

“FÍSICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”

Tema 4

La composición como variable termodinámica

4.1 Magnitudes molares parciales

4.2 Potencial químico

4.3 Ecuación de Gibbs- Duhem

4.4 Potencial químico de un componente en una mezcla
gaseosa

4.5 Condición general de equilibrio material

4.1 Magnitudes molares parciales *Tema 4. La composición como variable termodinámica*

“Experimentalmente se observa que las propiedades extensivas no son aditivas”

Ejemplos:

a) 1 L de agua + 1 L de etanol \neq 2 L (a 20 °C y 1 atm, 1,92 L)

b) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ muy exotérmico \Rightarrow entalpía final muy inferior a la suma de la de los dos componentes por separado (en un proceso isobárico $\Delta H = Q_p$)

En general, si mezclamos:

n_A de una sustancia A
 n_B de una sustancia B

$X \neq n_A X_A + n_B X_B$ donde X es una propiedad extensiva

es decir, cada mol de un componente no contribuye al valor total de X con el correspondiente a la propiedad molar

¿cuáles esa contribución?

Respuesta: usaremos el Volumen como propiedad que se puede visualizar mejor

- Supongamos un gran recipiente (ej. una piscina) lleno de una disolución de etanol en agua
- Añadimos una pequeña cantidad de agua, $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$, y medimos el ΔV , el aumento de volumen por mol de agua será:

$$\frac{\Delta V}{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

4.1 Magnitudes molares parciales **Tema 4. La composición como variable termodinámica**

La experiencia indica que:

$$\frac{\Delta V}{\Delta n_{H_2O}} = f(T, P, \text{composición})$$

Procedimiento equivalente: añadir una cantidad infinitesimalmente pequeña de agua a una disolución. La contribución de cada mol de agua al volumen total sería:

$$\bar{V}_{H_2O} = \lim_{\Delta n_{H_2O} \rightarrow 0} \frac{\Delta V}{\Delta n_{H_2O}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_{H_2O}} \right)_{T, P, n_{et}}$$

Volumen molar parcial
del agua en la disolución

En general, para cualquier propiedad extensiva X , la propiedad molar parcial de un componente i es:

$$\bar{X}_i \equiv \left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j}$$

4.1 Magnitudes molares parciales *Tema 4. La composición como variable termodinámica*

Consideremos una propiedad extensiva X tal que:

$$X = X(T, P, n_i)$$

Si se produce una variación infinitesimal en el estado del sistema:

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{T, P, n_{j \neq 1}} dn_1 + \dots$$

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \bar{X}_1 dn_1 + \dots$$

A T y P constantes,

$$dX = \bar{X}_1 dn_1 + \bar{X}_2 dn_2 + \dots$$

Si se integra esta expresión, a T , P y composición constante:

$$X = \bar{X}_1 n_1 + \bar{X}_2 n_2 + \dots = \sum_i n_i \bar{X}_i$$

Regla de aditividad

Una propiedad molar parcial particularmente interesante es la **energía de Gibbs molar parcial**, μ , y se conoce como **POTENCIAL QUÍMICO** :

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

De acuerdo con la regla de aditividad:

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots = \sum_i n_i\mu_i$$

La variación que experimenta la energía de Gibbs de un sistema, al variar de forma infinitesimal T , P y el número de moles es:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

Si el sistema no sufre cambios en la composición: $dn_i = 0$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP$$

que comparamos con: $dG = -SdT + VdP$, **proceso reversible, n_i fija, sólo trabajo P-V**

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

que sustituimos en (1):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

**ecuación clave de la termodinámica química
- sistemas abiertos-**

Sistema de una fase en equilibrio térmico y mecánico, sólo trabajo P-V
(no necesariamente en equilibrio material)

se cumple durante una reacción química irreversible
y en el transporte de materia dentro y fuera del sistema

Obtención de dU en función del potencial químico:

A partir de $G \equiv U + PV - TS$, tenemos: $dU = dG - PdV - VdP + TdS + SdT$

Usando la ecuación (1):

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (1)$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2)$$

esta ecuación puede compararse con $dU = TdS - PdV$, válida para procesos reversibles en un sistema cerrado

Usando $H = U + PV$ y $A = U - TS$ con (2) podemos obtener dH y dA para procesos químicos irreversibles. Reuniendo todos los resultados se tiene:

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dH &= TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \\ dA &= -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dG &= -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \right\}$$

sistema de una fase, en equilibrio térmico y mecánico, sólo trabajo P-V

Supongamos que el **sistema tiene varias fases**, designaremos:

$$\left. \begin{array}{l} - \alpha \equiv \text{índice general de una de las fases del sistema} \\ - G^\alpha \equiv \text{energía de Gibbs de la fase } \alpha \\ - G \equiv \text{energía de Gibbs total del sistema} \end{array} \right\} dG = d\left(\sum_{\alpha} G^\alpha\right) = \sum_{\alpha} dG^\alpha$$

La ecuación de Gibbs para una fase es:

$$dG^\alpha = -S^\alpha dT + V^\alpha dP + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

Sustituyendo en $dG = \sum_{\alpha} dG^\alpha$ obtenemos:

$$dG = -\sum_{\alpha} S^\alpha dT + \sum_{\alpha} V^\alpha dP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \quad (3)$$

La expresión del potencial químico se transforma en:

$$\mu_i^\alpha \equiv \left(\frac{\partial G^\alpha}{\partial n_i^\alpha} \right)_{T, P, n_{j \neq i}^\alpha}$$

