

## EQUILIBRIO QUÍMICO Y DE FASE

En el capítulo 15 se estudiaron los procesos de combustión, bajo el supuesto de que la combustión era completa cuando había suficiente tiempo y oxígeno. Sin embargo, a menudo, esto no sucede así. Una reacción química puede alcanzar un estado de equilibrio antes de que se complete aun cuando exista suficiente tiempo y oxígeno.

Se dice que un sistema se encuentra en *equilibrio* si no se presentan cambios dentro del mismo cuando es aislado de sus alrededores. Un sistema aislado está en *equilibrio mecánico* si no ocurren cambios de presión; está en *equilibrio térmico* si no ocurren cambios de temperatura; está en *equilibrio de fase* si no se presentan transformaciones de una fase a otra y está en *equilibrio químico* si no se presentan cambios en la composición química del sistema. Las condiciones de equilibrio mecánico y térmico son obvias; sin embargo, las condiciones de equilibrio químico y de fase pueden ser bastante complicadas.

El criterio de equilibrio para sistemas reactivos se basa en la segunda ley de la termodinámica; más específicamente, en el principio de incremento de entropía. En sistemas adiabáticos, el equilibrio químico se establece cuando la entropía del sistema reactivo alcanza un valor máximo. Sin embargo, la mayoría de los sistemas reactivos que se encuentran en la práctica no son adiabáticos. Por lo tanto, es necesario desarrollar un criterio de equilibrio aplicable a cualquier sistema reactivo.

En este capítulo se desarrolla un criterio general para el equilibrio químico y se aplica a mezclas reactivas de gases ideales. En seguida, se hace extensivo este análisis a reacciones simultáneas. Por último, se analiza el equilibrio de fase en sistemas no reactivos.

### ■■■■■■■■

#### OBJETIVOS

En el capítulo 16, los objetivos son:

- Desarrollar el criterio de equilibrio para sistemas reactivos con base en la segunda ley de la termodinámica.
- Desarrollar un criterio general para el equilibrio químico aplicable a cualquier sistema reactivo basado en la minimización de la función de Gibbs para el sistema.
- Definir y evaluar la constante de equilibrio químico.
- Aplicar el criterio general para el análisis del equilibrio químico, en mezclas reactivas de gases ideales.
- Aplicar el criterio general para el análisis del equilibrio químico en reacciones simultáneas.
- Relacionar la constante de equilibrio químico con la entalpía de la reacción.
- Establecer el equilibrio de fase para sistemas no reactivos en términos de la función de Gibbs específica de las fases de una sustancia pura.
- Aplicar la regla de fase de Gibbs para determinar el número de variables independientes asociadas con un sistema multifase y multicomponente.
- Aplicar la ley de Henry y la de Raoult en gases disueltos en líquidos.

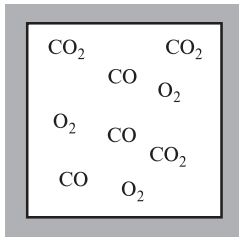


FIGURA 16-1

Una cámara de reacción que contiene una mezcla de CO<sub>2</sub>, CO y O<sub>2</sub> a una temperatura y presión especificadas.

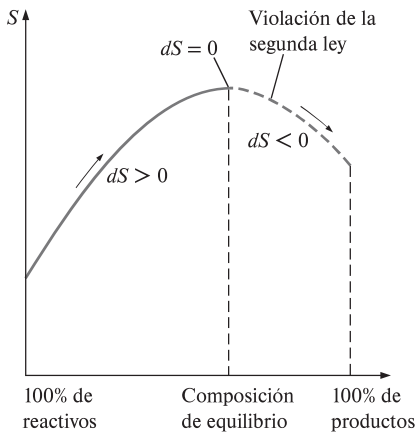


FIGURA 16-2

Criterio de equilibrio de una reacción química que se lleva a cabo adiabáticamente.

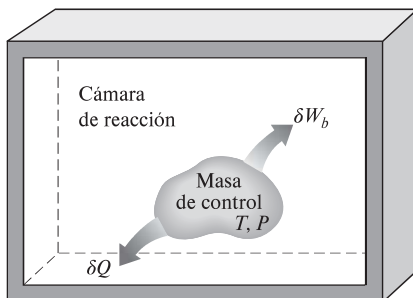
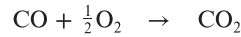


FIGURA 16-3

Una masa de control experimenta una reacción química a una temperatura y presión específicas.

## 16-1 ■ CRITERIO PARA EL EQUILIBRIO QUÍMICO

Considere una cámara de reacción que contenga una mezcla de CO, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> a una temperatura y presión especificadas. Trate de predecir lo que sucederá en dicha cámara (Fig. 16-1). Quizá la primera idea que venga a la mente sea una reacción química entre el CO y el O<sub>2</sub> para formar más CO<sub>2</sub>:



Esta reacción es, ciertamente, una posibilidad; sin embargo, no es la única. También puede suceder que parte del CO<sub>2</sub> en la cámara de combustión se disocie en CO y O<sub>2</sub>. Aun podría existir una tercera posibilidad que fuera no tener reacciones entre los tres componentes, esto es, que el sistema estuviera en equilibrio químico. Es aparente que, aunque se conocen la temperatura, la presión y la composición (y por ende el estado) del sistema, estamos incapacitados para predecir si el sistema se encuentra en equilibrio químico. En este capítulo se desarrollan las herramientas necesarias para solucionar lo anterior.

Suponga que la mezcla de CO, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> mencionada antes se encuentra en equilibrio químico a una temperatura y presión especificadas. La composición química de la mezcla no cambia a menos que la temperatura y presión de la mezcla cambien. Esto es, una mezcla reactiva —en general— tiene diferentes composiciones de equilibrio a presiones y temperaturas distintas. Por lo tanto, cuando se desarrolla un criterio general para el equilibrio químico, se considera un sistema reactivo bajo una presión y temperatura establecidas.

Tomando la dirección positiva de la transferencia de calor hacia el sistema, el principio del incremento de la entropía para un sistema reactivo o no reactivo se expresó en el capítulo 7 como

$$dS_{\text{sis}} \geq \frac{\delta Q}{T} \quad (16-1)$$

Un sistema y sus alrededores forman un sistema adiabático y, para dichos sistemas, la ecuación 16-1 se reduce a  $dS_{\text{sis}} \geq 0$ . Esto es, una reacción química en una cámara adiabática se lleva a cabo en la dirección donde la entropía aumenta. Cuando la entropía alcanza un valor máximo, la reacción se detiene (Fig. 16-2). Por lo tanto, la entropía es una propiedad muy útil en el análisis de sistemas adiabáticos reactivos.

Sin embargo, cuando un sistema reactivo involucra una transferencia de calor, el uso de la ecuación del principio de incremento de entropía (Ec. 16-1) resulta impráctico, puesto que éste requiere un conocimiento de la transferencia térmica entre el sistema y sus alrededores. Un método más práctico sería desarrollar una relación para el criterio de equilibrio en términos de las propiedades de los sistemas reactivos solamente. Dicha relación se desarrolla a continuación.

Considere un sistema simple compresible reactivo (o no reactivo) con una masa constante con modos de trabajo en cuasiequilibrio solamente a una temperatura  $T$  y una presión  $P$  especificadas (Fig. 16-3). Combinando las ecuaciones de la primera y la segunda ley para este sistema se obtiene

$$\left. \begin{aligned} \delta Q - P dV &= dU \\ dS &\geq \frac{\delta Q}{T} \end{aligned} \right\} dU + P dV - T ds \leq 0 \quad (16-2)$$

El diferencial de la función de Gibbs ( $G = H - TS$ ) a presión y temperatura constantes es

$$\begin{aligned}
 (dG)_{T,P} &= dH - T dS - S dT \\
 &= (dU + P dV + V dP) - T dS - S dT \\
 &= dU + P dV - T dS
 \end{aligned}
 \tag{16-3}$$

De las ecuaciones 16-2 y 16-3, se tiene que  $(dG)_{T,P} \leq 0$ . Por lo tanto, una reacción química a una temperatura y presión especificadas se lleva a cabo en la dirección de una función de Gibbs decreciente. La reacción se detiene y se establece el equilibrio químico cuando la función de Gibbs alcanza un valor mínimo (Fig. 16-4). Por lo tanto, el criterio para el equilibrio químico puede expresarse como

$$(dG)_{T,P} = 0 \tag{16-4}$$

Una reacción química a una temperatura y presión especificadas no puede llevarse a cabo en la dirección de la función de Gibbs creciente puesto que sería una violación de la segunda ley de la termodinámica. Note que si la temperatura o la presión se modifica, el sistema reactivo tendrá un estado de equilibrio diferente, que es el estado de la función de Gibbs mínima a la nueva presión y temperatura.

Para obtener una relación para el equilibrio químico en términos de las propiedades de los componentes individuales, considere una mezcla de cuatro componentes químicos  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  que se encuentren en equilibrio a una temperatura y presión especificadas. Permita que el número de moles de los componentes respectivos sean  $N_A$ ,  $N_B$ ,  $N_C$  y  $N_D$ . Ahora considere una reacción que ocurra a un grado infinitesimal durante el cual las cantidades diferenciales de  $A$  y  $B$  (reactivos) se conviertan en  $C$  y  $D$  (productos), mientras que la temperatura y la presión permanezcan constantes (Fig. 16-5):



El criterio de equilibrio (Ec. 16-4) requiere que el cambio en la función de Gibbs de la mezcla durante este proceso sea igual a cero. Esto es,

$$(dG)_{T,P} = \sum (dG_i)_{T,P} = \sum (\bar{g}_i dN_i)_{T,P} = 0 \tag{16-5}$$

o

$$\bar{g}_C dN_C + \bar{g}_D dN_D + \bar{g}_A dN_A + \bar{g}_B dN_B = 0 \tag{16-6}$$

donde las  $\bar{g}$  son las funciones de Gibbs molares (también llamadas *potenciales químicos*) a una temperatura y presión especificadas, y las  $dN$  son los cambios diferenciales en el número de moles de los componentes.

Para encontrar una relación entre las  $dN$ , se escribe la reacción estequiométrica (teórica) correspondiente



donde las  $\nu$  son los coeficientes estequiométricos, los cuales se evalúan de forma sencilla una vez que la reacción haya sido especificada. La reacción estequiométrica juega un papel muy importante en la determinación de la composición de equilibrio de las mezclas reactivas, ya que los cambios en el número de moles de los componentes son proporcionales a los coeficientes estequiométricos (Fig. 16-6). Esto es,

$$\begin{aligned}
 dN_A &= -\epsilon \nu_A & dN_C &= \epsilon \nu_C \\
 dN_B &= -\epsilon \nu_B & dN_D &= \epsilon \nu_D
 \end{aligned}
 \tag{16-8}$$

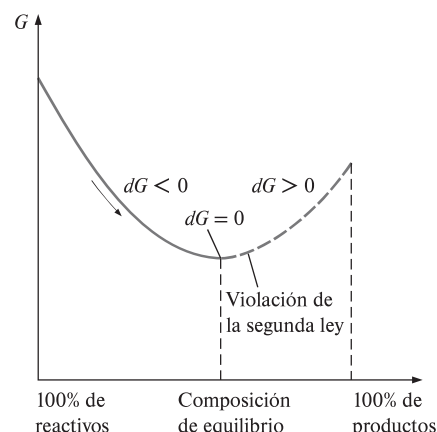


FIGURA 16-4

Criterio de equilibrio químico para una masa fija a una temperatura y presión especificadas.

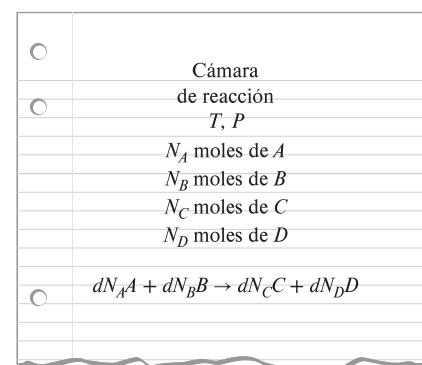


FIGURA 16-5

Una reacción infinitesimal en una cámara a una temperatura y presión constantes.

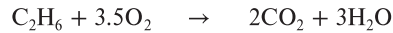
○	
○	$H_2 \rightarrow 2H$
	$0.1H_2 \rightarrow 0.2H$
	$0.01H_2 \rightarrow 0.02H$
	$0.001H_2 \rightarrow 0.002H$
	$v_{H_2} = 1$
	$v_H = 2$
○	

FIGURA 16-6

Los cambios en el número de moles de los componentes durante una reacción química son proporcionales a los coeficientes estequiométricos, sin importar el alcance de la reacción.

donde  $\varepsilon$  es la constante de proporcionalidad y representa el alcance de una reacción. Se agrega un signo de “menos” a los dos primeros términos ya que el número de moles de los reactivos  $A$  y  $B$  disminuye a medida que la reacción se lleva a cabo.

Por ejemplo, si los reactivos son  $C_2H_6$  y  $O_2$  y los productos son  $CO_2$  y  $H_2O$ , la reacción de  $1 \mu\text{mol}$  ( $10^{-6}$  mol) de  $C_2H_6$  resulta en un incremento de  $2 \mu\text{mol}$  en  $CO_2$ , un incremento de  $3 \mu\text{mol}$  en  $H_2O$  y un decremento de  $3.5 \mu\text{mol}$  en  $O_2$ , de acuerdo con la ecuación estequiométrica



Esto es, el cambio en el número de moles de un componente es una millonésima ( $\varepsilon = 10^{-6}$ ) del coeficiente estequiométrico de ese componente en este caso.

Al sustituir las relaciones de la ecuación 16-8 en la ecuación 16-6 y eliminando  $\varepsilon$ , se obtiene

$$v_C \bar{g}_C + v_D \bar{g}_D - v_A \bar{g}_A - v_B \bar{g}_B = 0 \quad (16-9)$$

Esta ecuación involucra los coeficientes estequiométricos y las funciones de Gibbs molares de los reactivos y de los productos, y se conoce como el **criterio del equilibrio químico**. Es válido para cualquier reacción química sin importar las fases involucradas.

La ecuación 16-9 se desarrolló para una reacción química que, por simplicidad, incluya dos reactivos y dos productos; sin embargo, puede modificarse fácilmente para manejar reacciones químicas con cualquier número de reactivos y productos. A continuación se analiza el criterio de equilibrio para mezclas de gases ideales.

## 16-2 ■ LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO PARA MEZCLAS DE GASES IDEALES

Considere una mezcla de gases ideales que se encuentren en equilibrio bajo una presión y temperatura especificadas. Como en el caso de la entropía, la función de Gibbs de un gas ideal depende de la temperatura así como de la presión. Los valores de la función de Gibbs generalmente se enlistan contra la temperatura bajo una presión constante de referencia  $P_0$ , la cual se toma como 1 atm. La variación de la función de Gibbs de un gas ideal con presión a una temperatura fija se determina utilizando la definición de la función de Gibbs ( $\bar{g} = \bar{h} - T\bar{s}$ ) y la relación de cambio de entropía para procesos isotérmicos [ $\Delta\bar{s} = -R_u \ln(P_2/P_1)$ ]. Esto resulta en

$$(\Delta\bar{g})_T = \Delta\bar{h} - T(\Delta\bar{s})_T = -T(\Delta\bar{s})_T = R_u T \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Por lo tanto, la función de Gibbs del componente  $i$  para una mezcla de gases ideales a su presión parcial  $P_i$  y a una temperatura de mezcla  $T$  puede expresarse como

$$\bar{g}_i(T, P_i) = \bar{g}_i^*(T) + R_u T \ln P_i \quad (16-10)$$

donde  $\bar{g}_i^*(T)$  representa la función de Gibbs de un componente  $i$  a 1 atm de presión y temperatura  $T$ , y  $P_i$  representa la presión parcial del componente  $i$  en atmósferas. Sustituyendo la expresión de la función de Gibbs para cada componente en la ecuación 16-9, se obtiene

$$v_C [\bar{g}_C^*(T) + R_u T \ln P_C] + v_D [\bar{g}_D^*(T) + R_u T \ln P_D] - v_A [\bar{g}_A^*(T) + R_u T \ln P_A] - v_B [\bar{g}_B^*(T) + R_u T \ln P_B] = 0$$

Por conveniencia, se define el **cambio de la función de Gibbs en estado estándar** como

$$\Delta G^*(T) = \nu_C \bar{g}_C^*(T) + \nu_D \bar{g}_D^*(T) - \nu_A \bar{g}_A^*(T) - \nu_B \bar{g}_B^*(T) \quad (16-11)$$

Al sustituir, se obtiene

$$\Delta G^*(T) = -R_u T (\nu_C \ln P_C + \nu_D \ln P_D - \nu_A \ln P_A - \nu_B \ln P_B) = -R_u T \ln \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} \quad (16-12)$$

Ahora se define la **constante de equilibrio**  $K_p$  para el equilibrio químico de las mezclas de gases ideales como

$$K_p = \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}} \quad (16-13)$$

Al sustituir en la ecuación 16-12 y reacomodando términos se obtiene

$$K_p = e^{-\Delta G^*(T)/R_u T} \quad (16-14)$$

En consecuencia, la constante de equilibrio  $K_p$  de una mezcla de gases ideales a una temperatura especificada puede determinarse a partir de un conocimiento del cambio de la función de Gibbs en estado estándar a la misma temperatura. En la tabla A-28 se proporcionan valores de  $K_p$  para varias reacciones.

Una vez que se conoce la constante de equilibrio, se puede utilizar para determinar la composición de equilibrio de las mezclas reactivas de gases ideales. Esto se logra expresando las presiones parciales de los componentes en términos de sus fracciones molares:

$$P_i = y_i P = \frac{N_i}{N_{\text{total}}} P$$

donde  $P$  es la presión total y  $N_{\text{total}}$  es el número total de moles presentes en la cámara de reacción, incluyendo cualesquier *gases inertes*. Al reemplazar las presiones parciales en la ecuación 16-13 por la relación anterior y reacomodando términos, se obtiene (Fig. 16-7)

$$K_p = \frac{N_C^{\nu_C} N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B}} \left( \frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\Delta \nu} \quad (16-15)$$

donde

$$\Delta \nu = \nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B$$

La ecuación 16-15 está escrita para una reacción que involucra dos reactivos y dos productos; sin embargo, puede hacerse extensiva a reacciones que involucren cualquier número de reactivos y productos.

