

Introducción a los sistemas multicomponentes



El volumen molar parcial

Propiedades molares parciales

El potencial químico

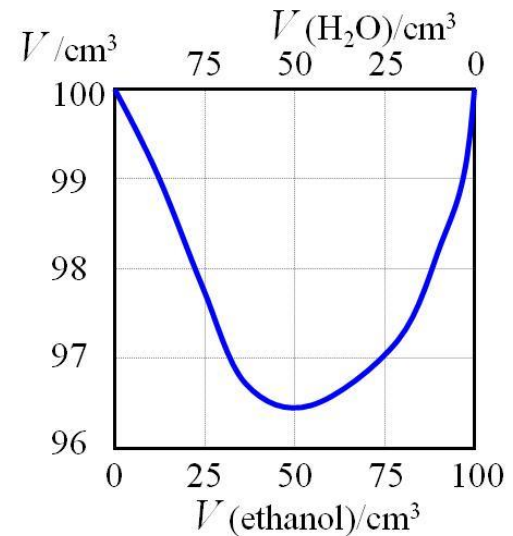
Condición de equilibrio material

La regla de las fases

El volumen molar parcial

Los volúmenes de sustancias diferentes no son aditivos

$$V_{\text{agua}} + V_{\text{etanol}} \neq V_{\text{agua+etanol}}$$



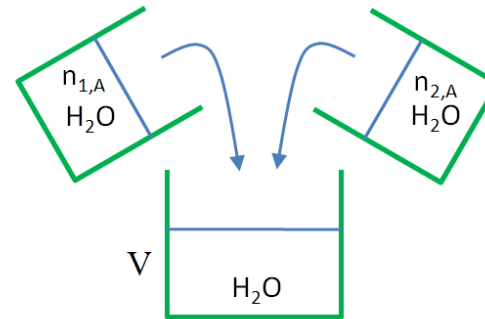
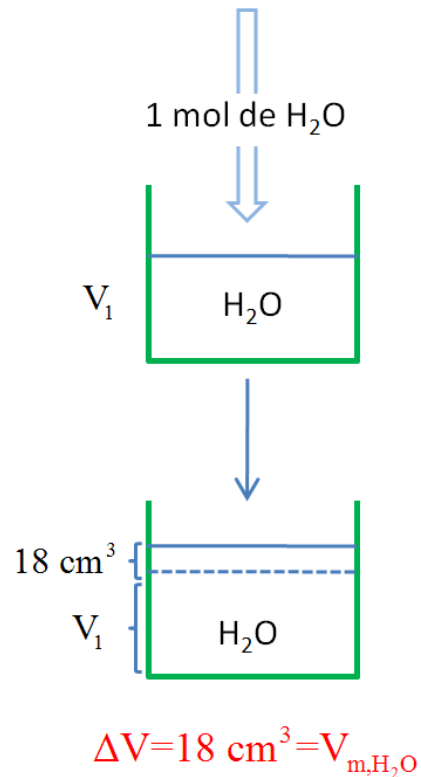
Otras propiedades, como la masa, sí son aditivas

El volumen y la energía no son aditivos porque dependen de las interacciones intermoleculares, y éstas dependen de la composición

El volumen molar parcial

Contribución de cada componente al volumen de la mezcla

Si mezclo dos porciones de **la misma sustancia**:

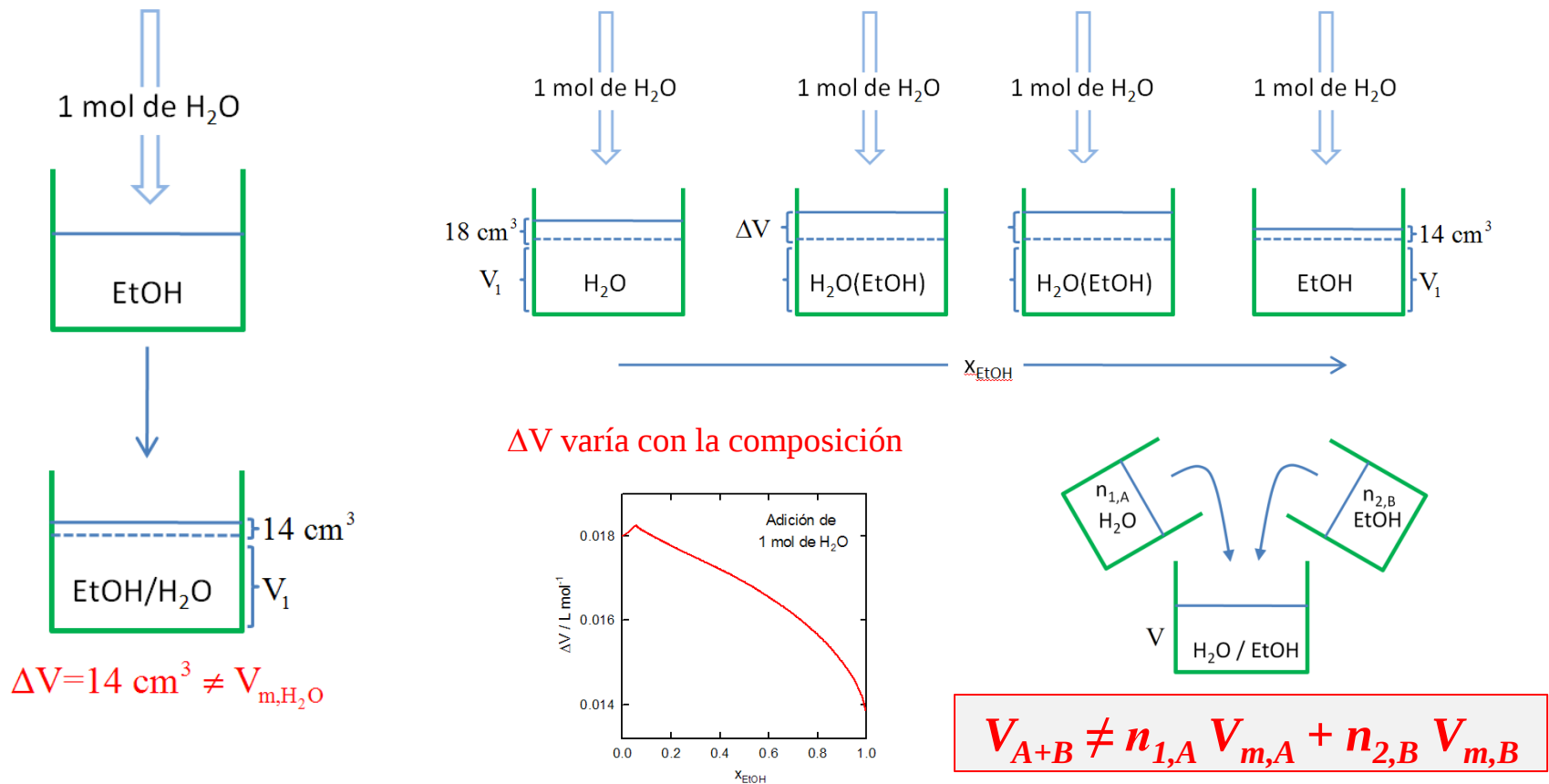


$$V = n_{1,A} V_{m,A} + n_{2,A} V_{m,A}$$

El volumen molar parcial

Contribución de cada componente al volumen de la mezcla

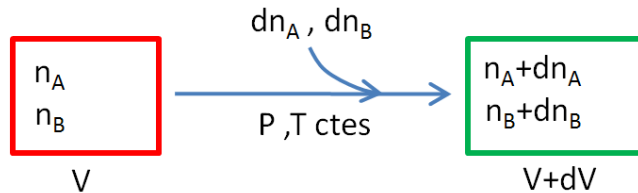
Si mezclamos dos porciones de distintas sustancias:



El volumen molar parcial

Definición:

$$\bar{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$



$$dV = \left[\begin{array}{l} \text{Variación de } V \text{ debido al cambio de } n_A, \text{ manteniendo } P, T \text{ y } n_B \text{ ctes.} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{P, T, n_B} dn_A \\ \bar{V}_A \end{array} \right] + \left[\begin{array}{l} \text{Variación de } V \text{ debido al cambio de } n_B, \text{ manteniendo } P, T \text{ y } n_A \text{ ctes.} \\ \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{P, T, n_A} dn_B \\ \bar{V}_B \end{array} \right]$$

$$dV = \bar{V}_A dn_A + \bar{V}_B dn_B \quad (P, T \text{ ctes})$$

El volumen molar parcial

$$\int_0^V dV = \int_0^{n_A} \bar{V}_A dn_A + \int_0^{n_B} \bar{V}_B dn_B$$

► V es función de estado $\Rightarrow \int_0^V dV = V - 0 = V$

$$V = \int_0^{n_A} \bar{V}_A dn_A + \int_0^{n_B} \bar{V}_B dn_B \neq f(\text{camino seguido en la integración})$$

► Como $\bar{V}_A, \bar{V}_B = f(x_A, x_B)$ Expresar $dn_A, dn_B = f(x_A, x_B)$

fracción molar

nº moles totales

$$\begin{aligned} n_A &= n^T x_A \\ n_B &= n^T x_B \end{aligned} \Rightarrow \begin{aligned} dn_A &= n^T dx_A + x_A dn^T \\ dn_B &= n^T dx_B + x_B dn^T \end{aligned}$$

