{-3})}{(72,75 \times 10^{-3}) (0,9614 \times 10^{-3})} = 0,474 \quad (76)$$

Así la solución subirá solamente 47.4% de lo que subirá el agua pura.

4. La unidad cgs de viscosidad es el *poise* ( $1 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). Demuestre que  $1 \text{ poise} = 0.1 \text{ N s m}^{-2}$ .  
Convirtiendo las unidades cgs a unidades SI, se obtiene:

$$[1\text{Poise}] \left[ \frac{1 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1 \text{ Poise}} \right] \left[ \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \right] \left[ \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right] \left[ \frac{1 \text{ N}}{1 \text{ kg m s}^{-2}} \right] = 0,1 \text{ N s m}^{-2} \quad (77)$$

5. La glicerina tiene las siguientes viscosidades mostradas en la tabla. Encuentre  $\Delta E_{(\text{Viscosidad})}$  y calcule  $\eta = 25^{\circ}C$

T, °C	-42.0	-25.0	-10.8	0.0	20.0	30.0
$\eta, \text{ N s m}^{-2}$	6710	262	35.5	12.11	1.49	0.629
$1/T, K$	$4,32 \times 10^{-3}$	$4.03 \times 10^{-3}$	$3,82 \times 10^{-3}$	$3.66 \times 10^{-3}$	$3,41 \times 10^{-3}$	$3,30 \times 10^{-3}$
$[\log \eta]$	3.83	2.42	1.55	1.08	0.17	-0.20

Una gráfica  $\log \eta$  en función de  $1/T$  da una línea recta con pendiente  $A = 3875,59 \text{ K}$  como se indica en la figura

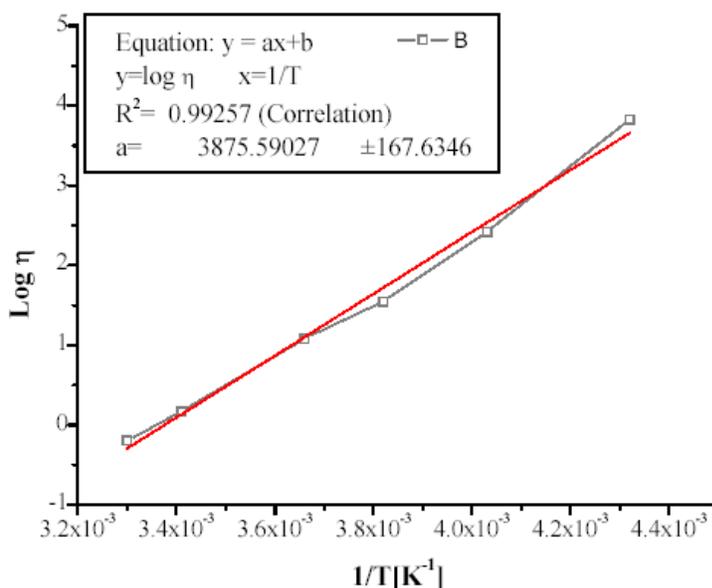


Figura 15:

Entonces,

$$\Delta E_{(\text{Viscosidad})} = AR(2,303) = (3875,59 \text{ K}) (8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (2,303) = 74,21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

El valor de B se puede calcular mejor utilizando uno de los pares de datos, (v.g. a 20 °C)

$$\begin{aligned} B &= \log \eta - \frac{A}{T} \\ &= \log 1,49 - \frac{3875,59}{293,15} = -12,82 \end{aligned}$$

de tal modo que a 25 °C se tiene un valor de :

$$\begin{aligned} \log \eta &= \frac{A}{T} + B \\ \log \eta &= \frac{3875,59}{25 + 273,15} - 12,82 = 0,1788 \end{aligned}$$

y tomando antilogaritmo se tiene

$$\eta = \exp(0,1788) = 1,19 \text{ N s m}^{-2}$$

6. Verifique la validez de la relación de Maxwell

$$\left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T = - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (78)$$

para vapor de agua a 250°C y 300 kPa.