### EJEMPLO 16-1 Constante de equilibrio de un proceso de disociación

Mediante la ecuación 16-14 y los datos de la función de Gibbs, determine la constante de equilibrio  $K_p$  para el proceso de disociación  $N_2 \rightarrow 2N$  a 25 °C. Compare el resultado con el valor de  $K_p$  listado en la tabla A-28.

**SOLUCIÓN** La constante de equilibrio de la reacción  $N_2 \rightarrow 2N$  está listada en la tabla A-28 a diferentes temperaturas. Se verificará este valor utilizando los datos de la función de Gibbs.

**Suposiciones** **1** Los constituyentes de la mezcla son gases ideales. **2** La mezcla de equilibrio consiste solamente de  $N_2$  y  $N$ .

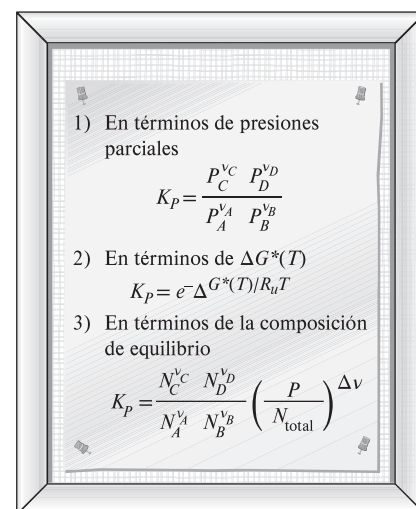


FIGURA 16-7

Tres relaciones equivalentes para  $K_p$  en mezclas reactivas de gases ideales.

**Propiedades** La constante de equilibrio de esta reacción a 298 K es  $\ln K_p = -367.5$  (Tabla A-28). La función de formación de Gibbs a 25 °C y 1 atm es 0 para  $N_2$  y 455 510 kJ/kmol para N (tabla A-26).

**Análisis** En ausencia de las tablas para  $K_p$ , éste puede determinarse a partir de los datos de la función de Gibbs y de la ecuación 16-14,

$$K_p = e^{-\Delta G^*(T)/R_u T}$$

donde, de la ecuación 16-11,

$$\begin{aligned}\Delta G^*(T) &= \nu_N \bar{g}_N^*(T) - \nu_{N_2} \bar{g}_{N_2}^*(T) \\ &= (2)(455\,510 \text{ kJ/kmol}) - 0 \\ &= 911\,020 \text{ kJ/kmol}\end{aligned}$$

Al sustituir, se encuentra que

$$\begin{aligned}\ln K_p &= -\frac{911\,020 \text{ kJ/kmol}}{(8.314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K})(298.15 \text{ K})} \\ &= -367.5\end{aligned}$$

o

$$K_p \cong 2 \times 10^{-160}$$

El valor calculado de  $K_p$  coincide con el valor listado en la tabla A-28. El valor de  $K_p$  de esta reacción es prácticamente cero, indicando que esta reacción no se llevará a cabo a esta temperatura.

**Comentario** Note que esta reacción involucra un producto (N) y un reactivo ( $N_2$ ), y los coeficientes estequiométricos para esta reacción son  $\nu_N = 2$  y  $\nu_{N_2} = 1$ . Asimismo, note que a la función de Gibbs de todos los elementos estables (como el  $N_2$ ) se le asigna un valor de cero en el estado de referencia estándar de 25 °C y 1 atm. Los valores de la función de Gibbs a otras temperaturas pueden calcularse a partir de los datos de la entalpía y de la entropía absoluta utilizando la definición de la función de Gibbs,  $\bar{g}^*(T) = \bar{h}(T) - T\bar{s}(T)$ , donde  $\bar{h}(T) = \bar{h}_T^\circ + \bar{h}_T - \bar{h}_{298 \text{ K}}$ .

### EJEMPLO 16-2 Producción de hidrógeno por calentamiento de vapor de agua a alta temperatura

Como alternativa de la electrólisis, se puede producir térmicamente gas hidrógeno de acuerdo con el proceso de disociación  $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$ , calentando vapor de agua a una temperatura muy alta (Fig. 16-8). Determine el porcentaje de vapor de agua que se puede separar en hidrógeno y oxígeno cuando esta reacción se lleva a cabo a 4 000 K y 10 kPa.

**SOLUCIÓN** La reacción  $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$  se considera a temperatura y presión específicas. Se debe determinar el porcentaje de vapor de agua que se separa en hidrógeno y oxígeno.

**Suposiciones** 1 La composición de equilibrio consiste solamente en  $H_2O$ ,  $H_2$  y  $O_2$ , y la disociación en H, OH y O es despreciable. 2 Los constituyentes de la mezcla son gases ideales.

**Análisis** Éste es un proceso de disociación que es significativo sólo a temperaturas muy altas. Por simplicidad, consideramos 1 kmol de  $H_2O$ . Las reacciones estequiométrica y real en este caso son como sigue:

*Estequiométrica:*

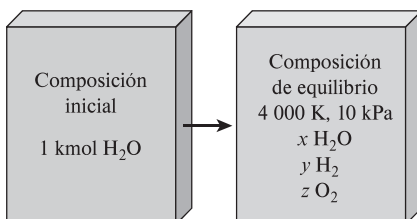
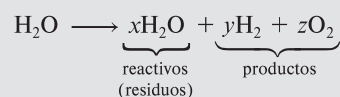


FIGURA 16-8

Esquema para el ejemplo 16-2.

Real:



Balace de H:

$$2 = 2x + 2y \longrightarrow y = 1 - x$$

Balace de O:

$$1 = x + 2z \longrightarrow z = (1 - x)/2$$

Número total de moles:

$$N_{\text{total}} = x + y + z = 1.5 - 0.5x$$

Presión (en atm):

$$P = 10 \text{ kPa} = 0.09869 \text{ atm (ya que } 1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa)}.$$

La constante de equilibrio para la reacción  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  a 4 000 K está dada en la tabla A-28 como  $\ln K_p = -0.542$  y, por lo tanto,  $K_p = 0.5816$ .

Suponiendo comportamiento de gas ideal para todos los componentes en la composición de equilibrio, la relación de constantes de equilibrio en términos de números de moles se puede expresar en este caso como

$$K_p = \frac{N_{\text{H}_2}^{v_{\text{H}_2}} N_{\text{O}_2}^{v_{\text{O}_2}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{v_{\text{H}_2\text{O}}}} \left( \frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{v_{\text{H}_2} + v_{\text{O}_2} - v_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Al sustituir,

$$0.5816 = \frac{(1-x)[(1-x)/2]^{1/2}}{x} \left( \frac{0.09869}{1.5-0.5x} \right)^{1+0.5-1}$$

Usando un programa de resolución de ecuaciones o por tanteo, la  $x$  incógnita se determina como

$$x = 0.222$$

Es decir, para cada mol de  $\text{H}_2\text{O}$  que entra a la cámara de reacción, hay sólo 0.222 mol de  $\text{H}_2\text{O}$  que sale. Por lo tanto, la fracción de vapor de agua que se disoció en hidrógeno y oxígeno cuando se calentó a 4 000 K es

$$\text{Fracción de disociación} = 1 - x = 1 - 0.222 = 0.778, \text{ o } 77.8 \text{ por ciento}$$

Por lo tanto, se puede producir hidrógeno en cantidades importantes calentando vapor de agua a temperaturas suficientemente altas.

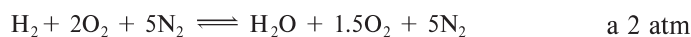
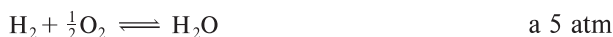
**Comentario** La disociación de  $\text{H}_2\text{O}$  en H atómico y O atómico, y el compuesto OH puede ser significativo a altas temperaturas, y por lo tanto, la primera suposición es muy simplista. Este problema se puede resolver de manera más realista considerando todas las reacciones posibles que pueden ocurrir simultáneamente, como se explica más adelante en este capítulo.

Se utiliza una doble flecha en las ecuaciones de equilibrio como una indicación de que una reacción química no se detiene cuando se establece el equilibrio químico; en lugar de eso, ésta continúa avanzando en ambas direcciones a la misma velocidad. Esto es, en el estado de equilibrio, los reactivos se agotan a la misma velocidad exactamente a la que son repuestos por los productos de la reacción inversa.

### 16-3 ■ ALGUNAS OBSERVACIONES RESPECTO A LA $K_p$ DE LAS MEZCLAS DE GASES IDEALES

En la sección 16-2 se desarrollaron tres expresiones equivalentes para la constante de equilibrio  $K_p$  de las mezclas reactivas de gases ideales: la ecuación 16-13, que expresa  $K_p$  en términos de *presiones parciales*; la ecuación 16-14, que expresa  $K_p$  en términos del *cambio de la función de Gibbs en estado estándar*  $\Delta G^*(T)$ , y la ecuación 16-15, que expresa  $K_p$  en términos del *número de moles* de los componentes. Las tres relaciones son equivalentes; sin embargo, a veces el uso de una es más conveniente que el de las otras. Por ejemplo, la ecuación 16-15 es más apropiada para determinar la composición de equilibrio de una mezcla reactiva de gases ideales a una temperatura y presión especificadas. Con base en estas relaciones, se pueden obtener las conclusiones siguientes respecto a la constante de equilibrio  $K_p$  de las mezclas de gases ideales:

1. *La  $K_p$  de una reacción depende únicamente de la temperatura.* Es independiente de la presión de equilibrio de la mezcla, y no resulta afectada por la presencia de gases inertes. Esto se debe a que  $K_p$  depende de  $\Delta G^*(T)$ , el cual depende solamente de la temperatura, y el  $\Delta G^*(T)$  de los gases inertes es cero (véase Ec. 16-14). Por lo tanto, a una temperatura especificada, las cuatro reacciones siguientes tienen el mismo valor de  $K_p$ :



2. *La  $K_p$  de la reacción inversa es  $1/K_p$ .* Esto se puede observar fácilmente en la ecuación 16-13. Para reacciones inversas, los productos y los reactivos intercambian lugares y, por lo tanto, los factores del numerador se cambian al denominador y viceversa. Como consecuencia, la constante de equilibrio de la reacción inversa se convierte en  $1/K_p$ . Por ejemplo, de la tabla A-28,

$$K_p = 0.1147 \times 10^{11} \quad \text{para} \quad \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad \text{a 1 000 K}$$

$$K_p = 8.718 \times 10^{-11} \quad \text{para} \quad \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \quad \text{a 1 000 K}$$

3. *A medida que es más grande el valor de  $K_p$ , la reacción es más completa.* Esto también es aparente a partir de la figura 16-9 y de la ecuación 16-13. Si la composición de equilibrio consta en gran medida de gases producto, las presiones parciales de los productos ( $P_C$  y  $P_D$ ) son significativamente más grandes que las presiones parciales de los reactivos ( $P_A$  y  $P_B$ ), lo cual resulta en un valor más grande de  $K_p$ . En el caso límite de una reacción completa (sin reactivos de desecho en la mezcla en equilibrio),  $K_p$  se aproxima a infinito. Por el contrario, valores muy pequeños de  $K_p$  indican que una reacción no se lleva a cabo en grado significativo. Por lo tanto, las reacciones con valores muy pequeños de  $K_p$  a una temperatura especificada pueden despreciarse.

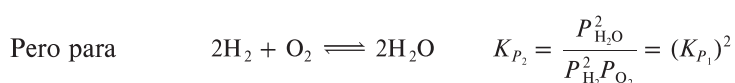
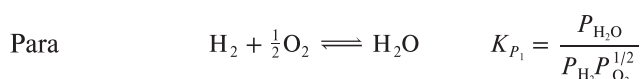
En general, una reacción con  $K_p > 1\,000$  (o  $\ln K_p > 7$ ) se supone que se lleva a cabo hasta completarse, y una reacción con  $K_p < 0.001$  (o  $\ln K_p < -7$ ) se supone que no se presenta. Por ejemplo,  $\ln K_p = -6.8$  para la reacción  $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}$  a 5 000 K. Por lo tanto, la disociación de  $\text{N}_2$  en nitrógeno monoatómico (N) puede ignorarse a temperaturas inferiores a 5 000 K.

H <sub>2</sub> → 2H		
P = 1 atm		
T, K	K <sub>p</sub>	% mol H
1 000	5.17 × 10 <sup>-18</sup>	0.00
2 000	2.65 × 10 <sup>-6</sup>	0.16
3 000	0.025	14.63
4 000	2.545	76.80
5 000	41.47	97.70
6 000	267.7	99.63

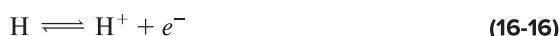
FIGURA 16-9

A medida que  $K_p$  es más grande, la reacción será más completa.

4. *La presión de la mezcla afecta la composición de equilibrio* (aunque no afecta a la constante de equilibrio  $K_p$ ). Lo anterior puede observarse en la ecuación 16-15, la cual involucra el término  $P^{\Delta v}$ , donde  $\Delta v = \sum v_P - v_R$  (la diferencia entre el número de moles de los productos y el número de moles de los reactivos en la reacción estequiométrica). A una temperatura especificada, el valor  $K_p$  de la reacción y, por ende, el lado derecho de la ecuación 16-15, permanece constante. Por lo tanto, el número de moles de los reactivos y de los productos debe cambiar para contrarrestar cualquier cambio en el factor de la presión. La dirección de cambio depende del signo de  $\Delta v$ . Un aumento en la presión a una temperatura especificada, incrementa el número de moles de los reactivos y disminuye el número de moles de los productos si  $\Delta v$  es positivo, tiene el efecto opuesto si  $\Delta v$  es negativo, y no tiene ningún efecto si  $\Delta v$  es igual a cero.
5. *La presencia de gases inertes afecta el equilibrio de la composición* (aunque no afecta a la constante de equilibrio  $K_p$ ). Lo anterior puede observarse en la ecuación 16-15, la cual incluye el factor  $(1/N_{\text{total}})^{\Delta v}$ , donde  $N_{\text{total}}$  es el número total de moles de la mezcla de gases ideales en el punto de equilibrio, *incluyendo* gases inertes. El signo de  $\Delta v$  determina cómo la presencia de gases inertes influye en el equilibrio de la composición (Fig. 16-10). Un incremento en el número de moles de gases inertes a una temperatura y presión especificadas disminuye el número de moles de los reactivos e incrementa el número de moles de los productos si  $\Delta v$  es positivo, tiene el efecto opuesto si  $\Delta v$  es negativo, y no tiene ningún efecto si  $\Delta v$  es cero.
6. *Cuando se duplican los coeficientes estequiométricos, el valor de  $K_p$  se eleva al cuadrado*. Por lo tanto, cuando se utilizan los valores de  $K_p$  de una tabla, los coeficientes estequiométricos (las  $v$ ) utilizados en una reacción deben ser exactamente los mismos que aparecen en la tabla de la que se seleccionaron los valores de  $K_p$ . Multiplicar todos los coeficientes de una ecuación estequiométrica no afecta el balance de masa; sin embargo, afecta los cálculos de la constante de equilibrio porque los coeficientes estequiométricos aparecen como exponentes de presiones parciales en la ecuación 16-13. Por ejemplo,



7. *Los electrones libres en la composición de equilibrio pueden tratarse como un gas ideal*. A temperaturas elevadas (por arriba de los 2 500 K, en general), las moléculas de gas comienzan a disociarse en átomos dispersos (como  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$ ), y a temperaturas aún más elevadas, los átomos empiezan a perder electrones y a ionizarse, por ejemplo,



Los efectos de la disociación e ionización son más significativos a bajas presiones. La ionización se presenta en un grado significativo solamente a temperaturas muy elevadas y la mezcla de electrones, iones y átomos en estado neutro puede tratarse como un gas ideal. Por lo tanto, el equilibrio de la composición de mezclas de gases ionizados puede determinarse a partir de la ecuación 16-15 (Fig. 16-11). Sin embargo, este tratamiento puede no ser el adecuado en presencia de campos eléctricos de gran mag-

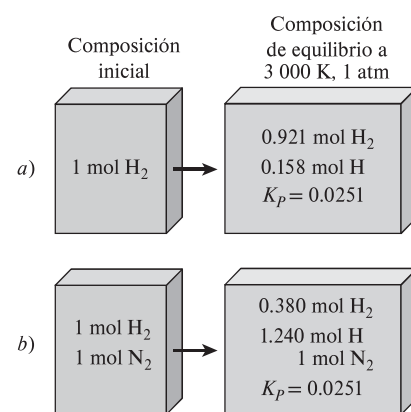


FIGURA 16-10

La presencia de gases inertes no afecta a la constante de equilibrio; sin embargo, afecta la composición de equilibrio.

<input type="radio"/>	
<input type="radio"/>	$\text{H} \rightarrow \text{H}^+ + e^-$
	$K_p = \frac{N_{\text{H}^+}^{v_{\text{H}^+}} N_{e^-}^{v_{e^-}}}{N_{\text{H}}^{v_{\text{H}}}} \left( \frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\Delta v}$
	donde
<input type="radio"/>	$N_{\text{total}} = N_{\text{H}} + N_{\text{H}^+} + N_{e^-}$
	$\Delta v = v_{\text{H}^+} + v_{e^-} - v_{\text{H}}$
	$= 1 + 1 - 1$
	$= 1$
<input type="radio"/>	
<input type="radio"/>	

FIGURA 16-11

Relación de constante de equilibrio para la reacción ionizante del hidrógeno.

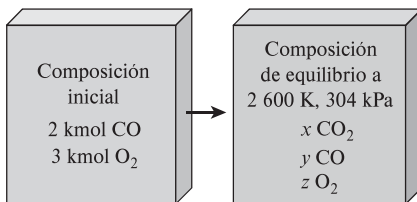


FIGURA 16-12

Esquema para el ejemplo 16-3.

nitud, dado que los electrones podrían estar a una temperatura diferente que los iones en este caso.