► Facilitar integración

Camino de composición constante

$x_A, x_B = \text{ctes}$

$$\left[\begin{aligned} dn_A &= x_A dn^T \\ dn_B &= x_B dn^T \\ \tilde{V}_A &= \text{cte} \\ \tilde{V}_B &= \text{cte} \end{aligned} \right] \Rightarrow \begin{aligned} \int_0^{n_A} \bar{V}_A dn_A &= \bar{V}_A x_A \int_0^{n^T} dn^T = \bar{V}_A x_A n^T = \bar{V}_A n_A \\ \int_0^{n_B} \bar{V}_B dn_B &= \dots = \bar{V}_B n_B \end{aligned}$$

$$V = \bar{V}_A n_A + \bar{V}_B n_B$$

Propiedades molares parciales

Para cualquier propiedad extensiva Y (p.ej. V , m , G , U , S ,...)

Definición:

$$\bar{Y}_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i} \right)_{P, T, n_{j \neq i}}$$

Sustancias
puras $\rightarrow$

$$\bar{Y}_i = Y_{m,i} = \frac{Y}{n_i}$$

Relaciones útiles:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \sum_{i=1}^N \bar{Y}_i \cdot dn_i$$

$$Y = \sum_{i=1}^N \bar{Y}_i \cdot n_i$$

Introducción a los sistemas multicomponentes

El volumen molar parcial

Propiedades molares parciales



El potencial químico

Condición de equilibrio material

La regla de las fases

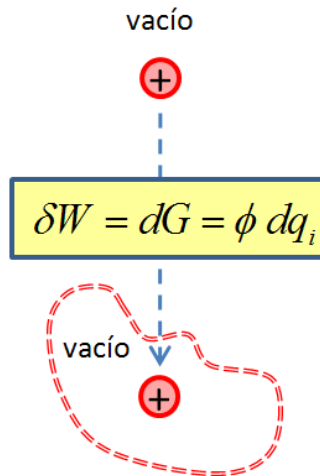
El potencial químico

El potencial químico es la propiedad molar parcial de G

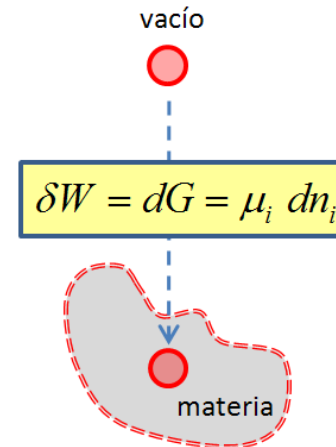
Definición:

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

Sólo interacciones
electrostáticas (cargas ideales)



Cualquier tipo de interacciones
y mezcla (partículas reales)



El potencial químico

¿Porqué es tan útil el potencial químico?

Marca la dirección en qué se mueven las moléculas (si pueden)

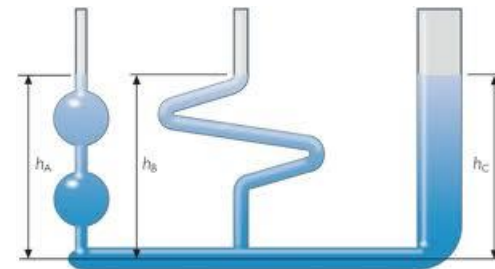
Marca la dirección en que reaccionan las moléculas (si pueden)

Las moléculas se mueven, o reaccionan, desde donde tienen mayor potencial químico hacia donde el potencial químico es menor



$\Delta h \neq 0$

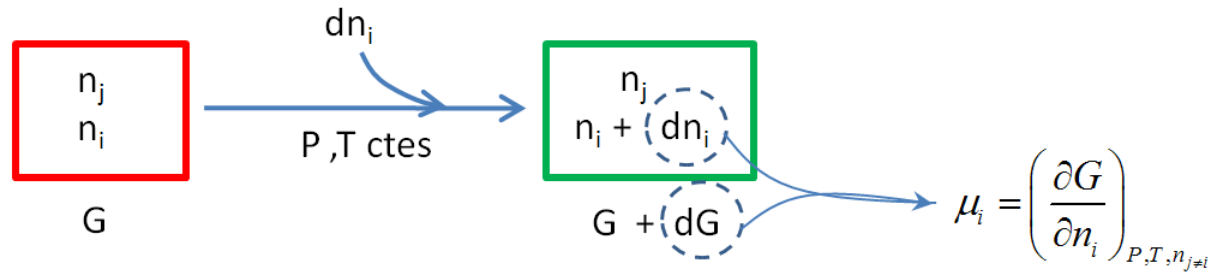
El sistema y el proceso alcanzan el equilibrio cuando se igualan los potenciales químicos



$\Delta h = 0$

El potencial químico

¿Cómo se relaciona el cambio en G y μ_i ?