Esta relación de Maxwell establece que para una sustancia compresible simple, el cambio de la entropía con la presión a temperatura constante es igual al negativo del cambio en el volumen específico con la temperatura a presión constante. Si hubiera relaciones analíticas explícitas para la entropía y el volumen específico del valor en términos de otras propiedades se podría verificar fácilmente lo anterior efectuando las derivadas indicadas. Sin embargo, todo lo que hay para el vapor son las tablas de propiedades indicadas a ciertos intervalos. Por consiguiente el único curso posible para resolver este problema es sustituir las cantidades diferenciales de la ecuación 78 con las cantidades finitas correspondientes, con valores obtenidos de tablas termodinámicas con los valores aproximados del estado especificado.

$$\left( \frac{\partial s}{\partial P} \right)_T \stackrel{?}{=} - \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (79)$$

$$\left( \frac{\Delta s}{\Delta P} \right)_{T=250^\circ C} \stackrel{?}{\cong} - \left( \frac{\Delta v}{\Delta T} \right)_{P=300 kPa} \quad (80)$$

$$\left( \frac{s_{400 kPa} - s_{200 kPa}}{(400 - 200) kPa} \right)_{T=250^\circ C} \stackrel{?}{\cong} - \left( \frac{v_{300^\circ C} - v_{200^\circ C}}{(300 - 200)^\circ C} \right)_{P=300 kPa} \quad (81)$$

$$\left( \frac{(7,3789 - 7,7086) kJ/kgK}{(400 - 200) kPa} \right)_{T=250^\circ C} \stackrel{?}{\cong} - \left( \frac{(0,8753 - 0,7163) m^3/kg}{(300 - 200)^\circ C} \right)_{P=300 kPa} \quad (82)$$

$$-0,00165 m^3/kgK \cong -0,00159 m^3/kgK \quad (83)$$

donde consideramos que  $kJ = kPa m^3$  y  $K = ^\circ C$  para diferenciar la temperatura. Los dos valores están dentro del 4% uno respecto del otro. esta diferencia se debe a sustitución de cantidades finitas relativamente grandes. Con base en la gran proximidad entre los valores, en apariencia el vapor satisface la ecuación descrita en el estado específico. Este ejemplo muestra que el cambio en la

entropía de un sistema compresible simple durante un proceso isotérmico se determina a partir del conocimiento de las propiedades fácilmente medibles  $P$ ,  $v$  y  $T$ .

7. Mediante la ecuación de Clapeyron estime el valor de la entalpía de vaporización de refrigerante 134a a  $20^\circ C$ , y compárelo con el valor de tablas termodinámicas.

De la ecuación (22)

$$h_{fg} = T v_{fg} \left( \frac{dP}{dT} \right)_{sat}$$

donde de acuerdo a tablas termodinámicas

$$v_{fg} = (v_g - v_f)_{@20^\circ C} = 0,0358 - 0,0008157 = 0,0350 m^3/kg$$

$$\begin{aligned} \left( \frac{dP}{dT} \right)_{sat, 20^\circ C} &\cong \left( \frac{\Delta P}{\Delta T} \right)_{sat, 20^\circ C} = \frac{P_{sat@24^\circ C} - P_{sat@16^\circ C}}{24^\circ C - 16^\circ C} \\ &= \frac{(645,66 - 504,16) kPa}{8^\circ C} = 17,69 kPa/K \end{aligned}$$

puesto que  $\Delta T (^\circ C) = \Delta T (K)$ . Al sustituir se obtiene

$$\begin{aligned} h_{fg} &= (293,15 K) (0,0350 m^3/kg) (17,69 kPa/K) \\ &= 181,5 kJ/kg \end{aligned}$$

El valor tabulado a  $20^\circ C$  de  $h_{fg} = 181,09 kJ/kg$ . La pequeña diferencia entre los dos valores se debe a la aproximación utilizada al determinar la pendiente de la curva de saturación a  $20^\circ C$ .

8. Estime la presión de saturación de refrigerante 134a a  $-50^\circ F$ , con los datos de tablas termodinámicas.

Comúnmente las tablas sólo incluyen datos de saturación a temperaturas mayores que  $-40^\circ F$ . Por consiguiente, se suele recurrir a la extrapolación para obtener datos de saturación a temperaturas inferiores. La **ecuación de Clapeyron-Clasius** (ecuación 24) brinda una manera inteligente para extrapolar.

$$\ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right) = \frac{h_{fg}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)_{sat}$$

En este caso  $T_1 = -40^\circ F$  y  $T_2 = -50^\circ F$ . Para refrigerante 134a,  $R = 0,01964 Btu / lbm R$ . De tablas se obtiene  $h_{fg} = 95,82 Btu/lbm$  y  $P_1 = P_{sat@-40^\circ F} = 7,490 psia$ . Al sustituir los valores en la ecuación se obtiene

$$\begin{aligned} \ln \left( \frac{P_2}{7,490 psia} \right) &= \frac{95,82 Btu/lbm}{0,01964 Btu/lbm R} \left( \frac{1}{420 R} - \frac{1}{410 R} \right)_{sat} \\ &= 5,63 psia \end{aligned}$$

Por lo tanto, según la ecuación (24) la presión de saturación de refrigerante 134a a  $-50^\circ F$  es  $5.63 psia$ . El valor real obtenido se reporta de  $5.505 psia$ . De manera que el valor estimado por la ecuación (24) presenta un error de 2% aproximadamente, que resulta aceptable para la mayoría de los problemas en ingeniería (Si se hubiera utilizado una extrapolación lineal, se hubiera obtenido  $5.06 psia$ , que resulta con un error de 8%.)