8. Los cálculos sobre equilibrio proporcionan información acerca de la composición de equilibrio de una reacción, no respecto a la velocidad de la misma. Algunas veces puede tomar años alcanzar la composición de equilibrio indicada. Por ejemplo, la constante de equilibrio de la reacción  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  a 298 K es de aproximadamente  $10^{40}$ , lo que sugiere que una mezcla estequiométrica de  $\text{H}_2$  y  $\text{O}_2$  a temperatura ambiente debe reaccionar para formar  $\text{H}_2\text{O}$  y la reacción deberá completarse. Sin embargo, la velocidad de esta reacción es tan lenta que prácticamente no se completa. Sin embargo, cuando se utiliza el catalizador apropiado, la reacción se completa con rapidez logrando el equilibrio predicho.

### EJEMPLO 16-3 Composición de equilibrio a una temperatura específica

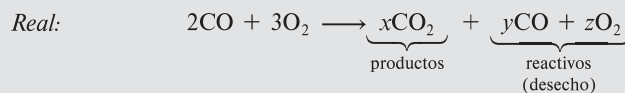
Una mezcla de 2 kmol de CO y 3 kmol de  $\text{O}_2$  se calienta a 2 600 K, bajo una presión de 304 kPa. Determine la composición de equilibrio, suponiendo que la mezcla consiste en  $\text{CO}_2$ , CO y  $\text{O}_2$  (Fig. 16-12).

**SOLUCIÓN** Una mezcla de gases reactivos se calienta a una temperatura elevada. Se determinará la composición de equilibrio a esa temperatura.

**Suposiciones** 1 La composición de equilibrio consiste en  $\text{CO}_2$ , CO y  $\text{O}_2$ . 2 Los componentes de la mezcla son gases ideales.

**Análisis** Las reacciones estequiométricas y reales en este caso son las siguientes:

*Estequiométrica:*



*Balance C:*

$$2 = x + y \quad \text{o} \quad y = 2 - x$$

*Balance O:*

$$8 = 2x + y + 2z \quad \text{o} \quad z = 3 - \frac{x}{2}$$

*Número total de moles:*

$$N_{\text{total}} = x + y + z = 5 - \frac{x}{2}$$

*Presión:*

$$P = 304 \text{ kPa} = 3.0 \text{ atm}$$

La reacción más parecida que se indica en la tabla A-28 es  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ , para la que  $\ln K_p = -2.801$  a 2 600 K. La reacción que se tiene es la inversa de ésta y, por lo tanto,  $\ln K_p = +2.801$ , o  $K_p = 16.461$  en este caso.

Suponiendo un comportamiento de gas ideal para todos los componentes, a la constante de equilibrio (Ec. 16-15) se convierte en

$$K_p = \frac{N_{\text{CO}_2}^{\nu_{\text{CO}_2}}}{N_{\text{CO}}^{\nu_{\text{CO}}} N_{\text{O}_2}^{\nu_{\text{O}_2}}} \left( \frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\nu_{\text{CO}_2} - \nu_{\text{CO}} - \nu_{\text{O}_2}}$$

Al sustituir, se obtiene

$$16.461 = \frac{x}{(2-x)(3-x/2)^{1/2}} \left( \frac{3}{5-x/2} \right)^{-1/2}$$

Al despejar  $x$  se obtiene

$$x = 1.906$$

Entonces

$$y = 2 - x = 0.094$$

$$z = 3 - \frac{x}{2} = 2.047$$

En consecuencia, la composición de equilibrio de la mezcla a 2 600 K y 304 kPa es



**Comentario** Al resolver este problema, no se tomó en cuenta la disociación de  $\text{O}_2$  en  $\text{O}$  de acuerdo con la reacción  $\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$ , la cual es una posibilidad real a elevadas temperaturas. Lo anterior se debe a que  $\ln K_p = -7.521$  a 2 600 K para esta reacción, lo cual indica que la cantidad de  $\text{O}_2$  que se disocia en  $\text{O}$  es despreciable. (Además, no se ha aprendido todavía el tratamiento que se les da a las reacciones simultáneas. Esto se llevará a cabo en la siguiente sección.)

#### EJEMPLO 16-4 Efecto de los gases inertes sobre la composición de equilibrio

Una mezcla de 3 kmol de  $\text{CO}$ , 2.5 kmol de  $\text{O}_2$  y 8 kmol de  $\text{N}_2$  se calienta a 2 600 K bajo una presión de 5 atm. Determine la composición de equilibrio de la mezcla (Fig. 16-13).

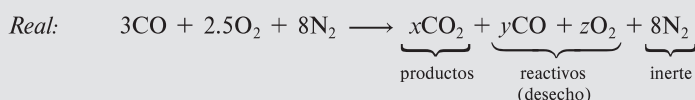
**SOLUCIÓN** Una mezcla de gases se calienta a una temperatura elevada. Se determinará la composición de equilibrio a la temperatura especificada.

**Suposiciones** 1 La composición de equilibrio consiste en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ . 2 Los componentes de la mezcla son gases ideales.

**Análisis** Este problema es parecido al del ejemplo 16-3, excepto que involucra al gas inerte  $\text{N}_2$ . A 2 600 K, algunas reacciones posibles son  $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$  ( $\ln K_p = -7.521$ ),  $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}$  ( $\ln K_p = -28.304$ ),  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NO}$  ( $\ln K_p = -2.671$ ) y  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  ( $\ln K_p = 2.801$  o  $K_p = 16.461$ ). Con base en estos valores de  $K_p$ , se concluye que el  $\text{O}_2$  y el  $\text{N}_2$  no se disociarán en un grado significativo, sino que sólo una pequeña cantidad se combinará para formar algunos óxidos de nitrógeno. (No se tomaron en cuenta los óxidos de nitrógeno en este ejemplo; sin embargo, deberán considerarse en un análisis más exhaustivo.) Asimismo, se concluye que la mayor parte del  $\text{CO}$  se combinará con el  $\text{O}_2$  para formar  $\text{CO}_2$ . Observe que a pesar de los cambios en la presión, el número de moles de  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$  y la presencia de un gas inerte, el valor de  $K_p$  de la reacción es el mismo que el que se utilizó en el ejemplo 16-3.

Las reacciones estequiométricas y reales en este caso son:

*Estequiométrica:*



*Balance C:*

$$3 = x + y \quad \text{o} \quad y = 3 - x$$

*Balance O:*

$$8 = 2x + y + 2z \quad \text{o} \quad z = 2.5 - \frac{x}{2}$$

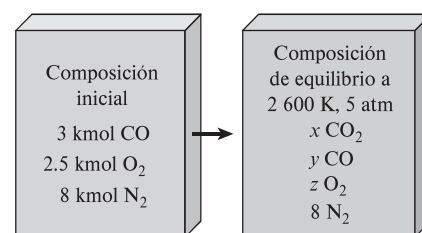


FIGURA 16-13

Esquema para el ejemplo 16-4.

Número total de moles:

$$N_{\text{total}} = x + y + z + 8 = 13.5 - \frac{x}{2}$$

Suponiendo un comportamiento de gas ideal para todos los componentes, la relación de la constante de equilibrio (Ec. 16-15) se convierte en

$$K_p = \frac{N_{\text{CO}_2}^{v_{\text{CO}_2}}}{N_{\text{CO}}^{v_{\text{CO}}} N_{\text{O}_2}^{v_{\text{O}_2}}} \left( \frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{v_{\text{CO}_2} - v_{\text{CO}} - v_{\text{O}_2}}$$

Al sustituir, se obtiene

$$16.461 = \frac{x}{(3-x)(2.5-x/2)^{1/2}} \left( \frac{5}{13.5-x/2} \right)^{-1/2}$$

Al despejar  $x$  se obtiene

$$x = 2.754$$

Entonces,

$$y = 3 - x = 0.246$$

$$z = 2.5 - \frac{x}{2} = 1.123$$

Por lo tanto, el equilibrio de la composición de la mezcla a 2 600 K y 5 atm es



**Comentario** Note que los gases inertes no afectan el valor de  $K_p$  o la relación  $K_p$  de la reacción, aunque sí afectan la composición de equilibrio.

## 16-4 ■ EQUILIBRIO QUÍMICO PARA REACCIONES SIMULTÁNEAS

Las mezclas reactivas que se han considerado hasta el momento involucran una reacción solamente, y una relación de  $K_p$  para dicha reacción era suficiente para determinar la composición de equilibrio de la mezcla. No obstante, la mayor parte de las reacciones químicas, en la práctica, involucran dos o más reacciones que se llevan a cabo simultáneamente, lo cual hace más difícil su tratamiento. En dichos casos, se vuelve necesario aplicar el criterio de equilibrio a todas las reacciones posibles que puedan ocurrir en la cámara de reacción. Cuando una especie química aparece en más de una reacción, la aplicación del criterio de equilibrio junto con el balance de masa para cada especie química, resulta en un sistema de ecuaciones simultáneas a partir del cual se puede determinar la composición de equilibrio.

Se demostró con anterioridad que un sistema reactivo a una temperatura y presión especificadas alcanza el equilibrio térmico cuando su función de Gibbs tenga un valor mínimo, esto es,  $(dG)_{T,P} = 0$ . Esto es válido sin tomar en cuenta el número de reacciones que puedan estar ocurriendo. Cuando están involucradas dos o más reacciones, esta condición se satisface solamente cuando  $(dG)_{T,P} = 0$  para cada reacción. Suponiendo un comportamiento de gas ideal, el  $K_p$  de cada reacción puede determinarse a partir de la ecuación 16-15, en la que  $N_{\text{total}}$  es el número total de moles presentes en la mezcla en equilibrio.

La determinación de la composición de equilibrio de una mezcla reactiva demanda que se tengan tantas ecuaciones como incógnitas, donde las incógnitas son el número de moles de cada especie química presente en el equilibrio de la mezcla. El balance de masa de cada elemento involucrado genera una ecuación.

El resto de las ecuaciones deberán provenir de las relaciones de  $K_p$  escritas para cada reacción. Por lo tanto, se concluye que *el número de relaciones  $K_p$  necesarias para determinar el equilibrio de la composición de una mezcla reactiva es igual al número de especies químicas, menos el número de elementos en equilibrio presentes*. Para una mezcla en equilibrio que consista de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{O}$ , por ejemplo, son necesarias dos relaciones de  $K_p$  para determinar la composición de equilibrio puesto que ésta involucra cuatro especies químicas y dos elementos (Fig. 16-14).

La determinación de la composición de equilibrio de una mezcla reactiva en presencia de dos reacciones simultáneas se presenta con el ejemplo que sigue.

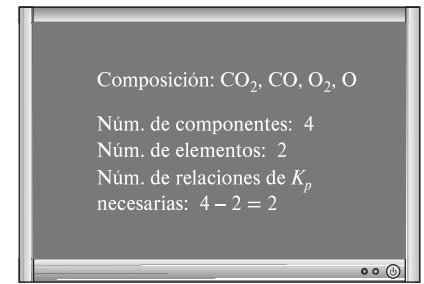


FIGURA 16-14

El número de relaciones de  $K_p$  necesarias para determinar la composición de equilibrio de una mezcla reactiva es la diferencia entre el número de componentes (especies) y el número de elementos.

**EJEMPLO 16-5 Composición de equilibrio para reacciones simultáneas**

Una mezcla de 1 kmol de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2 kmol de  $\text{O}_2$  se calienta a 4 000 K bajo una presión de 1 atm. Determine la composición de equilibrio de esta mezcla, suponiendo que solamente se encuentran presentes  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$  (Fig. 16-15).

**SOLUCIÓN** Una mezcla de gases se calienta a una temperatura y presión especificadas. Se determinará la composición de equilibrio.

**Suposiciones** 1 La composición de equilibrio consiste en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{H}_2$ . 2 Los componentes de la mezcla son gases ideales.

**Análisis** La reacción química durante este proceso puede expresarse como



Los balances de masa del hidrógeno y el oxígeno son

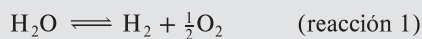
Balance H:

$$2 = 2x + 2y + w \quad (1)$$

Balance O:

$$5 = x + 2z + w \quad (2)$$

Los balances de masa proporcionan solamente dos ecuaciones con cuatro incógnitas y, por lo tanto, es necesario tener dos ecuaciones más (que se obtendrán a partir de las relaciones de  $K_p$ ) para determinar la composición de equilibrio de la mezcla. Aparentemente, parte del  $\text{H}_2\text{O}$  en los productos se disocia en  $\text{H}_2$  y  $\text{OH}$  durante este proceso, de acuerdo con las reacciones estequiométricas



Las constantes de equilibrio para estas dos reacciones a 4 000 K se determinan con la ayuda de la tabla A-28, y son

$$\ln K_{p_1} = -0.542 \longrightarrow K_{p_1} = 0.5816$$

$$\ln K_{p_2} = -0.044 \longrightarrow K_{p_2} = 0.9570$$

Las relaciones  $K_p$  para estas dos reacciones simultáneas son

$$K_{p_1} = \frac{N_{\text{H}_2}^{v_{\text{H}_2}} N_{\text{O}_2}^{v_{\text{O}_2}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{v_{\text{H}_2\text{O}}}} \left( \frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{v_{\text{H}_2} + v_{\text{O}_2} - v_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$K_{p_2} = \frac{N_{\text{H}_2}^{v_{\text{H}_2}} N_{\text{OH}}^{v_{\text{OH}}}}{N_{\text{H}_2\text{O}}^{v_{\text{H}_2\text{O}}}} \left( \frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{v_{\text{H}_2} + v_{\text{OH}} - v_{\text{H}_2\text{O}}}$$

donde

$$N_{\text{total}} = N_{\text{H}_2\text{O}} + N_{\text{H}_2} + N_{\text{O}_2} + N_{\text{OH}} = x + y + z + w$$

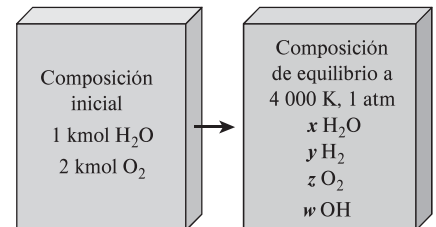


FIGURA 16-15

Esquema para el ejemplo 16-5.

Al sustituir valores se obtiene

$$0.5816 = \frac{(y)(z)^{1/2}}{x} \left( \frac{1}{x+y+z+w} \right)^{1/2} \quad (3)$$

$$0.9570 = \frac{(w)(y)^{1/2}}{x} \left( \frac{1}{x+y+z+w} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Resolviendo las ecuaciones (1), (2), (3) y (4) simultáneamente para las incógnitas  $x$ ,  $y$ ,  $z$  y  $w$  se obtiene

$$x = 0.271 \quad y = 0.213$$

$$z = 1.849 \quad w = 1.032$$

Por ende, la composición de equilibrio de 1 kmol de  $\text{H}_2\text{O}$  y 2 kmol de  $\text{O}_2$  a 1 atm y 4 000 K es



**Comentario** Se pudo haber resuelto este problema utilizando la relación de  $K_p$  en la reacción estequiométrica  $\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{O}$  como una de las dos ecuaciones.

Encontrar la solución de un sistema de ecuaciones simultáneas no lineales es un proceso extremadamente tedioso, a la vez que consume demasiado tiempo si se hace de forma manual. Por lo tanto, a menudo es necesario resolver este tipo de problemas utilizando algún software para la solución de ecuaciones.

## 16-5 ■ VARIACIÓN DE $K_p$ CON LA TEMPERATURA

En la sección 16-2 se demostró que la constante de equilibrio  $K_p$  de un gas ideal depende de la temperatura y está relacionada con el cambio de la función de Gibbs en estado estándar  $\Delta G^*(T)$  a través de la relación (Ec. 16-14)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta G^*(T)}{R_u T}$$

En esta sección se desarrolla una relación para la variación de  $K_p$  con la temperatura, en términos de otras propiedades.

Sustituyendo  $\Delta G^*(T) = \Delta H^*(T) - T \Delta S^*(T)$  en la relación anterior y derivando con respecto a la temperatura, se obtiene

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^*(T)}{R_u T^2} - \frac{d[\Delta H^*(T)]}{R_u T dT} + \frac{d[\Delta S^*(T)]}{R_u dT}$$

Bajo una presión constante, la segunda relación,  $T ds = dh - v dP$ , se reduce a  $T ds = dh$ . También,  $T d(\Delta S^*) = d(\Delta H^*)$  puesto que  $\Delta S^*$  y  $\Delta H^*$  consisten en los términos de entropía y entalpía de los reactivos y de los productos. Por consiguiente, los dos últimos términos de la relación anterior se cancelan, y la ecuación se reduce a

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\Delta H^*(T)}{R_u T^2} = \frac{\bar{h}_R(T)}{R_u T^2} \quad (16-17)$$

donde  $\bar{h}_R(T)$  es la entalpía de la reacción a la temperatura  $T$ . Observe que se ha eliminado el superíndice \* (el cual indica una presión constante de 1 atm) de  $\Delta H(T)$ , puesto que la entalpía de un gas ideal depende solamente de la temperatura y es independiente de la presión. La ecuación 16-17 es una expresión de la variación de  $K_p$  con la temperatura en términos de  $\bar{h}_R(T)$ , y se le conoce

como la **ecuación de Van't Hoff**. Para integrarla, es necesario conocer la forma como  $\bar{h}_R$  varía con  $T$ . Para pequeños intervalos de temperatura,  $\bar{h}_R$  puede considerarse como una constante y la ecuación 16-17 puede integrarse para obtener así

$$\ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} \cong \frac{\bar{h}_R}{R_u} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (16-18)$$

Esta ecuación tiene dos implicaciones importantes. Primero, proporciona una manera de calcular el  $\bar{h}_R$  de una reacción a partir del conocimiento de  $K_p$ , la cual es más fácil de determinar. Segundo, demuestra que las reacciones exotérmicas ( $\bar{h}_R < 0$ ) tales como los procesos de combustión son menos completos a elevadas temperaturas puesto que el valor de  $K_p$  disminuye con la temperatura en dichas reacciones (Fig. 16-16).

Reacción: C + O <sub>2</sub> → CO <sub>2</sub>	
T, K	K <sub>p</sub>
1 000	4.78 × 10 <sup>20</sup>
2 000	2.25 × 10 <sup>10</sup>
3 000	7.80 × 10 <sup>6</sup>
4 000	1.41 × 10 <sup>5</sup>

FIGURA 16-16

Las reacciones exotérmicas son menos completas a temperaturas altas.