Se han tomado T y P iguales para todas las fases. Como S y V son propiedades extensivas, las sumas sobre las entropías y volúmenes de las fases son la entropía y el volumen totales del sistema, y la ecuación **(3)** se convierte en:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

sistema en equilibrio térmico y mecánico, sólo trabajo P-V

Si consideramos un **proceso en una fase a T, P constantes**, $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$ se reduce a:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (4)$$

- Teniendo en cuenta que la energía de Gibbs para una mezcla, a T y P ctes, es:

$$G = n_1\mu_1 + n_2\mu_2 + \dots + n_i\mu_i = \sum_i n_i\mu_i \quad \text{Regla de aditividad}$$

diferenciando:

$$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (5)$$

Comparando (5) con (4):

$$\sum_i n_i d\mu_i = 0$$

Ecuación de Gibbs-Duhem

Aplicable a T y P ctes y deben cumplirla todas las propiedades molares parciales

- Para un sistema binario: $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$

dividiendo por $n_1 + n_2$: $x_1 d\mu_1 + x_2 d\mu_2 = 0$ donde x_i es la fracción molar

4.4 Potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa

Tema 4. La composición como variable termodinámica

Ya hemos dicho que el potencial químico, como cualquier propiedad parcial, depende de T , P y la composición del sistema. Vamos a obtener ecuaciones que relacionan estas magnitudes:

- Consideremos un **GAS IDEAL PURO**: la energía de Gibbs molar parcial es simplemente su energía de Gibbs molar

Recordamos:
$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$$

Para un mol de gas ideal (a T constante):

$$dG = VdP = RT \frac{dP}{P}$$

Integrando entre la presión estándar, P° (1 bar) y una genérica, P :

$$\int_{G^\circ}^G dG = RT \int_{P^\circ}^P \frac{dP}{P} \qquad G = G^\circ + RT \ln \left(\frac{P}{P^\circ} \right)$$

Generalmente suele omitirse P° , pero debe recordarse en ese caso P representa una presión relativa al estado de referencia (por tanto, es adimensional):

$$G = G^\circ + RT \ln P$$

4.4 Potencial químico de un componente en una mezcla gaseosa

Tema 4. La composición como variable termodinámica

- Si se trata de una **MEZCLA DE GASES IDEALES**, la ecuación es formalmente equivalente:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^o} \right)$$

donde: $\mu_i \equiv$ potencial químico de la especie i ; $\mu_i(T, P)$

$\mu_i^o \equiv$ potencial químico de la misma sustancia en el estado de referencia
($P^o = 1 \text{ bar}$); $\mu_i^o(T)$

$P_i \equiv$ presión parcial de la especie i en la mezcla gaseosa

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln P_i$$

(con la presión parcial relativa a la presión estándar)

- Si se trata de una **MEZCLA DE GASES REALES**, sustituimos presión por **fugacidad**:

$$\mu_i^{real} = \mu_i^o + RT \ln \frac{f_i}{P^o}$$

$f_i = \phi_i P_i$, donde ϕ_i es el **coeficiente de fugacidad**

$f_i, \phi_i = f(T, P, \text{fracciones molares})$

$\phi_i > 1$ predominan las repulsiones

$\phi_i = 1$ comportamiento ideal

$\phi_i < 1$ predominan las atracciones

Obtendremos la condición de equilibrio material incluyendo tanto el equilibrio de fases como el equilibrio químico

- Consideremos un **sistema cerrado en equilibrio térmico y mecánico a T y P constantes**:
 - durante una **reacción química** o un **transporte de materia entre fases** irreversibles $dG < 0$
 - en el **equilibrio**, G alcanza su valor mínimo, y $dG = 0$ para cualquier cambio infinitesimal
- A **T y P constantes**, $dT = dP = 0$, y como en el equilibrio $dG = 0$, la ecuación general

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

se transforma en:

$$(6) \quad \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad \text{equilibrio material, sistema cerrado, sólo trabajo } P\text{-}V, T \text{ y } P \text{ constantes}$$

- La energía de Helmholtz A es mínima en el equilibrio a **T y V constantes**, $dA = 0$:

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad \text{equilibrio material, sistema cerrado, sólo trabajo } P\text{-}V, T \text{ y } V \text{ constantes}$$

- La condición de equilibrio material (6) es válida independientemente de cómo el sistema cerrado ha alcanzado el equilibrio (no sólo es válida para el equilibrio alcanzado a T y P o a T y V ctes)

Explicación: Consideremos un proceso reversible infinitesimal, en un sistema cerrado, con trabajo P - V solamente. Se cumplen las siguientes ecuaciones y podemos restarlas:

$$\left. \begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \\ dG &= -SdT + VdP \end{aligned} \right\} \quad \boxed{\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0} \quad (7)$$

proceso reversible, sistema cerrado,
sólo trabajo P - V

Un proceso infinitesimal en un sistema en equilibrio es reversible (porque conecta un estado en equilibrio con otro estado infinitesimalmente próximo); en consecuencia, la ecuación (7) debe cumplirse para cualquier cambio infinitesimal en un sistema que ha alcanzado el equilibrio material.

- Si el sistema alcanza el equilibrio material a **T y P ctes: G mínima en el equilibrio**
- Si el sistema alcanza el equilibrio material a **T y V ctes: A mínima en el equilibrio**

En otras condiciones ni A ni G tienen por qué ser mínimas, pero en todos los casos se cumple la ecuación (7) que es la **condición general de equilibrio material**