9. Una solución que contiene 13.00g de NaOH ( $M=40.01g/mol$ ) y 87.00g de  $H_2O$  presenta una densidad de  $1.1421 \times 10^{-3} kg/m^3$ .

Encuentre:

- (a) (% peso de NaOH)
- (b) (% peso de H<sub>2</sub>O)
- (c) m
- (d)  $x_{NaOH}$
- (e)  $x_{H_2O}$
- (f) g soluto /dm<sup>3</sup>solución
- (g) C

Este tipo de problemas de conversión se resuelve más fácilmente escogiendo una "base" para todos los cálculos, por ejemplo, 13.00 g de NaOH y 87.00 g de H<sub>2</sub>O o bien 100 g de solución.

(a)

$$(\% \text{peso de NaOH}) = \frac{g_{NaOH}}{(g_{NaOH}) + (g_{H_2O})} = \frac{13}{13 + 87} = 13\%$$

(b)

$$(\% \text{peso de H}_2\text{O}) = 100,00 - 13\% = 87,00\%$$

(c) Los números de moles de soluto y de solvente, respectivamente, son:

$$n_{NaOH} = \frac{13,00g}{40,01g/mol} = 0,325mol$$

$$n_{H_2O} = \frac{87,00g}{40,01g/mol} = 4,38mol$$

y la masa del solvente es  $8700 \times 10^{-2}kg$ , dando una molaridad de

$$\frac{0,325mol}{8700 \times 10^{-2}kg} = m3,73$$

(d)

$$x_{NaOH} = \frac{0,325mol}{0,325mol + 4,38mol} = 0,0631$$

(e)

$$x_{H_2O} = 1,0000 - 0,0631 = 0,9369$$

(f) El volumen de solución que corresponde a la base es:

$$V = \frac{(100,00g) \left( \frac{1kg}{10^3g} \right)}{1,1421 \times 10^3kg/m^3} = 87,56 \times 10^{-6}m^3 \left( \frac{1 \times 10^3dm^3}{1m^3} \right) = 87,56 \times 10^{-3}dm^3$$

y

$$\frac{g_{soluto}}{dm^3_{solución}} = \frac{13,00g}{87,56 \times 10^{-3}dm^3} = 148,5g \text{ NaOH} / dm^3_{solución}$$

(g) La molaridad es

$$C = \frac{0,325molNaOH}{87,56 \times 10^{-3}dm^3} = M3,71$$

10. Si la constante de la ley de Henry,  $K_2 = 3,30 \times 10^{-7} \text{ torr}$  para una solución de O<sub>2</sub> (gas) en agua a 25°C, Encuentre la solubilidad de O<sub>2</sub> bajo las condiciones ambientales.

Bajo condiciones ambientales, suponiendo que el aire tiene 20% de O<sub>2</sub>,

$$P_2 = (0,20) (760\text{torr}) = 152\text{torr}$$

así usando la ecuación (26) se obtiene

$$x_2 = \frac{P_2}{K_2} = \frac{152}{3,3 \times 10^7} = 4,6 \times 10^{-6}$$

suponiendo que  $n_2 + n_1 \approx n_1$  para esta solución muy diluida

$$x_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{n_2}{n_1} = 4,6 \times 10^{-6}$$

lo cual por sustitución de  $n_1 = 5,55 \text{ mol}$  para cada 100 g de agua da como resultado

$$n_2 = 2,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

o bien

$$8,3 \times 10^{-4} \text{ g}$$

de  $O_2$  en 100 g de  $H_2O$ .

11. Determine la presión de vapor de una solución que a  $25^\circ C$  que tiene glucosa ( $C_6H_{12}O_6$ ) disuelta en 72 gramos de agua. La presión de vapor del agua pura a  $25^\circ C$  es 23.8 torr.

Primero convertimos los 45 gramos de glucosa en moles al dividir por el peso molecular de la glucosa (180)

$$45 \text{ g} \left[ \frac{1 \text{ mol}}{180 \text{ g}} \right] = 0,25 \text{ mol } C_6H_{12}O_6$$

y convertimos los 72 gramos de agua en a moles de  $H_2O$  (Peso.Molecular. 18)

$$72 \text{ g} \left[ \frac{1 \text{ mol}}{18 \text{ g}} \right] = 4 \text{ mol } H_2O$$

Después determinamos la fracción molar del soluto que en este caso es la glucosa

$$x_2 = \frac{0,25 \text{ mol}}{0,25 \text{ mol} + 4 \text{ mol}} = \frac{0,25 \text{ mol}}{4,25 \text{ mol}} = 0,0588$$

Por último, utilizando la ley de Raoult para una solución no electrolítica (ecuación ??)

$$P_1 = (1 - 0,0588) 23,8 = 22,4 \text{ torr}$$

12. La presión de vapor del agua es 23.756 torr a  $25^\circ C$ . ¿cuál sería la presión de vapor de una solución de sacarosa con  $x_2 = 0,100$ ? Y ¿cuál sería la de una solución de levulosa con  $x_2 = 0,100$ ?