**EJEMPLO 16-6 La entalpía de reacción en un proceso de combustión**

Calcule la entalpía de reacción  $\bar{h}_R$  de un proceso de combustión de hidrógeno  $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  a 2 000 K, utilizando a) datos de entalpía y b) datos de  $K_p$ .

**SOLUCIÓN** Se va a determinar el valor de  $\bar{h}_R$  a una temperatura especificada utilizando la entalpía y datos de  $K_p$ .

**Suposición** Tanto los reactivos como los productos son gases ideales.

**Análisis** a) El valor de  $\bar{h}_R$  del proceso de combustión de  $\text{H}_2$  a 2 000 K es la cantidad de energía liberada a medida que se quema 1 kmol de  $\text{H}_2$  en una cámara de combustión de flujo estacionario a una temperatura de 2 000 K. Puede determinarse a partir de la ecuación 15-6,

$$\begin{aligned} \bar{h}_R &= \sum N_p(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_p - \sum N_r(\bar{h}_f^\circ + \bar{h} - \bar{h}^\circ)_r \\ &= N_{\text{H}_2\text{O}}(\bar{h}_f^\circ + \bar{h}_{2\,000\text{ K}} - \bar{h}_{298\text{ K}})_{\text{H}_2\text{O}} - N_{\text{H}_2}(\bar{h}_f^\circ + \bar{h}_{2\,000\text{ K}} - \bar{h}_{298\text{ K}})_{\text{H}_2} \\ &\quad - N_{\text{O}_2}(\bar{h}_f^\circ + \bar{h}_{2\,000\text{ K}} - \bar{h}_{298\text{ K}})_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

Al sustituir se obtiene

$$\begin{aligned} \bar{h}_R &= (1 \text{ kmol H}_2\text{O})[(0 - 241\,820 + 82\,593 - 9\,904) \text{ kJ/kmol H}_2\text{O}] \\ &\quad - (1 \text{ kmol H}_2)[(0 + 61\,400 - 8\,468) \text{ kJ/kmol H}_2] \\ &\quad - (0.5 \text{ kmol O}_2)[(0 + 67\,881 - 8\,682) \text{ kJ/kmol O}_2] \\ &= - 251\,663 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

b) El valor de  $\bar{h}_R$  a 2 000 K puede calcularse utilizando los valores de  $K_p$  a 1 800 y 2 200 K (las dos temperaturas más cercanas a 2 000 K para las que hay datos disponibles de  $K_p$ ) de la tabla A-28. Éstos son  $K_{P_1} = 18\,509$  a  $T_1 = 1\,800$  K y  $K_{P_2} = 869.6$  a  $T_2 = 2\,200$  K. Al sustituir estos valores en la ecuación 16-18, se determina que el valor de  $\bar{h}_R$  es

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_{P_2}}{K_{P_1}} &\cong \frac{\bar{h}_R}{R_u} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \ln \frac{869.6}{18\,509} &\cong \frac{\bar{h}_R}{8.314 \text{ kJ/kmol} \cdot \text{K}} \left( \frac{1}{1\,800 \text{ K}} - \frac{1}{2\,200 \text{ K}} \right) \\ \bar{h}_R &\cong - 251\,698 \text{ kJ/kmol} \end{aligned}$$

**Comentario** A pesar de la gran diferencia de temperatura entre  $T_1$  y  $T_2$  (400 K), los dos resultados son casi idénticos. Si se hubiera utilizado un intervalo de temperatura más pequeño, la similitud entre ambos resultados hubiera sido mayor.



FIGURA 16-17

La ropa húmeda colgada en un área abierta se seca finalmente como resultado de la transferencia de masa de una fase líquida a una fase de vapor.

© C Squared Studios/Getty Images RF

## 16-6 ■ EQUILIBRIO DE FASE

Se demostró al comienzo de este capítulo que el estado de equilibrio de un sistema bajo una presión y temperatura especificadas es el estado de la función mínima de Gibbs, y que el criterio de equilibrio para un sistema reactivo o no reactivo se expresaba como (Ec. 16-4)

$$(dG)_{T,P} = 0$$

En las secciones anteriores se aplicó el criterio de equilibrio a sistemas reactivos. En esta sección, dicho criterio se aplica a los sistemas multifase no reactivos.

Se sabe, a partir de la experiencia, que una playera húmeda colgada al aire libre se seca finalmente y que una pequeña cantidad de agua que se deja sobre un vidrio se evapora, igual que una loción que está dentro de un contenedor abierto desaparece (Fig. 16-17). Estos ejemplos sugieren que existe una fuerza impulsora entre las dos fases de una sustancia que obliga que la masa se transforme de una fase a otra. La magnitud de esta fuerza depende, entre otras cosas, de las concentraciones relativas de  $H_2O$  en ambas fases. Una playera húmeda se seca mucho más rápido cuando está en el aire seco que cuando se encuentra en aire húmedo. De hecho, no se alcanza a secar si la humedad relativa del ambiente es de 100 por ciento. En este caso, no se presenta ninguna transformación de una fase líquida a una fase de vapor y se dice que ambas fases están en **equilibrio de fase**. Sin embargo, las condiciones del equilibrio de fase cambian si la temperatura o la presión cambia. Por lo tanto, se estudiará el equilibrio de fase bajo una presión y temperatura especificadas.

### Equilibrio de fase para un sistema de un solo componente

El criterio de equilibrio de dos fases de una sustancia pura como el agua se desarrolla fácilmente considerando una mezcla de líquido y vapor saturados en equilibrio, bajo una presión y temperatura especificadas, según se muestra en la figura 16-18. La función total de Gibbs de esta mezcla es

$$G = m_f g_f + m_g g_g$$

donde  $g_f$  y  $g_g$  son las funciones de Gibbs de las fases líquida y de vapor por unidad de masa, respectivamente. Ahora imagínese un disturbio durante el cual se evapora una cantidad diferencial de líquido  $dm_f$  que se evapora a temperatura y presión constantes. El cambio en la función total de Gibbs durante este disturbio es

$$(dG)_{T,P} = g_f dm_f + g_g dm_g$$

puesto que  $g_f$  y  $g_g$  permanecen constantes bajo una presión y temperatura constantes. En el punto de equilibrio,  $(dG)_{T,P} = 0$ . Asimismo, a partir del principio de conservación de la masa,  $dm_g = -dm_f$ . Al sustituir, se obtiene

$$(dG)_{T,P} = (g_f - g_g) dm_f$$

la cual debe ser igual a cero en el punto de equilibrio. Se obtiene

$$g_f = g_g \quad (16-19)$$

Por lo tanto, *las dos fases de una sustancia pura se encuentran en equilibrio cuando cada fase tenga el mismo valor de la función específica de Gibbs*. Asimismo, en el punto triple (el estado en el que las tres fases coexisten en equilibrio), las funciones específicas de Gibbs de las tres fases son iguales entre sí.

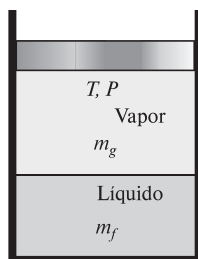


FIGURA 16-18

Una mezcla de líquido-vapor en equilibrio a temperatura y presión constantes.

¿Qué pasa si  $g_f > g_g$ ? Obviamente las dos fases no están en equilibrio en ese momento. La segunda ley requiere que  $(dG)_{T,P} = (g_f - g_g) dm_f \leq 0$ . Por lo tanto, el valor de  $dm_f$  deberá ser negativo, lo que significa que parte del líquido se vaporizará hasta que  $g_f = g_g$ . Por lo tanto, la diferencia de la función de Gibbs es la fuerza que genera el cambio de fase, del mismo modo que la diferencia de temperatura es la fuerza que genera la transferencia de calor.

**EJEMPLO 16-7 Equilibrio de fase para una mezcla saturada**

Calcule el valor de la función de Gibbs para un refrigerante R-134a saturado a  $-30\text{ }^\circ\text{F}$  como líquido saturado, vapor saturado, y mezcla de líquido y vapor con una calidad de 30 por ciento. Demuestre que existe equilibrio de fase.

**Solución** Se deben calcular los valores de la función de Gibbs para refrigerante R-134a saturado a  $-30\text{ }^\circ\text{F}$  como líquido saturado, vapor saturado y mezcla de líquido y vapor.

**Propiedades** Las propiedades del agua saturada a  $-30\text{ }^\circ\text{F}$  son  $h_f = 3.008\text{ Btu/lbm}$ ,  $h_{fg} = 95.608\text{ Btu/lbm}$ ,  $h_g = 98.62\text{ Btu/lbm}$ ,  $s_f = 0.00707\text{ Btu/lbm}\cdot\text{R}$ ,  $s_{fg} = 0.22250\text{ Btu/lbm}\cdot\text{R}$ , y  $s_g = 0.22957\text{ Btu/lbm}\cdot\text{R}$  (Tabla A-11E).

**Análisis** La función de Gibbs para la fase líquida es

$$g_f = h_f - Ts_f = 3.008\text{ Btu/lbm} - (430\text{ R})(0.00707\text{ Btu/lbm}\cdot\text{R}) = -0.032\text{ Btu/lbm}$$

Para la fase de vapor,

$$g_g = h_g - Ts_g = 98.62\text{ Btu/lbm} - (430\text{ R})(0.22957\text{ Btu/lbm}\cdot\text{R}) = -0.095\text{ Btu/lbm}$$

Para la mezcla saturada con una calidad de 30 por ciento

$$\begin{aligned} h &= h_f + xh_g = 3.008\text{ Btu/lbm} + (0.30)(95.608\text{ Btu/lbm}) = 31.69\text{ Btu/lbm} \\ s &= s_f + xs_g = 0.00707\text{ Btu/lbm}\cdot\text{R} + (0.30)(0.22250\text{ Btu/lbm}\cdot\text{R}) \\ &= 0.07382\text{ Btu/lbm}\cdot\text{R} \\ g &= h - Ts = 31.69\text{ Btu/lbm} - (430\text{ R})(0.07382\text{ Btu/lbm}\cdot\text{R}) = -0.0535\text{ Btu/lbm} \end{aligned}$$

**Comentario** Los tres resultados casi coinciden. Si se hubieran utilizado datos de las propiedades más precisos los resultados hubieran sido idénticos. Por consiguiente, el criterio del equilibrio de fase se satisface.

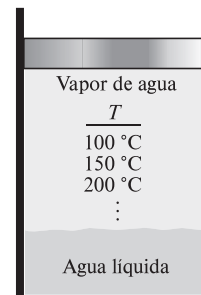
**La regla de fases**

Note que un sistema de dos fases con un solo componente puede estar en equilibrio a diferentes temperaturas (o presiones). Sin embargo, una vez que se fija la temperatura, el sistema permanece inmóvil en un estado de equilibrio y todas las propiedades intensivas de cada fase (a excepción de sus cantidades relativas) poseen un valor fijo. Por lo tanto, un sistema de dos fases y un solo componente tiene una propiedad independiente, la cual puede ser ya sea la temperatura o la presión.

En general, el número de variables independientes asociadas con un sistema multifase y multicomponente está dado por la **regla de las fases de Gibbs**, que se expresa como

$$IV = C - PH + 2 \tag{16-20}$$

donde  $IV$  = el número de variables independientes (*independent variables*),  $C$  = el número de componentes (*components*) y  $PH$  = el número de fases (*phases*) presentes en equilibrio. Por ejemplo, para el de un solo componente ( $C = 1$ ) y dos fases ( $PH = 2$ ) que se estudió anteriormente, es necesario especificar una propiedad intensiva independiente ( $IV = 1$ , Fig. 16-19). Sin embargo, en el punto triple,  $PH = 3$  y, por lo tanto,  $IV = 0$ . Es decir, ninguna de las propiedades



**FIGURA 16-19**

De acuerdo con la regla de fases de Gibbs, un sistema de dos fases y un solo componente puede tener sólo una variable independiente.

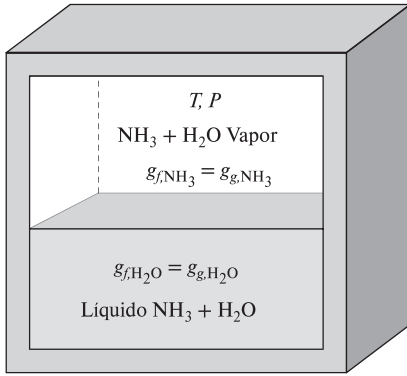


FIGURA 16-20

Un sistema multicomponeente de múltiples fases está en equilibrio de fases cuando la función específica de Gibbs de cada componente es la misma para todas las fases.

de una sustancia pura puede variar en el punto triple. Asimismo, con base en esta regla, una sustancia pura que exista en una sola fase ( $PH = 1$ ) tendrá dos variables independientes. En otras palabras, es necesario especificar dos propiedades intensivas independientes para establecer el estado de equilibrio de una sustancia pura en una sola fase.

### Equilibrio de fases para un sistema multicomponeente

Muchos sistemas multifase, en la práctica, involucran a dos o más componentes. Un sistema multifase y multicomponeente bajo una presión y temperatura especificadas, se encuentra en equilibrio de fases cuando no existe una fuerza impulsora entre las diferentes fases de cada componente. Por consiguiente, para lograr el equilibrio de fases, la función específica de Gibbs de cada componente debe ser igual para todas las fases (Fig. 16-20). Esto es,

$$g_{f,1} = g_{g,1} = g_{s,1} \quad \text{para componente 1}$$

$$g_{f,2} = g_{g,2} = g_{s,2} \quad \text{para componente 2}$$

$$\dots\dots\dots$$

$$g_{f,N} = g_{g,N} = g_{s,N} \quad \text{para componente } N$$

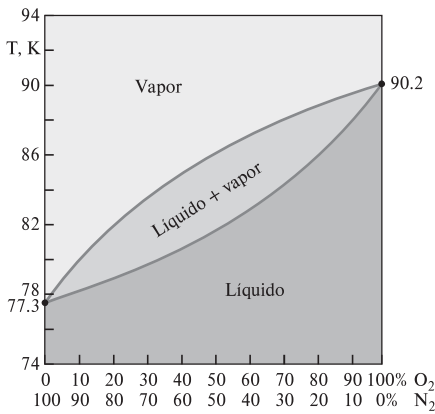


FIGURA 16-21

Diagrama del equilibrio de la mezcla de dos fases, líquido y vapor, de dos componentes, oxígeno y nitrógeno, a 0.1 MPa.

También se pueden deducir estas relaciones utilizando rigor matemático en vez de argumentos físicos.

Algunos componentes pueden existir en más de una fase sólida bajo una presión y temperatura especificadas. En este caso, la función específica de Gibbs de cada fase sólida de un componente debe ser la misma para lograr el equilibrio de fase.

En esta sección se estudia el equilibrio de fases de sistemas de dos componentes que involucran dos fases (líquido y vapor) en equilibrio. Para dichos sistemas,  $C = 2$ ,  $PH = 2$  y, por ende,  $IV = 2$ . Esto es, un sistema de dos componentes y dos fases tiene dos variables independientes y dicho sistema no estará en equilibrio a no ser que se fijen al menos dos propiedades intensivas independientes.

En general, las dos fases de un sistema de dos componentes no tienen la misma composición en cada fase. Esto es, la fracción molar de un componente difiere cuando éste se encuentra en fases diferentes. Lo anterior se ilustra en la figura 16-21 para la mezcla de dos fases de oxígeno y nitrógeno bajo una presión de 0.1 MPa. En este diagrama, la línea de vapor representa la composición en equilibrio de la fase de vapor a diferentes temperaturas, y la línea de líquido representa lo mismo para la fase líquida. Por ejemplo, a 84 K, las fracciones molares son 30 por ciento de nitrógeno y 70 por ciento de oxígeno en la fase líquida, y 66 por ciento de nitrógeno y 34 por ciento de oxígeno en la fase de vapor. Observe que

$$y_{f,N_2} + y_{f,O_2} = 0.30 + 0.70 = 1 \tag{16-21a}$$

$$y_{g,N_2} + y_{g,O_2} = 0.66 + 0.34 = 1 \tag{16-21b}$$

Por lo tanto, una vez que se especifican la presión y la temperatura (dos variables independientes) de una mezcla de dos fases y dos componentes, la composición de equilibrio de cada fase puede determinarse a partir del diagrama de fases, el cual se basa en mediciones experimentales.

Es interesante observar que la temperatura es una función *continua*; sin embargo, la fracción molar (que es una concentración adimensional), en general no lo es. Por ejemplo, las temperaturas del agua y del aire en la superficie de un lago son siempre las mismas. Si embargo, las fracciones molares del aire en ambos

lados de la interfaz agua-aire son obviamente diferentes (de hecho, la fracción molar del aire en el agua es cercana a cero). De la misma forma, las fracciones molares del agua en ambos lados de la interfaz agua-aire también son diferentes aun cuando el aire esté saturado (Fig. 16-22). Así, cuando se especifican las fracciones molares en mezclas de dos fases, es necesario especificar claramente la fase en cuestión.

En la mayoría de las aplicaciones prácticas, las dos fases de una mezcla no están en equilibrio de fases puesto que el establecimiento del equilibrio de fases requiere la difusión de especies de regiones con alta concentración a regiones de baja concentración, lo cual puede tomar mucho tiempo. Sin embargo, el equilibrio de fases siempre se presenta en la interfaz de dos fases de una especie. En el caso de la interfaz aire-agua, la fracción molar de vapor de agua en el aire se determina fácilmente a partir de datos de saturación, como se muestra en el ejemplo 16-8.

La situación que se presenta en interfaces *sólido-líquido* es similar. De nuevo, a una determinada temperatura, sólo puede disolverse cierta cantidad de sólidos en un líquido y la solubilidad del sólido en el líquido se determina a partir del requerimiento de que debe existir equilibrio termodinámico entre el sólido y la solución en la interfaz. La **solubilidad** representa *la cantidad máxima de sólido que puede disolverse en un líquido a una temperatura especificada*, y su valor se puede encontrar en una amplia variedad de manuales de química. En la tabla 16-1 se presentan, como muestra, datos respecto a la solubilidad del cloruro de sodio (NaCl) y el bicarbonato de calcio [Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] a diferentes temperaturas. Por ejemplo, la solubilidad de la sal (NaCl) en agua a 310 K es 36.5 kg por 100 kg de agua. Por lo tanto, la fracción de masa de sal en la salmuera saturada es simplemente

$$fm_{\text{sal, lado líquido}} = \frac{m_{\text{sal}}}{m} = \frac{36.5 \text{ kg}}{(100 + 36.5) \text{ kg}} = 0.267 \text{ (o 26.7 por ciento)}$$

mientras que la fracción de masa de la sal en una sal sólida pura es  $fm = 1.0$ .

Muchos procesos involucran la absorción de un gas en un líquido. La mayoría de los gases son muy poco solubles en líquidos (como el aire en el agua), y para dichas soluciones diluidas, se ha observado que las fracciones molares de una especie  $i$  en las fases de gas y líquido en la interfaz son proporcionales entre sí. Esto es,  $y_{i, \text{lado gas}} \propto y_{i, \text{lado líquido}}$  o  $P_{i, \text{lado gas}} \propto P y_{i, \text{lado líquido}}$  puesto que  $y_i = P_i/P$  para mezclas de gases ideales. A esta expresión se le conoce como **ley de Henry** y se expresa como

$$y_{i, \text{lado líquido}} = \frac{P_{i, \text{lado gas}}}{H} \quad (16-22)$$

donde  $H$  es la **constante de Henry**, la cual es el producto de la presión total de la mezcla de gas y la constante de proporcionalidad. Para una especie determinada, es una función sólo de la temperatura y prácticamente independiente de la presión para presiones por debajo de 5 atm. En la tabla 16-2 se proporcionan valores de la constante de Henry para varias soluciones acuosas a diferentes temperaturas. De esta tabla y de la ecuación anterior se pueden hacer las observaciones siguientes:

1. La concentración de un gas disuelto en un líquido es inversamente proporcional a la constante de Henry. Por lo tanto, a medida que el valor de la constante de Henry es más grande, la concentración de los gases disueltos en el líquido es más pequeña.

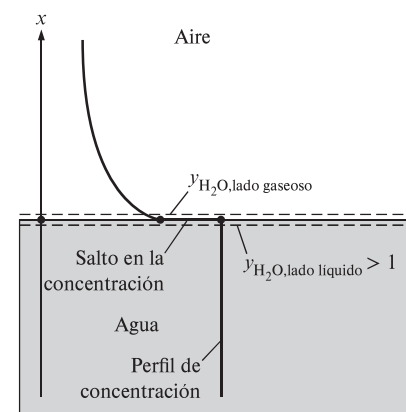


FIGURA 16-22

A diferencia de la temperatura, la fracción molar de componentes en ambos lados de una interfase líquido-gas (o sólido-gas o sólido-líquido) no es generalmente la misma.

TABLA 16-1

Solubilidad de dos componentes inorgánicos en agua a diferentes temperaturas, en kg (en 100 kg de agua)

Temperatura, K	Solutos	
	Sal NaCl	Bicarbonato de calcio Ca(HCO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
273.15	35.7	16.15
280	35.8	16.30
290	35.9	16.53
300	36.2	16.75
310	36.5	16.98
320	36.9	17.20
330	37.2	17.43
340	37.6	17.65
350	38.2	17.88
360	38.8	18.10
370	39.5	18.33
373.15	39.8	18.40

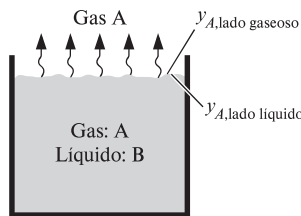
Tomada de *Handbook of Chemistry*, Mc-Graw-Hill, 1961

TABLA 16-2

Constante de Henry  $H$  (en bars) de gases seleccionados disueltos en agua a presiones bajas a moderadas (para el gas  $i$ ,  $H = P_{i,\text{lado gaseoso}}/y_{i,\text{lado agua}}$ )

Soluto	290 K	300 K	310 K	320 K	330 K	340 K
H <sub>2</sub> S	440	560	700	830	980	1 140
CO <sub>2</sub>	1 280	1 710	2 170	2 720	3 220	—
O <sub>2</sub>	38 000	45 000	52 000	57 000	61 000	65 000
H <sub>2</sub>	67 000	72 000	75 000	76 000	77 000	76 000
CO	51 000	60 000	67 000	74 000	80 000	84 000
Aire	62 000	74 000	84 000	92 000	99 000	104 000
N <sub>2</sub>	76 000	89 000	101 000	110 000	118 000	124 000

Tomada de A. F. Mills, *Basic Heat and Mass Transfer*, Burr Ridge, IL.; Richard D. Irwin, 1995, p. 874.



$$y_{A,\text{lado gaseoso}} \sim y_{A,\text{lado líquido}}$$

o

$$\frac{P_{A,\text{lado gaseoso}}}{P} \sim y_{A,\text{lado líquido}}$$

o

$$P_{A,\text{lado gaseoso}} = H y_{A,\text{lado líquido}}$$

FIGURA 16-23

Los gases disueltos en un líquido pueden ser extraídos al calentar el líquido.

- La constante de Henry aumenta (y, por lo tanto, la fracción de un gas disuelto en el líquido disminuye) al aumentar la temperatura. Así, los gases disueltos en un líquido pueden hacerse desaparecer calentando el líquido (Fig. 16-23).
- La concentración de un gas disuelto en un líquido es proporcional a la presión parcial de dicho gas. Por lo tanto, la cantidad de gas disuelto en un líquido puede incrementarse aumentando su presión. Lo anterior puede utilizarse en la carbonatación de bebidas refrescantes con gas CO<sub>2</sub>.

Hablando estrictamente, el resultado obtenido en la ecuación 16-22 para la fracción molar de gas disuelto es válido para la capa de líquido que se encuentra justamente debajo de la interfaz, pero no necesariamente para todo el líquido. Esto último sería el caso solamente cuando se estableciera el equilibrio termodinámico de las fases en el cuerpo del líquido en su totalidad.

Se mencionó con anterioridad que el uso de la ley de Henry se limita a soluciones diluidas de gas y líquido, esto es, líquidos con una pequeña cantidad de gases disueltos en ellos. Entonces, la pregunta que surge de manera natural es ¿qué se hace cuando el gas es altamente soluble en el líquido (o sólido), como el amoníaco en el agua? En este caso, la relación lineal de la ley de Henry no se aplica y la fracción molar de un gas disuelto en el líquido (o sólido), en general, se expresa como una función de la presión parcial del gas en la fase gaseosa y de la temperatura. En este caso, una relación aproximada para las *fracciones molares* de una especie en los *lados líquido* y *gaseoso* en la interfaz, está dada por la **ley de Raoult**, como

$$P_{i,\text{lado gaseoso}} = y_{i,\text{lado gaseoso}} P_{\text{total}} = y_{i,\text{lado líquido}} P_{i,\text{sat}}(T) \quad (16-23)$$

donde  $P_{i,\text{sat}}(T)$  es la *presión de saturación* de la especie  $i$  a la temperatura de la interfaz y  $P_{\text{total}}$  es la *presión total* sobre el lado de la fase gaseosa. En los manuales de química se pueden encontrar tablas con datos para soluciones comunes como la solución amoníaco-agua, la cual se utiliza ampliamente en sistemas de refrigeración por absorción.

Los gases pueden disolverse también en *sólidos*; sin embargo, el proceso de difusión en este caso puede ser muy complejo. La disolución de un gas puede ser independiente de la estructura del sólido, o puede depender de manera significativa de su porosidad. Algunos procesos de disolución (como la disolución de hidrógeno en titanio, similar a la de CO<sub>2</sub> en agua) son *reversibles* y, por lo tanto, mantener el contenido de gas en el sólido requiere un contacto constante del

sólido con un depósito de ese gas. Otros procesos de disolución son *irreversibles*. Por ejemplo, el gas oxígeno disuelto en titanio forma TiO<sub>2</sub> sobre la superficie y el proceso no es reversible por sí mismo.

La densidad molar de la componente gaseosa *i* en el sólido en la interfaz  $\bar{\rho}_{i,\text{lado sólido}}$  es proporcional a la *presión parcial* del componentes *i* en el gas  $P_{i,\text{lado gaseoso}}$  en el lado gaseoso de la interfaz y se expresa como

$$\bar{\rho}_{i,\text{lado sólido}} = \mathcal{L} \times P_{i,\text{lado gaseoso}} \quad (\text{kmol/m}^3) \quad (16-24)$$

donde  $\mathcal{L}$  es la solubilidad. Expresando la presión en bars y observando que la unidad de concentración molar es kmol del componente *i* por m<sup>3</sup>, la unidad de solubilidad es kmol/m<sup>3</sup> · bar. En la tabla 16-3 se proporcionan datos de solubilidad de combinaciones seleccionadas gas-sólido. El producto de la *solubilidad* de un gas y el *coeficiente de difusión* del gas en un sólido se conoce como *permeabilidad*, que es una medida de la habilidad que tiene un gas para penetrar un sólido. La permeabilidad es inversamente proporcional al espesor y tiene como unidad el kmol/s · m · bar.

Por último, si un proceso involucra la *sublimación* de un sólido puro como el hielo, o la *evaporación* de un líquido puro como el agua, en un medio diferente como lo es el aire, el valor de la fracción molar (o másica) de la sustancia en la fase líquida o sólida se considera 1.0, así que la presión parcial y, por ende, la fracción molar de la sustancia en la fase gaseosa pueden determinarse fácilmente a partir de los datos de saturación de la sustancia a una temperatura especificada. Asimismo, la suposición del equilibrio termodinámico en la interfaz es muy razonable en sólidos puros, en líquidos puros y soluciones, excepto cuando ocurren reacciones químicas en la interfaz.

**Tabla 16-3**

Solubilidad de gases y sólidos seleccionados  
(para gas *i*,  $\mathcal{L} = \bar{\rho}_{i,\text{lado sólido}}/P_{i,\text{lado gaseoso}}$ )

$\mathcal{L}$			
Gas	Sólido	<i>T</i> K	kmol/m <sup>3</sup> · bar
O <sub>2</sub>	Hule	298	0.00312
N <sub>2</sub>	Hule	298	0.00156
CO <sub>2</sub>	Hule	298	0.04015
He	SiO <sub>2</sub>	298	0.00045
H <sub>2</sub>	Ni	358	0.00901

R. M. Barrer, *Diffusion in and through Solids*. Nueva York: Macmillan, 1941.

**EJEMPLO 16-8** Fracción molar del vapor de agua justo sobre un lago

Determine la fracción molar del vapor de agua en la superficie de un lago cuya temperatura es de 15 °C, y compárela con la fracción molar del agua en dicho lago (Fig. 16-24). Considere el valor de la presión atmosférica a nivel del lago de 92 kPa.

**SOLUCIÓN** Se determinará la fracción molar del vapor de agua sobre la superficie de un lago y se comparará con la fracción molar del agua en el lago.

**Suposiciones** 1 Tanto el aire como el vapor de agua son gases ideales. 2 La cantidad de aire disuelto en el agua es insignificante.

**Propiedades** La presión de saturación del agua a 15 °C es 1.7057 kPa (tabla A-4).

**Análisis** Existe equilibrio de fases en la superficie del lago y, por lo tanto, el aire sobre la superficie del lago está siempre saturado a la temperatura de la interfaz.

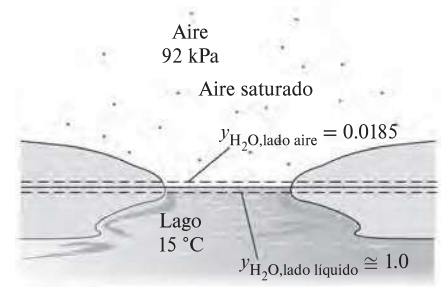
El aire está saturado en la superficie del agua. Por lo tanto, la presión parcial del vapor de agua en el aire sobre la superficie del lago, será simplemente la presión de saturación del agua a 15 °C,

$$P_v = P_{\text{sat a } 15^\circ\text{C}} = 1.7057 \text{ kPa}$$

La fracción molar del vapor de agua en el aire sobre la superficie del lago se determina a partir de la ecuación 16-22,

$$y_v = \frac{P_v}{P} = \frac{1.7057 \text{ kPa}}{92 \text{ kPa}} = 0.0185 \text{ o } 1.85 \text{ por ciento}$$

El agua contiene cierta cantidad de aire disuelto, sin embargo, es despreciable. Por ello, se puede suponer que todo el lago contiene agua líquida. Entonces, la fracción molar se convierte en



**FIGURA 16-24**

Esquema para el ejemplo 16-8.

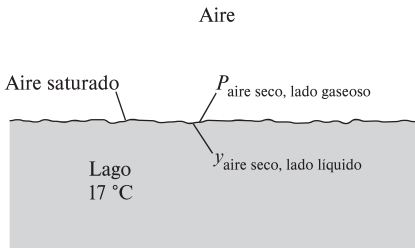


FIGURA 16-25

Esquema para el ejemplo 16-9.

$$y_{\text{agua, lado líquido}} \cong 1.0 \text{ o } 100 \text{ por ciento}$$

**Comentario** Note que la concentración de agua en base molar es de 100 por ciento justo por debajo de la interfaz aire-agua, y de menos de 2 por ciento justamente arriba de la misma, a pesar de que se supone que el aire está saturado (por lo que esto representa el valor más alto a 15 °C). Por consiguiente, pueden presentarse discontinuidades significativas en la concentración de una especie a través de las fronteras de las fases.

**EJEMPLO 16-9** La cantidad de aire disuelto en agua

Determine la fracción molar de aire en la superficie de un lago cuya temperatura es de 17 °C (Fig. 16-25). Considere que la presión atmosférica a nivel del lago es de 92 kPa.

**SOLUCIÓN** Se determinará la fracción molar del aire en el agua del lago.

**Suposición** Tanto el aire como el vapor son gases ideales.

**Propiedades** La presión de saturación del agua a 17 °C es de 1.96 kPa (tabla A-4). La constante de Henry del aire disuelto en agua a 290 K es  $H = 62\,000$  bars (tabla 16-2).

**Análisis** Este ejemplo es similar al anterior. De nuevo, el aire en la superficie del agua está saturado y, por lo tanto, la presión parcial del vapor de agua en el aire en la superficie del agua es la presión de saturación del agua a 17 °C,

$$P_v = P_{\text{sat a } 17^\circ\text{C}} = 1.96 \text{ kPa}$$

La presión parcial del aire seco es

$$P_{\text{aire seco}} = P - P_v = 92 - 1.96 = 90.04 \text{ kPa} = 0.9004 \text{ bars}$$

Observe que se pudo haber ignorado la presión del vapor porque la cantidad de vapor en el aire es muy pequeña, con una pérdida en precisión insignificante (con un error de 2 por ciento aproximadamente). La fracción molar del aire en el agua es, a partir de la ley de Henry,

$$y_{\text{aire seco, lado líquido}} = \frac{P_{\text{aire seco, lado gaseoso}}}{H} = \frac{0.9004 \text{ bars}}{62\,000 \text{ bars}} = 1.45 \times 10^{-5}$$

**Comentario** Como se esperaba, este valor es muy pequeño. Por lo tanto, la concentración de aire en el agua justamente por debajo de la interfaz aire-agua es de 1.45 moles por cada 100 000 moles. Sin embargo, evidentemente ésta es una cantidad suficiente de oxígeno para los peces y otras criaturas en el lago. Observe que la cantidad de aire disuelto en el agua disminuye al aumentar la profundidad, a menos que exista equilibrio de fases en todo el lago.

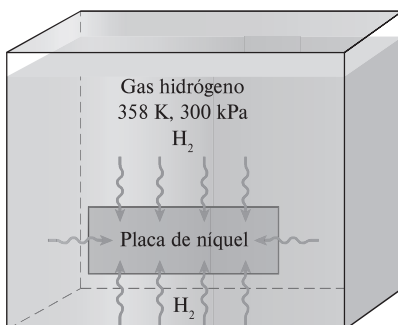


FIGURA 16-26

Esquema para el ejemplo 16-10.

**EJEMPLO 16-10** Difusión de gas hidrógeno en una placa de níquel

Considere una placa de níquel que se coloca dentro de un recipiente lleno de gas hidrógeno a 358 K y 300 kPa. Determine la densidad molar y másica del hidrógeno en la placa de níquel en el momento en el que se establece el equilibrio de fases (Fig. 16-26).

**SOLUCIÓN** Se va a exponer una placa de níquel al gas hidrógeno. Se determinará la densidad del hidrógeno en la placa.

**Propiedades** La masa molar de hidrógeno  $H_2$  es  $M = 2$  kg/kmol, y la solubilidad del hidrógeno en el níquel a una temperatura especificada se proporciona en la tabla 16-3 y es de  $0.00901 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{bar}$ .

**Análisis** Al observar que  $300 \text{ kPa} = 3 \text{ bars}$ , la densidad molar del hidrógeno en la placa de níquel, a partir de la ecuación 16-24, es

$$\begin{aligned}\bar{\rho}_{\text{H}_2, \text{lado sólido}} &= \mathcal{L} \times P_{\text{H}_2, \text{lado gaseoso}} \\ &= (0.00901 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{bar})(3 \text{ bars}) = 0.027 \text{ kmol/m}^3\end{aligned}$$

La cual corresponde a una densidad de

$$\begin{aligned}\rho_{\text{H}_2, \text{lado sólido}} &= \bar{\rho}_{\text{H}_2, \text{lado sólido}} M_{\text{H}_2} \\ &= (0.027 \text{ kmol/m}^3)(2 \text{ kg/kmol}) = 0.054 \text{ kg/m}^3\end{aligned}$$

Esto es, habrá  $0.027 \text{ kmol}$  (o  $0.054 \text{ kg}$ ) de gas  $\text{H}_2$  en cada  $\text{m}^3$  de volumen de la placa de níquel cuando se establezca el equilibrio de fases.

### EJEMPLO 16-11 Composición de las diferentes fases de una mezcla

En sistemas de refrigeración por absorción, a menudo se utiliza una mezcla de dos fases en equilibrio de amoníaco líquido ( $\text{NH}_3$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Considere una de tales mezclas a  $40^\circ\text{C}$ , la cual se muestra en la figura 16-27. Si la composición de la fase líquida es de 70 por ciento de  $\text{NH}_3$  y 30 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$  en números molares, determine la composición de la fase de vapor de esta mezcla.