Como la ecuación (34) sólo contiene términos para el solvente y la concentración, tenemos que

$$P_{\text{solución}} = 23,756 (1 - 0,100) = 21,380 \text{ torr}$$

para ambas soluciones.

13. La presión parcial de agua sobre una solución acuosa de  $NH_3$  a  $70^\circ F$  ( $22,11^\circ C$ ) es 0.34 psi para  $x_{NH_3} = 0,05$ . La presión parcial del  $NH_3$  de la misma solución es 0.83 psi. Calcule los *coeficientes de actividad y las actividades*  $\gamma_{H_2O}$ ,  $a_{H_2O}$ ,  $\gamma_{NH_3}$  y  $a_{NH_3}$

El valor de  $\gamma_{H_2O}$ , obtenido mediante (37), donde  $P_{H_2O}^0 = 18,77 \text{ torr}$ , es

$$\gamma_{H_2O} = \frac{(0,34 \text{ psi}) \left( \frac{760 \text{ torr}}{1 \text{ atm}} \right) \left( \frac{14,6960 \text{ psi}}{1 \text{ atm}} \right)}{(0,95) (18,77 \text{ torr})} = 0,986$$

y el valor de  $a_{H_2O}$ , mediante (38)

$$a_{H_2O} = (0,986) (0,95) = 0,937$$

Para el  $NH_3$ , suponiendo que el valor de  $K_2$  es 725torr, la ecuación (39) nos da

$$\gamma_{NH_3} = \frac{(0,83) \left(\frac{760torr}{1atm}\right) \left(\frac{14,6960psi}{1atm}\right)}{(0,05) (725torr)} = 1,18$$

y el valor de  $a_{NH_3}$ , mediante (38)

$$a_{NH_3} = (1,18) (0,05) = 0,059$$

14. Calcule  $K_{x,pe}$  para el agua si  $\Delta H(\text{vaporización}) = 9,7171 \text{kcal/mol}$  a 373.15K ¿cuál será el punto de ebullición de una solución de urea con  $x_2 = 0,100$ ?

Utilizando la ecuación (42). se obtiene

$$K_{x,pe} = \frac{\left(8,314 \times 10^{-3} \frac{\text{kJ}}{\text{molK}}\right) (373,15K)^2}{\left(9,7171 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}\right) \left(4,184 \frac{\text{kJ}}{\text{Kcal}}\right)} = 28,5K$$

y usando (41) se obtiene

$$T_{pe} = 373,15K + (28,5K) (0,100) = 376,00K$$

## Referencias

- [1] THE ELEMENTS OF PHYSICAL CHEMISTRY. Samuel Glasstone. Princeton, N. J.: D. Van Nostrand, 695 p. (1956).
- [2] FUNDAMENTOS DE FISICOQUÍMICA. Samuel H. Maron y Carl F. Prutton. Editorial Limusa, 899 p. (1973).
- [3] FISICOQUÍMICA. Gilbert W. Castellan. Editorial Addison-Wesley Iberoamericana, 1057 p. (1987).
- [4] ESTRUCTURA DE LA SUSTANCIA. M.J. Karpentiants y S.L. Drankin. Editorial MIT, 390 p. (1974)
- [5] FISICOQUÍMICA. F. Daniels y R. Alberty. Editorial Continental, 736 p. (1977).
- [6] TERMODINÁMICA PARA INGENIEROS. Richard E. Balzhiser y Michael R. Samuels. Editorial Dossat, 700 p. (1979).
- [7] INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA DE LA INGENIERÍA QUÍMICA. J.M. Smith and H.C. Van Ness. Editorial McGraw-Hill, 668 p. (1981)
- [8] TERMODINÁMICA. Kenneth Wark. Editorial McGraw-Hill, 908 p. (1984).
- [9] THE PROPERTIES OF GASES AND LIQUIDS. Robert C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling. Editorial McGraw-Hill, 741 p. (1987)
- [10] GASES, LIQUIDS AND SOLIDS AND OTHER STATES OF MATTER. D. Tabor. Cambridge University Press, 417 (1991).