**SOLUCIÓN** Se considera una mezcla de dos fases de dos componentes, amoníaco y agua, a una temperatura especificada. Se proporciona la composición de la fase líquida y se determinará la composición de la fase de vapor.

**Suposición** La mezcla es ideal y, por lo tanto, se puede aplicar la ley de Raoult.

**Propiedades** Las presiones de saturación del  $\text{H}_2\text{O}$  y del  $\text{NH}_3$  a  $40^\circ\text{C}$  son  $P_{\text{H}_2\text{O}, \text{sat}} = 7.3851 \text{ kPa}$  y  $P_{\text{NH}_3, \text{sat}} = 1\,554.33 \text{ kPa}$ .

**Análisis** Las presiones del vapor se determinan a partir de

$$P_{\text{H}_2\text{O}, \text{lado gaseoso}} = y_{\text{H}_2\text{O}, \text{lado líquido}} P_{\text{H}_2\text{O}, \text{sat}}(T) = 0.30(7.3851 \text{ kPa}) = 2.22 \text{ kPa}$$

$$P_{\text{NH}_3, \text{lado gaseoso}} = y_{\text{NH}_3, \text{lado líquido}} P_{\text{NH}_3, \text{sat}}(T) = 0.70(1\,554.33 \text{ kPa}) = 1\,088.03 \text{ kPa}$$

La presión total de la mezcla es

$$P_{\text{total}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{NH}_3} = 2.22 + 1\,088.03 = 1\,090.25 \text{ kPa}$$

Entonces, las fracciones molares en la fase gaseosa son

$$y_{\text{H}_2\text{O}, \text{lado gaseoso}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}, \text{lado gaseoso}}}{P_{\text{total}}} = \frac{2.22 \text{ kPa}}{1\,090.25 \text{ kPa}} = 0.0020$$

$$y_{\text{NH}_3, \text{lado gaseoso}} = \frac{P_{\text{NH}_3, \text{lado gaseoso}}}{P_{\text{total}}} = \frac{1\,088.03 \text{ kPa}}{1\,090.25 \text{ kPa}} = 0.9980$$

**Comentario** Note que la fase gaseosa consiste casi en su totalidad de amoníaco, lo cual hace a esta mezcla muy apropiada para su uso en refrigeración por absorción.

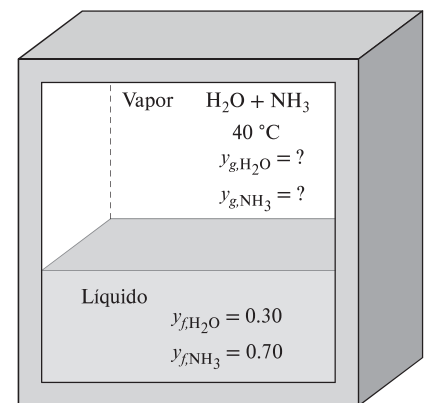


FIGURA 16-27

Esquema para el ejemplo 16-11.

## RESUMEN

Se dice que un sistema aislado está en *equilibrio químico* si no se presentan cambios en su composición química. El criterio del equilibrio químico se basa en la segunda ley de la termodinámica y, para un sistema a una presión y temperatura especificadas, puede expresarse como

$$(dG)_{T,P} = 0$$

Para la reacción



donde las  $\nu$  son los coeficientes estequiométricos, el *criterio de equilibrio* puede expresarse en términos de las funciones de Gibbs como

$$\nu_C \bar{g}_C + \nu_D \bar{g}_D - \nu_A \bar{g}_A - \nu_B \bar{g}_B = 0$$

lo cual es válido para cualquier reacción química sin importar las fases involucradas en la misma.

Para los sistemas reactivos que consisten en gases ideales solamente, la constante de equilibrio  $K_p$  puede expresarse como

$$K_p = e^{-\Delta G^*(T)/R_u T}$$

donde el *cambio de la función de Gibbs en estado estándar*  $\Delta G^*(T)$  y la constante de equilibrio  $K_p$  están definidas como

$$\Delta G^*(T) = \nu_C \bar{g}_C^*(T) + \nu_D \bar{g}_D^*(T) - \nu_A \bar{g}_A^*(T) - \nu_B \bar{g}_B^*(T)$$

y

$$K_p = \frac{P_C^{\nu_C} P_D^{\nu_D}}{P_A^{\nu_A} P_B^{\nu_B}}$$

En esta fórmula, las  $P_i$  son las presiones parciales de los componentes, en atm. Las  $K_p$  de las mezclas de gases ideales pueden también expresarse en términos de los números molares de los componentes, como

$$K_p = \frac{N_C^{\nu_C} N_D^{\nu_D}}{N_A^{\nu_A} N_B^{\nu_B}} \left( \frac{P}{N_{\text{total}}} \right)^{\Delta \nu}$$

donde  $\Delta \nu = \nu_C + \nu_D + \nu_A - \nu_B$ ,  $P$  es la presión total, en atm, y  $N_{\text{total}}$  es el número total de moles presentes en la cámara de reacción, incluyendo cualquier gas inerte. La ecuación anterior se escribió para una reacción que involucra a dos reactivos y dos productos; sin embargo, puede hacerse extensiva a reacciones que involucren cualquier número de reactivos y productos.

La constante de equilibrio  $K_p$  de las mezclas de gases ideales depende solamente de la temperatura. Es independiente de la presión de la mezcla en equilibrio y no resulta afectada por la presencia de gases inertes. A medida que el valor de  $K_p$  es mayor, la reacción será más completa. Valores muy pequeños de  $K_p$  indican que la reacción no se lleva a cabo de forma significativa. Una reacción donde  $K_p > 1000$  se considera, en general, como completa, mientras que una reacción con un  $K_p < 0.001$  se considera que no se lleva a cabo. La presión de la mezcla afecta la composición de equilibrio, a pesar de que no afecta a la constante de equilibrio  $K_p$ .

La variación de  $K_p$  con la temperatura se expresa en términos de otras propiedades termoquímicas por medio de la *ecuación de Van't Hoff*

$$\frac{d(\ln K_p)}{dT} = \frac{\bar{h}_R(T)}{R_u T^2}$$

donde  $\bar{h}_R(T)$  es la entalpía de la reacción a la temperatura  $T$ . Para intervalos de temperatura pequeños, puede integrarse para obtener

$$\ln \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} \cong \frac{\bar{h}_R}{R_u} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Esta ecuación demuestra que los procesos de combustión son menos completos a temperaturas elevadas puesto que  $K_p$  disminuye con la temperatura en el caso de reacciones exotérmicas.

Se dice que dos fases se encuentran en *equilibrio de fases* cuando no existe ninguna transformación de una fase a otra. Dos fases de una sustancia pura están en equilibrio cuando cada fase tiene el mismo valor de la función específica de Gibbs. Esto es,

$$g_f = g_g$$

En general, el número de variables independientes asociadas con un sistema multicomponente y multifase está dado por la *regla de las fases de Gibbs*, la cual se expresa como

$$IV = C - PH + 2$$

donde IV = el número de variables independientes,  $C$  = el número de componentes y PH = el número de fases presentes en equilibrio.

Un sistema multicomponente de múltiples fases a una temperatura y presión determinadas está en equilibrio de fases cuando la función de Gibbs específica de cada componente es la misma para todas las fases.

Para un gas  $i$  que es ligeramente soluble en un líquido (como aire en agua), la fracción molar del gas en el líquido  $y_{i,\text{lado líquido}}$  está relacionada con la presión parcial del gas  $P_{i,\text{lado gas}}$ , a través de la ley de Henry

$$y_{i,\text{lado líquido}} = \frac{P_{i,\text{lado gaseoso}}}{H}$$

donde  $H$  es la constante de Henry. Cuando un gas es altamente soluble en un líquido (como el amoníaco en agua), las fracciones molares de los componentes de una mezcla de dos fases en las fases líquida y gaseosa se expresan de forma aproximada por la ley de Raoult como

$$P_{i,\text{lado gaseoso}} = y_{i,\text{lado gaseoso}} P_{\text{total}} = y_{i,\text{lado líquido}} P_{i,\text{sat}}(T)$$

donde  $P_{\text{total}}$  es la presión total de la mezcla,  $P_{i,\text{sat}}(T)$  es la presión de saturación de la especie  $i$  a la temperatura de la mezcla, y  $y_{i,\text{lado líquido}}$  y  $y_{i,\text{lado gaseoso}}$  son las fracciones molares de la especie  $i$  en las fases líquida y de vapor, respectivamente.

## REFERENCIAS Y LECTURAS RECOMENDADAS

1. R. M. Barrer, *Diffusion in and through Solids*, Nueva York, Macmillan, 1941.
2. I. Glassman, *Combustion*, Nueva York, Academic Press, 1977.
3. A. M. Kanury, *Introduction to Combustion Phenomena*, Nueva York, Gordon and Breach, 1975.
4. A. F. Mills, *Basic Heat and Mass Transfer*, Burr Ridge, Illinois, Richard D. Irwin, 1995.
5. J. M. Smith y H. C. Van Ness, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 3a. ed., Nueva York, John Wiley and Sons, 1986.

## PROBLEMAS\*

 **$K_p$  y la composición de equilibrio de gases ideales**

**16-1C** ¿Por qué el criterio de equilibrio químico se expresa en términos de la función de Gibbs en lugar de la entropía?

**16-2C** Escriba tres diferentes relaciones de  $K_p$  para mezclas reactivas de gases ideales y diga cuándo se debe usar cada relación.

**16-3C** ¿Una mesa de madera está en equilibrio químico con el aire?

**16-4C** Una cámara de reacción contiene una mezcla de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$  en equilibrio a una temperatura y presión especificadas. ¿Cómo afectará al número de moles de  $\text{CO}_2$  a) el aumento de la temperatura a presión constante y b) el aumento de la presión a temperatura constante?

**16-5C** Una cámara de reacción contiene una mezcla de  $\text{N}_2$  y  $\text{N}$  en equilibrio a una temperatura y presión especificadas. ¿Cómo afectará al número de moles de  $\text{N}_2$  a) el aumento de la temperatura a presión constante y b) el aumento de la presión a temperatura constante?

**16-6C** Una cámara de reacción contiene una mezcla de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{O}_2$  en equilibrio a una temperatura y presión especificadas. Ahora se agrega un poco de  $\text{N}_2$  a la mezcla mientras la temperatura y la presión se mantienen constantes. ¿Afectará esto el número de moles de  $\text{O}_2$ ? ¿Cómo?

**16-7C** ¿Qué elemento tiene más probabilidades de disociarse a su forma monoatómica a 3 000 K, el  $\text{H}_2$  o el  $\text{N}_2$ ? ¿Por qué?

**16-8C** Considere una mezcla de  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$  en equilibrio a una temperatura y presión especificadas. Luego la presión se triplica.

a) ¿Cambiará la constante de equilibrio  $K_p$ ?

b) ¿Cambiará el número de moles de  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{N}_2$ ? ¿Cómo?

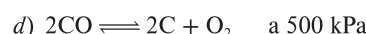
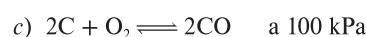
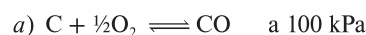
**16-9C** La constante de equilibrio de una reacción de disociación  $\text{H} \rightleftharpoons 2\text{H}$  a 3 000 K y 1 atm es  $K_p$ . Exprese las constantes de equilibrio de las reacciones siguientes a 3 000 K en términos de  $K_p$ :



**16-10C** La constante de equilibrio de la reacción  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  a 1 000 K y atm es  $K_p$ . Exprese la constante de equilibrio de las siguientes reacciones a 1 000 K en función de  $K_p$ :



**16-11C** La constante de equilibrio para  $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}$  a 100 kPa y 1 600 K es  $K_p$ . Use esta información para determinar la constante de equilibrio para las siguientes reacciones a 1 600 K.



**16-12** Determine la temperatura a la que el 10 por ciento de hidrógeno diatómico ( $\text{H}_2$ ) se disocia en hidrógeno monoatómico ( $\text{H}$ ) a una presión de 10 atm.

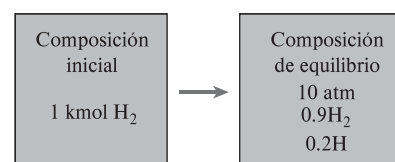



FIGURA P16-12

**16-13E** ¿A qué temperatura el oxígeno estará 15 por ciento disociado a a) 3 psia y b) 100 psia?

Respuesta: a) 5 508 R, b) 6 662 R

**16-14** Una mezcla de gases ideales se compone de los siguientes gases en fracciones molares: 10 por ciento de  $\text{CO}_2$ , 60 por ciento de  $\text{H}_2\text{O}$ , y 30 por ciento de  $\text{CO}$ . Determine la función de

\* Los problemas marcados con "C" son preguntas de concepto, y se exhorta a los alumnos a contestarlas todas. Los problemas marcados con una "E" están en unidades inglesas, y quienes utilizan unidades SI pueden ignorarlos. Los problemas con un ícono  son extensos y se recomienda emplear un software apropiado para resolverlos.

Gibbs del CO en esta mezcla cuando la presión de ésta es 10 atm, y su temperatura es 800 K.

10% CO <sub>2</sub>
60% H <sub>2</sub> O
30% CO
10 atm
800 K

FIGURA P16-14

**16-15E** Use la función de Gibbs para determinar la constante de equilibrio de la reacción  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$  a a) 1 440 R y b) 3 960 R. ¿Cómo se comparan éstas con las constantes de equilibrio de la tabla A-28?

**16-16** Una inventora afirma que puede producir gas hidrógeno mediante la reacción reversible  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ . Determine las fracciones molares del hidrógeno y oxígeno producidos cuando se lleva a cabo esta reacción a 4 000 K y 10 kPa.

*Respuestas:* 0.560 (H<sub>2</sub>), 0.280 (O<sub>2</sub>)

**16-17** Considere la reacción  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  a 4 000 K y 10 kPa. ¿Aumentará la cantidad de gas hidrógeno producido cuando la reacción ocurre a 100 kPa en lugar de 10 kPa?

**16-18** Considere la reacción  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  a 4 000 K y 10 kPa. ¿Cómo cambiará la cantidad de gas hidrógeno producido si se mezcla nitrógeno inerte con el vapor de agua de modo que la fracción molar original del nitrógeno sea 20 por ciento?


**16-19** Utilizando los datos de la función de Gibbs, determine la constante de equilibrio  $K_p$  para la reacción  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  a a) 298 K y b) 2 000 K. Compare su resultado con los valores de  $K_p$  listados en la tabla A-28.

**16-20** El dióxido de carbono se produce comúnmente mediante la reacción  $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ . Determine el rendimiento de dióxido de carbono (en fracción molar) cuando la reacción tiene lugar en un reactor que se mantiene a 1 atm y 3 800 K. El logaritmo natural de la constante de equilibrio para la reacción  $\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  a 3 800 K es  $-0.461$ . *Respuesta:* 0.122

**16-21** La reacción  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$  ocurre en motores de combustión interna. Determine la fracción molar de equilibrio del NO cuando la presión es de 101 kPa y la temperatura es 1 600 K.

**16-22** Considere la reacción de disociación  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$  a 1 atm y 2 500 K. Luego se agregan 3 moles de nitrógeno a 1 mol de CO<sub>2</sub>. Determine la composición de equilibrio de los productos a la misma temperatura y presión con el nitrógeno adicional. *Nota:* Primero evalúe la  $K_p$  de esta reacción con los valores de la  $K_p$  de las reacciones  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  y  $0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}$ .

**16-23** Determine la constante de equilibrio  $K_p$  para el proceso  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  a) a 298 K, b) a 2 000 K. Compare sus resultados con los valores de  $K_p$  listados en la tabla A-28.

**16-24**  Estude el efecto de variar el porcentaje de exceso de aire durante la combustión de flujo estacionario de hidrógeno a una presión de 1 atm. ¿A qué temperatura se quemará el 97 por ciento del H<sub>2</sub> para convertirse en H<sub>2</sub>O? Suponga que la mezcla en equilibrio se compone de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>.


**16-25** Determine la constante de equilibrio  $K_p$  para la reacción  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  a 25 °C.

*Respuesta:*  $1.96 \times 10^{140}$

**16-26** Se calienta dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a 2 400 K a una presión constante de 3 atm. Determine el porcentaje de CO<sub>2</sub> que se disociará en CO y O<sub>2</sub> durante este proceso.

**16-27** Usando los datos de la función de Gibbs, determine la constante de equilibrio  $K_p$  para el proceso de disociación  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$  a) a 298 K y b) a 1 800 K. Compare sus resultados con los valores  $K_p$  listados en la tabla A-28.

**16-28** Se quema monóxido de carbono con 100 por ciento de exceso de aire durante un proceso de flujo estacionario a una presión de 1 atm. ¿A qué temperatura se quemará el 97 por ciento del CO para convertirse en CO<sub>2</sub>? Suponga que la mezcla de equilibrio consiste en CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. *Respuesta:* 2 276 K

**16-29E**  Reconsidere el problema 16-28, y con un software apropiado, estudie el efecto de variar el porcentaje de exceso de aire durante el proceso de flujo estacionario, de 0 a 200 por ciento en la temperatura a la cual 97 por ciento de CO se quema para convertirse en CO<sub>2</sub>. Grafique la temperatura contra el porcentaje de exceso de aire, y explique los resultados.

**16-30E** Repita el problema 16-28 utilizando datos en unidades inglesas.

**16-31** Se calienta aire (79 por ciento de N<sub>2</sub> y 21 por ciento de O<sub>2</sub>), a 2 000 K a una presión constante de 2 atm. Suponiendo que la mezcla de equilibrio consiste en N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y NO, determine la composición de equilibrio en este estado. ¿Es realista suponer que no estará presente oxígeno monoatómico ni nitrógeno monoatómico en la mezcla de equilibrio? ¿Cambiará la composición de equilibrio si la presión se duplica a temperatura constante?

**16-32** Estime la  $K_p$  para la siguiente reacción en equilibrio a 2 500 K:



A 2 000 K se sabe que la entalpía de reacción es  $-26\,176$  kJ/kmol y que  $K_p$  es 0.2209. Compare su resultado con el valor obtenido a partir de la definición de constante de equilibrio.

**16-33** Una mezcla gaseosa de 50 por ciento (en fracciones molares) de metano y 50 por ciento de nitrógeno se calienta a 1 000 K mientras su presión se mantiene constante a 1 atm. Determine la composición de equilibrio (en fracciones molares) de la mezcla resultante. El logaritmo natural de la constante de equilibrio para la reacción  $\text{C} + 2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4$  a 1 000 K es 2.328.

**16-34** Una mezcla de 3 moles de N<sub>2</sub>, 1 mol de O<sub>2</sub>, y 0.1 mol de Ar se calienta a 2 400 K a una presión constante de 10 atm. Suponiendo que la mezcla en equilibrio consiste en N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar y NO, determine la composición de equilibrio.

*Respuestas:* 0.0823NO, 2.9589N<sub>2</sub>, 0.9589O<sub>2</sub>, 0.1 Ar

**16-35** Determine la fracción molar de sodio que se ioniza de acuerdo con la reacción  $\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e^-$  a 2 000 K y 1.5 atm ( $K_p = 0.668$  para esta reacción). *Respuesta:* 55.5 por ciento

**16-36** Se mezclan gases ideales en un recipiente rígido que inicialmente está vacío y se mantiene a una temperatura constante de 20 °C. Primero, se agrega nitrógeno hasta que la presión es

de 110 kPa, en seguida se agrega dióxido de carbono hasta que la presión es de 230 kPa, y finalmente se agrega NO hasta que la presión es de 350 kPa. Determine la función de Gibbs del  $N_2$  en esta mezcla. *Respuesta:* 200 kJ/kmol

**16-37E** Una cámara de combustión de flujo estacionario opera con CO gaseoso a 560 R y 16 psia a razón de 12.5 pies<sup>3</sup>/min y oxígeno ( $O_2$ ) a 537 R y 16 psia a razón de 0.7 lbm/min. Los productos de combustión salen de la cámara a 3 600 R y 16 psia. Si los gases de combustión consisten en  $CO_2$ , CO y  $O_2$ , determine a) la composición de equilibrio de los gases producto y b) la tasa de transferencia de calor de la cámara de combustión.

**16-38** Entra propano líquido ( $C_3H_8$ ) a una cámara de combustión a 25 °C, a razón de 1.2 kg/min donde se mezcla y quema con 150 por ciento de exceso de aire que entra a la cámara de combustión a 12 °C. Si los gases de combustión consisten en  $CO_2$ ,  $H_2O$ , CO,  $O_2$  y  $N_2$  y salen a 1 200 K y 2 atm, determine a) la composición de equilibrio de los gases de combustión y b) la tasa de transferencia de calor de la cámara de combustión. ¿Es realista ignorar la presencia del NO en los gases de combustión? *Respuestas:* a)  $3CO_2$ ,  $7.5O_2$ ,  $4H_2O$ ,  $47N_2$ , b) 5 066 kJ/min

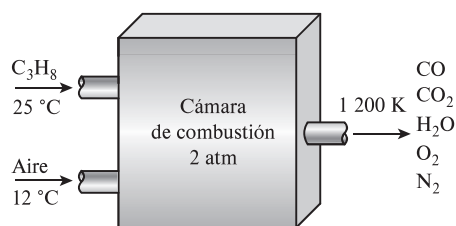


FIGURA P16-38

**16-39** Reconsidere el problema 16-38, y con un software apropiado, investigue si es realista ignorar la presencia de NO en los gases producto.

**16-40** Se calienta oxígeno ( $O_2$ ) durante un proceso de flujo estacionario a 1 atm de 298 a 3 000 K a razón de 0.5 kg/min. Determine la tasa de suministro de calor necesaria durante este proceso, suponiendo a) que un poco de  $O_2$  se disocia en O y b) que no hay disociación.

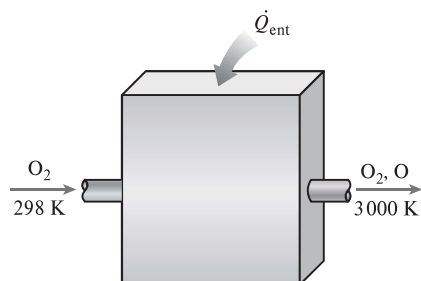


FIGURA P16-40

**16-41** Un tanque de volumen constante contiene una mezcla de 1 kmol de  $H_2$  y 1 kmol de  $O_2$  a 25 °C y 1 atm, y la mezcla se enciende. Determine la temperatura y presión finales en el tanque cuando los gases de combustión son  $H_2O$ ,  $H_2$ , y  $O_2$ .

### Reacciones simultáneas

**16-42C** ¿Cuál es el criterio de equilibrio para sistemas que incluyen dos o más reacciones químicas simultáneas?

**16-43C** Al determinar la composición de equilibrio de una mezcla que incluye reacciones simultáneas, ¿cómo determinaríamos el número de relaciones de  $K_p$  que se necesitan?

**16-44** Un mol de  $H_2O$  se calienta a 3 400 K a una presión de 1 atm. Determine la composición de equilibrio, suponiendo que sólo están presentes  $H_2O$ , OH,  $O_2$  y  $H_2$ .

*Respuestas:*  $0.574H_2O$ ,  $0.308H_2$ ,  $0.095O_2$ ,  $0.236OH$

**16-45E** Se calienta aire (21 por ciento de  $O_2$ , 79 por ciento de  $N_2$ ) a 5 400 R a una presión de 1 atm. Determine la composición de equilibrio, suponiendo que sólo  $O_2$ ,  $N_2$ , O, y NO están presentes. ¿Es realista suponer que no habrá N en la mezcla final de equilibrio?

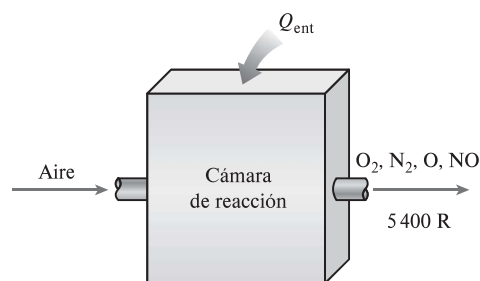


FIGURA P16-45E

**16-46E** Reconsidere el problema 16-45E, y con un software apropiado obtenga la solución de equilibrio. Compare su técnica de solución con la que se utilizó en el problema 16-45E.

**16-47** Se calienta una mezcla de 2 moles de  $CO_2$  y 1 mol de  $O_2$  a 2 800 K a una presión de 4 atm. Determine la composición de equilibrio de la mezcla, suponiendo que solamente  $CO_2$ , CO,  $O_2$  y O están presentes.

**16-48** Se calienta vapor de agua ( $H_2O$ ) durante un proceso de flujo estacionario a 1 atm, de 298 a 3 000 K, a razón de 0.2 kg/min. Determine la tasa de suministro de calor necesaria durante este proceso, suponiendo que a) algo del  $H_2O$  se disocia en  $H_2$ ,  $O_2$  y OH, y b) no ocurre ninguna disociación.

*Respuestas:* a) 2 056 kJ/min, b) 1 404 kJ/min

**16-49** Reconsidere el problema 16-48, y con un software apropiado, estudie el efecto de la presión en la tasa de calor suministrado en los dos casos. Considere que la presión varía de 1 a 10 atm. En cada uno de los dos casos, grafique la tasa del calor suministrado en función de la presión.

**16-50** Se quema alcohol etílico [ $C_2H_5OH(g)$ ] a 25 °C en una cámara de combustión adiabática de flujo estacionario con 40 por ciento de exceso de aire que también entra a 25 °C. Determine la temperatura de flama adiabática de los productos a 1 atm suponiendo que las reacciones de equilibrio significativas son  $CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2$  y  $\frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO$ . Grafique la temperatura de flama y kmoles de  $CO_2$ , CO, NO en equilibrio para valores de porcentaje de exceso de aire entre 10 y 100 por ciento.

**Variaciones de  $K_p$  con la temperatura**

**16-51C** ¿Cuál es la importancia de la ecuación de Van't Hoff?

**16-52C** ¿Se quemará un combustible más completamente a 2 000 K o a 2 500 K?

**16-53** Estime la entalpía de reacción  $\bar{h}_R$  para el proceso de disociación  $O_2 \rightleftharpoons 2O$  a 3 100 K, usando a) datos de entalpía y b) datos de  $K_p$ .


Respuestas: a) 513 614 kJ/kmol, b) 512 808 kJ/kmol

**16-54E** Estime la entalpía de reacción  $\bar{h}_R$  para el proceso de combustión de monóxido de carbono a 3 960 R, usando a) datos de entalpía y b) datos de  $K_p$ .

Respuestas: a) -119 030 Btu/lbmol, b) -119 041 Btu/lbmol

**16-55** Usando los datos de entalpía de reacción  $\bar{h}_R$  y el valor de  $K_p$  a 3 000 K, estime el valor de  $K_p$  del proceso de combustión  $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$  a 3 200 K. Respuesta: 11.6

**16-56** Estime la entalpía de reacción  $\bar{h}_R$  para el proceso de disociación  $CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2$  a 2 200 K, usando a) datos de entalpía y b) datos de  $K_p$ .

**16-57**  Estime la entalpía de reacción para la reacción de equilibrio  $CH_4 \rightleftharpoons 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 \rightleftharpoons 2H_2O$  a 2 500 K, utilizando a) datos de entalpía y b) datos de  $K_p$ . Obtenga las propiedades de entropía y entalpía con un software apropiado.

**Equilibrio de fases**

**16-58C** Considere una mezcla de dos fases de amoníaco y agua en equilibrio. ¿Puede existir esta mezcla en dos fases a la misma temperatura, pero a diferente presión?

**16-59C** Considere un tanque que contiene una mezcla de vapor y líquido saturados de agua en equilibrio. Ahora se deja escapar algo de vapor del tanque a temperatura y presión constantes. ¿Perturbará esto el equilibrio de fases y ocasionará que se evapore algo de líquido?

**16-60C** Usando los datos de solubilidad de un sólido en un líquido especificado, explique cómo determinaría la fracción molar del sólido en el líquido en la interfaz a una temperatura especificada.

**16-61C** Usando los datos de solubilidad de un gas en un sólido, explique cómo determinaría la concentración molar del gas en el sólido en la interfaz sólido-gas a una temperatura especificada.

**16-62C** Usando los datos de la constante de Henry para un gas disuelto en un líquido, explique cómo determinaría la fracción molar del gas disuelto en el líquido en la interfaz a una temperatura especificada.

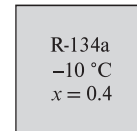
**16-63E** Se rocía agua en el aire a 80 °F y 14.3 psia, y las gotas de agua que caen se recolectan en un recipiente que está en el suelo. Determine las fracciones molares y másicas de aire disuelto en el agua.

**16-64** Demuestre que una mezcla de agua líquida saturada y vapor de agua saturado a 300 kPa satisface el criterio de equilibrio de fases.

**16-65** Demuestre que una mezcla de agua líquida saturada y vapor de agua saturado a 100 °C satisface el criterio de equilibrio de fases.

**16-66** Calcule el valor de la función de Gibbs para refrigerante R-134a saturado a 0 °C como líquido saturado, vapor saturado y una mezcla de líquido y vapor con una calidad de 30 por ciento. Demuestre que existe el equilibrio de fases.

**16-67** Una mezcla de líquido-vapor de refrigerante R-134a está a -10 °C con una calidad de 40 por ciento. Determine el valor de la función de Gibbs, en kJ/kg, cuando las dos fases están en equilibrio. Respuesta: -2.25 kJ/kg

**FIGURA P16-67**

**16-68** ¿A qué temperatura la fase gaseosa de una mezcla de oxígeno-nitrógeno a 100 kPa tendrá una fracción molar de nitrógeno de 30 por ciento? ¿Cuál es la fracción másica del oxígeno en la fase líquida a esta temperatura?

**16-69** Usando el diagrama de equilibrio líquido-vapor de una mezcla de oxígeno y nitrógeno a 100 kPa, determine la temperatura a la que la composición de la fase líquida es 30 por ciento de  $N_2$  y 70 por ciento de  $O_2$ .

**16-70** Una mezcla de oxígeno-nitrógeno se compone de 30 kg de oxígeno y 40 kg de nitrógeno. Esta mezcla se enfría a 84 K a 0.1 MPa de presión. Determine la masa del oxígeno en las fases líquida y gaseosa. Respuestas: 8.28 kg, 21.7 kg

**16-71** Reconsidere el problema 16-70. ¿Cuál es la masa total de la fase líquida? Respuesta: 11.4 kg

**16-72** Considere una mezcla de oxígeno y nitrógeno en la fase gaseosa. ¿Cuántas propiedades independientes se requieren para fijar el estado del sistema?

**16-73** Una pared de caucho natural separa gases de  $O_2$  y  $N_2$  a 25 °C y 300 kPa. Determine las concentraciones molares de  $O_2$  y  $N_2$  en la pared.

**16-74** Considere una placa de caucho que está en contacto con gas nitrógeno a 298 K y 250 kPa. Determine la densidad molar y másica del nitrógeno en el caucho en el punto de contacto.

**16-75** Una mezcla de amoníaco y agua está a 10 °C. Determine la presión del vapor de amoníaco cuando la fracción molar del amoníaco en el líquido es a) 20 por ciento y b) 80 por ciento. La presión de saturación del amoníaco a 10 °C es de 615.3 kPa.

**16-76** Considere una mezcla de líquido-vapor de amoníaco y agua en equilibrio a 25 °C. Si la composición de la fase líquida es 50 por ciento de  $NH_3$  y 50 por ciento de  $H_2O$  en números molares, determine la composición de la fase de vapor de esta mezcla. La presión de saturación del  $NH_3$  a 25 °C es 1 003.5 kPa. Respuestas: 0.31 por ciento, 99.69 por ciento

**16-77** Una unidad de refrigeración por absorción de amoníaco-agua opera su absorbedor a 0 °C y su generador a 46 °C. La mezcla de vapor en el generador y el absorbedor debe tener una fracción molar de amoníaco de 96 por ciento. Suponiendo un comportamiento ideal, determine la presión de operación en a)

el generador y *b*) el absorbedor. También determine la fracción molar del amoníaco en *c*) la mezcla de líquido fuerte que se bombea del absorbedor y *d*) la solución de líquido débil que se drena del generador. La presión de saturación del amoníaco a 0 °C es 430.6 kPa y a 46 °C es 1 830.2 kPa.

Respuestas: a) 223 kPa, b) 14.8 kPa, c) 0.033, d) 0.117

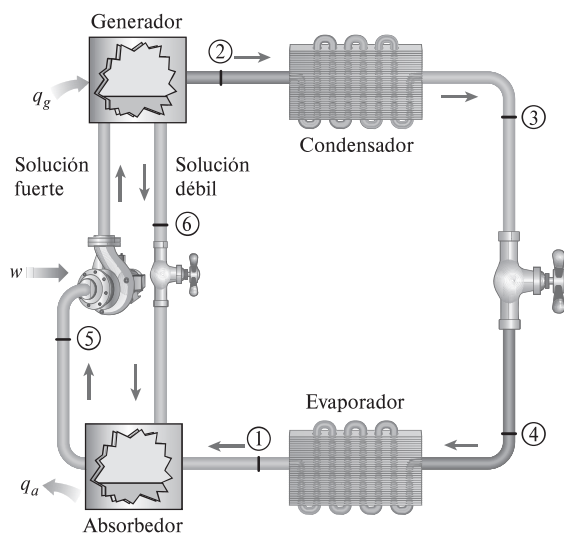


FIGURA P16-77

**16-78** Reconsidere el problema 16-77 cuando la temperatura en el absorbedor aumenta a 6 °C y la temperatura en el generador se reduce a 40 °C. La presión de saturación del amoníaco a 6 °C es 534.8 kPa, y a 40 °C es 1 556.7 kPa.

**16-79** Considere un vaso de agua en un cuarto a 27 °C y 92 kPa. Si la humedad relativa en el cuarto es de 100 por ciento y el agua y el aire están en equilibrio térmico y de fases, determine *a*) la fracción molar de vapor de agua en el aire y *b*) la fracción molar de aire en el agua.

**16-80** Considere un refresco carbonatado en una botella a 27 °C y 115 kPa. Suponiendo que el espacio gaseoso arriba del líquido consiste en una mezcla saturada de CO<sub>2</sub> y vapor de agua, y considerando el refresco como agua, determine *a*) la fracción molar de vapor de agua en el gas CO<sub>2</sub> y *b*) la masa de CO<sub>2</sub> disuelta en un refresco de 300 ml.

**16-81E** Una lbmol de refrigerante R-134a se mezcla con 1 lbmol de agua en un recipiente cerrado que se mantiene a 14.7 psia y 77 °F. Determine la fracción molar del refrigerante R-134a en la fase líquida y en la fase de vapor.

**Problemas de repaso**

**16-82** Determine la fracción molar del argón que se ioniza de acuerdo con la reacción  $Ar \rightleftharpoons Ar^+ e^-$  a 10 000 K y 0.35 atm ( $K_p = 0.00042$  para esta reacción).

**16-83** Usando los datos de la función de Gibbs, determine la constante de equilibrio  $K_p$  para el proceso de disociación  $O_2 \rightleftharpoons 2O$  a 2 000 K. Compare su resultado con el valor de  $K_p$  listado en la tabla A-28. Respuesta:  $4.4 \times 10^{-7}$

**16-84** Una mezcla de 1 mol de H<sub>2</sub> y 1 mol de Ar se calienta a una presión constante de atm hasta que el 10 por ciento del H<sub>2</sub>

se disocia en hidrógeno monoatómico (H). Determine la temperatura final de la mezcla.

**16-85** Una mezcla de 1 mol de H<sub>2</sub>O, 2 moles de O<sub>2</sub>, 5 moles de N<sub>2</sub> se calienta a 2 200 K a una presión de 5 atm. Suponiendo que la mezcla en equilibrio se compone de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub>, determine la composición de equilibrio en este estado. ¿Es realista suponer que no habrá OH en la mezcla en equilibrio?

**16-86** Se quema gas metano (CH<sub>4</sub>) a 25 °C con la cantidad estequiométrica de aire a 25 °C durante un proceso de combustión adiabática de flujo estacionario a 1 atm. Suponiendo que los gases producto se componen de CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, N<sub>2</sub>, y O<sub>2</sub>, determine *a*) la composición de equilibrio de los gases producto y *b*) la temperatura de salida.

**16-87** Reconsidere el problema 16-86, y con un software apropiado estudie el efecto del exceso de aire en la composición de equilibrio y en la temperatura de salida variando el porcentaje de exceso de aire de 10 a 200 por ciento. Grafique la temperatura de salida con el porcentaje de exceso de aire, y explique los resultados.

**16-88** Se quema carbono sólido a 25 °C con cantidad estequiométrica de aire que está a 1 atm de presión y 25 °C. Determine el número de moles de CO<sub>2</sub> formado por kmol de carbono cuando sólo CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> están presentes en los productos y éstos están a 1 atm y 967 °C.

**16-89** Reconsidere el problema 16-68. Determine la cantidad de calor liberado por kilogramo de carbono por la combustión. Respuesta: 19 670 kJ/kg de carbono

**16-90** Se quema gas propano de manera estacionaria a una presión de atm con 30 por ciento de exceso de aire. *a*) ¿Cuál es la composición de equilibrio (en fracción molar) de los productos de combustión resultantes si la temperatura es de 1 600 K y los productos contienen algo de NO? *b*) ¿Cuánto calor se libera por kg de propano por este proceso de combustión?

Respuestas: *a*) 3O<sub>2</sub>, 4H<sub>2</sub>O, 0.0302NO, 1.485O<sub>2</sub>, 24.19N<sub>2</sub> *b*) 14 870 kJ/kg de propano

**16-91** Se quema gas metano con 30 por ciento de exceso de aire. Este combustible entra a una cámara de combustión de flujo estacionario a 101 kPa y 25 °C y se mezcla con el aire. Los productos de combustión salen de este reactor a 101 kPa y 1 600 K. Determine la composición de equilibrio de los productos de combustión y la cantidad de calor liberado por esta combustión en kJ/mol de metano.

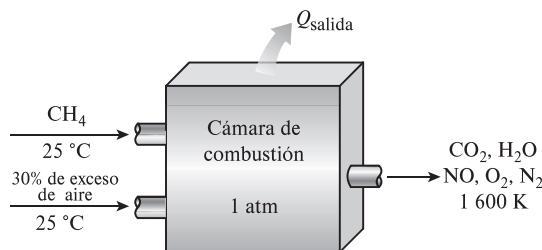


FIGURA P16-91

**16-92E** Se quema octano gaseoso con 40 por ciento de exceso de aire en un motor de automóvil. Durante la combustión, la presión es de 600 psia y la temperatura llega a 3 600 R. Deter-

mine la composición de equilibrio de los productos de combustión.

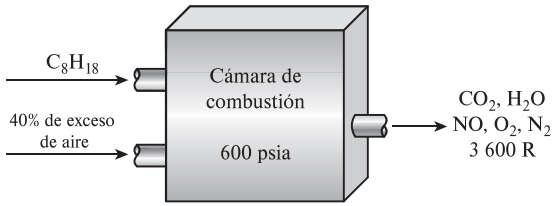


FIGURA P16-92E

**16-93** Un tanque de volumen constante contiene una mezcla de 1 mol de  $H_2$  y 0.5 mol de  $O_2$  a  $25^\circ C$  y 1 atm. Los contenidos del tanque se queman y la temperatura y la presión finales en el tanque son de 2 800 K y 5 atm, respectivamente. Si los gases de combustión consisten en  $H_2O$ ,  $H_2$  y  $O_2$ , determine *a*) la composición de equilibrio de los gases producto y *b*) la cantidad de transferencia de calor de la cámara de combustión. ¿Es realista suponer que no habrá OH en la mezcla de equilibrio? *Respuestas:* *a*) 0.944 $H_2O$ , 0.056 $H_2$ , 0.028 $O_2$  *b*) 132 600 J/mol  $H_2$


**16-94** Diez kmol de gas metano se calientan de 1 atm y 298 K a 1 atm y 1 000 K. Calcule la cantidad total de transferencia de calor necesaria cuando *a*) se ignora la disociación y *b*) se considera la disociación. El logaritmo natural de la constante de equilibrio para la reacción  $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$  a 1 000 K es de 2.328. Para la solución del inciso *a*), use coeficientes empíricos de la tabla A-2c. Para la solución del inciso *b*), use calores específicos constantes y tome los calores específicos a volumen constante del metano, el hidrógeno y el carbono a 1 000 K como 63.3, 21.7 y 0.711 kJ/kmol·K, respectivamente. El calor específico a volumen constante del metano a 298 K es 27.8 kJ/kmol·K.

**16-95** Determine la constante de equilibrio para la reacción  $CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$  cuando la reacción ocurre a 100 kPa y 2 000 K. Los logaritmos naturales de las constantes de equilibrio para las reacciones  $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$  y  $C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$  a 2 000 K son 7.847 y 23.839, respectivamente.

**16-96** Reconsidere el problema 16-95. ¿Cuál es la fracción molar de equilibrio del vapor de agua?

**16-97** Estime la entalpía de reacción  $\bar{h}_R$  para el proceso de combustión de hidrógeno a 2 400 K, usando *a*) datos de entalpía y *b*) datos de  $K_p$ .

*Respuestas:* -252 377 kJ/kmol, *b*) -252 047 kJ/kmol

**16-98**  Reconsidere el problema 16-97, y con un software apropiado, investigue el efecto de la temperatura en la entalpía de reacción con ambos métodos variando la temperatura de 2 000 a 3 000 K.


**16-99** Usando los datos de entalpía de reacción  $\bar{h}_R$  y el valor de  $K_p$  a 2 800 K, estime el valor de  $K_p$  del proceso de disociación  $O_2 \rightleftharpoons 2O$  a 3 000 K.


**16-100** Considere un vaso de agua en una habitación a  $25^\circ C$  y 100 kPa. Si la humedad relativa en la habitación es de 70 por ciento y el agua y el aire están en equilibrio térmico, determine *a*) la fracción molar del agua en el aire de la habitación, *b*) la fracción molar del vapor de agua en el aire adyacente a la su-

perficie del agua, y *c*) la fracción del molar del aire en el agua cerca de la superficie.

**16-101** Repita el problema 16-100 con una humedad relativa de 25 por ciento.

**16-102** Un refresco carbonatado está totalmente cargado con gas  $CO_2$  a  $17^\circ C$  y 600 kPa, de manera que toda la masa de refresco está en equilibrio termodinámico con la mezcla de  $CO_2$  y vapor de agua. Ahora considere una botella de soda de 2 L. Si el gas  $CO_2$  en esa botella se fuera a liberar y a almacenar en un contenedor a  $20^\circ C$  y 100 kPa, determine el volumen del contenedor.

**16-103**  Tabule el logaritmo natural de la constante de equilibrio en función de un rango de temperaturas entre 298 a 3 000 K para la reacción de equilibrio  $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ . Compare sus resultados con los obtenidos combinando los valores del ln de  $K_p$  para las dos reacciones de equilibrio  $CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2$  y  $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$  dados en la tabla A-28.

**16-104**  Se quema alcohol etílico [ $C_2H_5OH(g)$ ] a  $25^\circ C$  en una cámara de combustión adiabática de flujo estacionario con 90 por ciento de exceso de aire que también entra a  $25^\circ C$ . Determine la temperatura de flama adiabática de los productos a 1 atm, suponiendo que la única reacción significativa de equilibrio es  $CO_2 \rightleftharpoons CO + \frac{1}{2}O_2$ . Grafique la temperatura de flama adiabática al variar el porcentaje de exceso de aire de 10 a 100 por ciento.

**16-105** Demuestre que mientras la extensión de la reacción de disociación  $\alpha X_2 \rightleftharpoons 2X$  sea menor que 1,  $\alpha$  se expresa como

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4 + K_p}}$$

**16-106** Demuestre que cuando las tres fases de una sustancia pura están en equilibrio, la función de Gibbs de cada fase es la misma.

**16-107** Demuestre que cuando las dos fases de un sistema de dos componentes están en equilibrio, la función de Gibbs de cada fase de cada componente es la misma.

**16-108** Utilizando la ley de Henry, demuestre que los gases disueltos en un líquido se pueden extraer calentando el líquido.

### Problemas para el examen de fundamentos de ingeniería

**16-109** De las reacciones dadas a continuación, la reacción cuya composición de equilibrio a una temperatura especificada no resulta afectada por la presión es

- $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons H_2O$
- $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons CO_2$
- $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$
- $N_2 \rightleftharpoons 2N$
- todas las anteriores

**16-110** De las reacciones que se dan en seguida, la reacción cuyo número de moles de productos aumenta por la adición de gases inertes en la cámara de reacción a presión y temperatura constantes es

- a)  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$   
 b)  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$   
 c)  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$   
 d)  $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{N}$   
 e) todas las anteriores

**16-111** Si la constante de equilibrio para la reacción  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  es  $K$ , la constante de equilibrio para la reacción  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{O}_2$  a la misma temperatura es

- a)  $1/K$ ,                      b)  $1/(2K)$                       c)  $2K$   
 d)  $K^2$                               e)  $1/K^2$

**16-112** Si la constante de equilibrio para la reacción  $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$  es  $K$ , la constante de equilibrio para la reacción  $\text{CO}_2 + 3\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 3\text{N}_2$  a la misma temperatura es

- a)  $1/K$                               b)  $1/(K + 3)$                       c)  $4K$   
 d)  $K$                                       e)  $1/K^2$

**16-113** La constante de equilibrio para la reacción  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  a 1 atm y 1 500 °C se da como  $K$ . De las reacciones que se dan en seguida, todas a 1 500 °C, la reacción que tiene una constante de equilibrio diferente es

- a)  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2$                               a 5 atm  
 b)  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$                               a 1 atm  
 c)  $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$                               a 2 atm  
 d)  $\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 3\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$                               a 5 atm  
 e)  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 3\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 3\text{N}_2$                               a 1 atm

**16-114** Se calienta aire húmedo a una temperatura muy alta. Si la composición de equilibrio consiste en  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NO}$ , el número de relaciones de constantes de equilibrio que se necesita para determinar la composición de equilibrio de la mezcla es

- a) 1                                      b) 2                                      c) 3  
 d) 4                                      e) 5

**16-115** Se quema propano  $\text{C}_3\text{H}_8$  con aire, y los productos de combustión consisten en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{NO}$ . El número de relaciones de constantes de equilibrio que se necesitan para determinar la composición de equilibrio de la mezcla es

- a) 1                                      b) 2                                      c) 3  
 d) 4                                      e) 5

**16-116** Considere una mezcla de gases que consiste en tres componentes. El número de variables independientes que se necesitan especificar para fijar el estado de la mezcla es

- a) 1                                      b) 2                                      c) 3  
 d) 4                                      e) 5

**16-117** El valor de la constante de Henry para gas  $\text{CO}_2$  disuelto en agua a 290 K es 12.8 MPa. Considere agua expuesta al aire atmosférico a 100 kPa que contiene 3 por ciento de  $\text{CO}_2$  por volumen. En condiciones de equilibrio de fases, la fracción molar del gas  $\text{CO}_2$  disuelto en agua a 290 K es

- a)  $2.3 \times 10^{-4}$                       b)  $3.0 \times 10^{-4}$                       c)  $0.80 \times 10^{-4}$   
 d)  $2.2 \times 10^{-4}$                       e)  $5.6 \times 10^{-4}$

**16-118** La solubilidad del gas nitrógeno en caucho a 25 °C es  $0.00156 \text{ kmol/m}^3 \cdot \text{bar}$ . Cuando se establece el equilibrio de fases, la densidad del nitrógeno en una pieza de caucho colocada en una cámara de gas nitrógeno a 300 kPa es

- a)  $0.005 \text{ kg/m}^3$                       b)  $0.018 \text{ kg/m}^3$                       c)  $0.047 \text{ kg/m}^3$   
 d)  $0.13 \text{ kg/m}^3$                       e)  $0.28 \text{ kg/m}^3$

### Problemas de diseño y ensayo

**16-119** Una turbina de gas (ciclo Brayton) colocada en la estación de bombeo de un ducto de gas natural utiliza gas (metano) como combustible. Se succiona aire al interior de la turbina a 101 kPa y 25 °C; y la relación de presiones de la turbina es 8. El gas natural se inyecta en la cámara de combustión de modo que el exceso de aire sea de 40 por ciento. Determine el trabajo neto específico producido por esta máquina y la eficiencia total de ésta.

**16-120** Un ingeniero sugirió que se usara la disociación de agua a alta temperatura para producir un combustible de hidrógeno. Se ha diseñado un reactor-separador que puede trabajar con temperaturas tan altas como 4 000 K y presiones hasta de 5 atm. El agua entra a este reactor-separador a 25 °C. El separador divide los diversos constituyentes de la mezcla en flujos separados, cuya temperatura y presión corresponden a las del reactor-separador. Estos flujos se enfrían luego a 25 °C y se almacenan en tanques a presión atmosférica con la excepción de cualquier agua remanente, que se devuelve al reactor para repetir el proceso. El gas hidrógeno de estos tanques se quema luego con una cantidad estequiométrica de aire para suministrar calor a una planta de generación eléctrica. El parámetro que caracteriza este sistema es la relación del calor liberado al quemar el hidrógeno con respecto a la cantidad de calor que se utiliza para generar el gas hidrógeno. Seleccione la presión y la temperatura de operación para el reactor-separador que maximice esta relación. ¿Puede ser esta relación alguna vez mayor que la unidad?

**16-121** Un artículo publicado en la *Reno Gazette-Journal* del 18 de mayo de 1922, cita a un inventor que dice que él ha convertido el agua en combustible para un vehículo de motor en un descubrimiento que incrementaría la eficiencia del motor, ahorraría gasolina y reduciría el esmog. También había una fotografía de un automóvil que el inventor modificó para que funcione con la mitad de agua y mitad de gasolina. El inventor afirma que las chispas de los polos catalíticos en el motor convertido descomponen el agua en oxígeno e hidrógeno, que se quemarían con la gasolina. Agrega que el hidrógeno tiene una densidad energética superior que el carbono y que la alta densidad energética le permite tener más potencia. El inventor afirma que la eficiencia en el consumo de combustible de su automóvil aumentó de 20 mpg (millas por galón) a más de 50 mpg de gasolina a consecuencia de la conversión y señala que la conversión ha reducido de manera notable las emisiones de hidrocarburos, monóxido de carbono y otros contaminantes del escape.

Evalúe las afirmaciones del inventor y escriba un informe que se entregará a un grupo de inversionistas que estén considerando financiar este invento.

**16-122** Un medio para producir oxígeno líquido a partir del aire atmosférico es aprovechar las propiedades del equilibrio de fases de mezclas de oxígeno y nitrógeno. El sistema se ilustra en

la figura P16-122. En este sistema de reactores en cascada, se enfría aire atmosférico seco en el primer reactor hasta que se forma líquido. De acuerdo con las propiedades de equilibrio de fases, este líquido será más rico en oxígeno que la fase de vapor. El vapor del primer reactor se desecha mientras que el líquido enriquecido en oxígeno sale del primer reactor y se calienta en un intercambiador de calor hasta que sea nuevamente vapor. La mezcla de vapores entra al segundo reactor, donde se enfría nuevamente hasta que se forma un líquido más enriquecido en oxígeno. El vapor del segundo reactor se conduce de regreso al primero, mientras el líquido se conduce a otro intercambiador de calor y otro reactor para repetir una vez más el proceso. El líquido que se forma en el tercer reactor es muy rico en oxígeno. Si los tres reactores se operan a una presión de 1 atm, seleccione las tres temperaturas que producen la máxima cantidad de oxígeno con pureza de 99 por ciento.

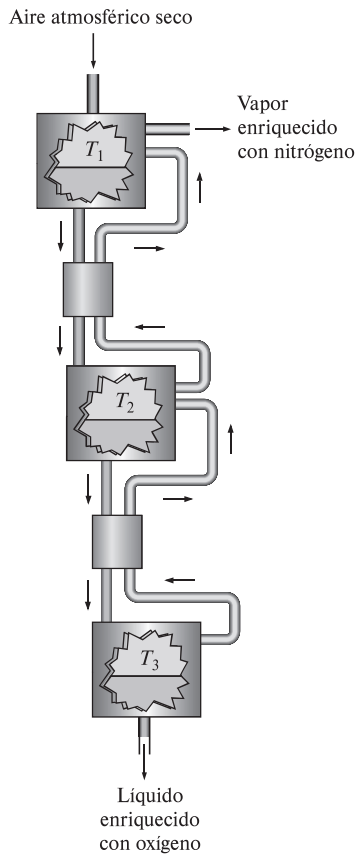


FIGURA P16-122

**16-123** Los automóviles son los principales emisores de contaminantes aéreos como  $\text{NO}_x$ , CO e hidrocarburos (HC). Averigüe los límites legales de estos contaminantes en su área y estime la cantidad total de cada contaminante, en kg, que se produciría en su ciudad si todos los automóviles emitieran contaminantes al límite legal. Mencione sus suposiciones.

**16-124** Para proteger la atmósfera, se ha sugerido que se utilice hidrógeno como combustible en aviones que vuelan grandes alturas. Esto evitaría la formación de dióxido de carbono y otros productos de combustión de carbono. La cámara de combustión de un ciclo de Brayton opera a aproximadamente 400 kPa a estas altitudes. Suponga que existen materiales que permiten una temperatura máxima de 2600 K, y la composición atmosférica a estas altitudes es 21 por ciento de oxígeno y 79 por ciento de nitrógeno en volumen. La presencia de  $\text{NO}_x$  en los gases de escape es crítica a estas altitudes y no pueden exceder de 0.1 por ciento por volumen. Se suministra aire en exceso para controlar la temperatura máxima del proceso de combustión. Determine la cantidad de exceso de aire que se debe utilizar de modo que no se exceda ni la temperatura máxima ni la especificación de  $\text{NO}_x$  máxima permisible. ¿Cuál es la fracción molar de  $\text{NO}_x$  si la especificación de la temperatura máxima rige? Si la especificación de  $\text{NO}_x$  rige, ¿cuál es la temperatura de los gases de combustión?