► Lecciones anteriores:

Sistema cerrado
Composición fija



$$dG = -SdT + VdP$$

► Analogía con el volumen:



$$dG = \sum_i \bar{G}_i dn_i = \sum_i \mu_i dn_i \quad (P, T \text{ ctes})$$

Sistema con variaciones
de P , T y n_i permitidas

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

El potencial químico

¿Cómo se relacionan U , H y A con μ_i ?

Expresión para dH ?

$$G = H - TS$$

$$H = G + TS$$

$$dH = dG + TdS + SdT$$

Expresión para dG

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

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

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, P, n_{j \neq i}}$$

Expresión para dU ?

$$H = U + PV$$

$$U = H - PV$$

$$dU = dH - PdV - VdP$$

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_{j \neq i}}$$

Expresión para dA ?

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

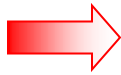
$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}}$$

Introducción a los sistemas multicomponentes

El volumen molar parcial

Propiedades molares parciales

El potencial químico



Condición de equilibrio material

La regla de las fases

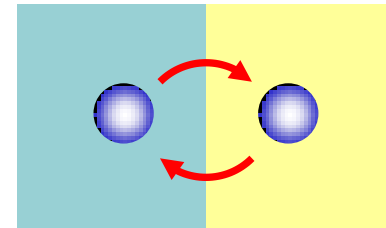
Condición de equilibrio material

¿Qué entendemos por equilibrio material?

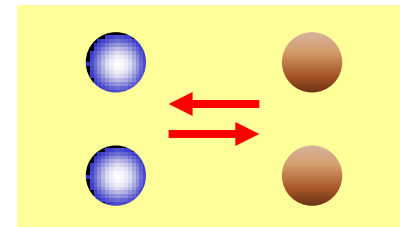
El equilibrio de cualquier proceso que dé lugar a un cambio en el número de moles de los componentes de cualquier fase del sistema.

En la práctica, dos procesos:

Intercambio de materia
entre dos fases



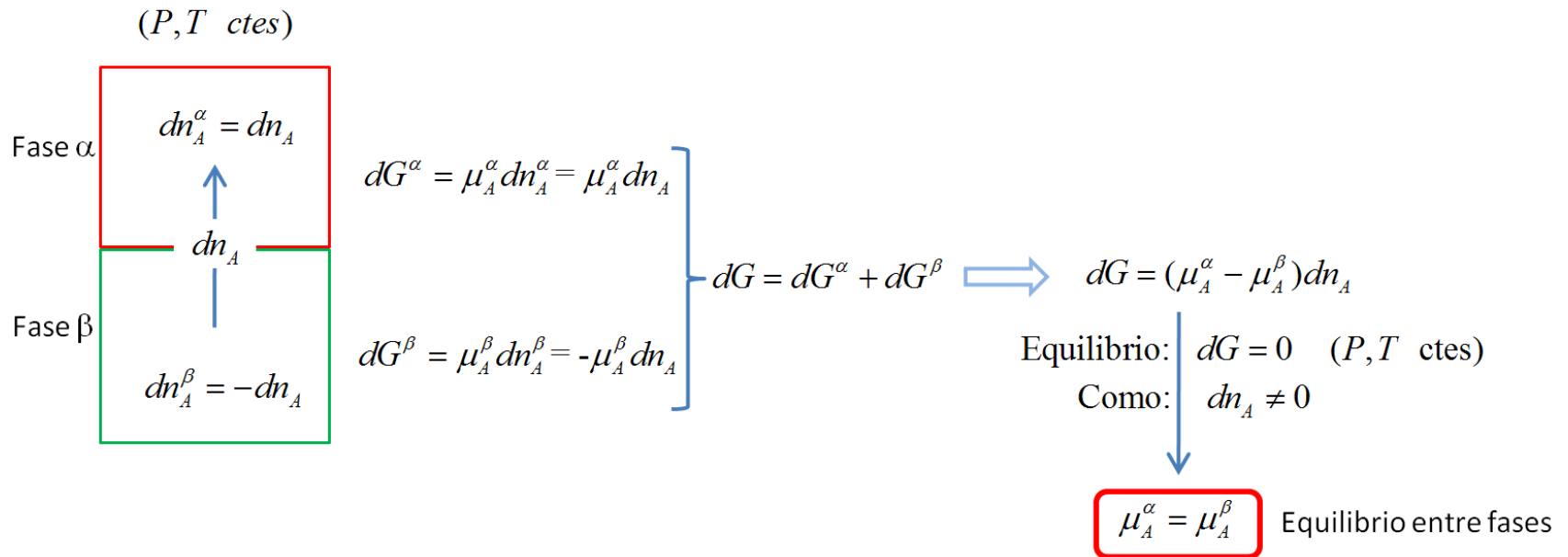
Reacciones químicas



Condición de equilibrio material

Intercambio de materia entre dos fases α y β

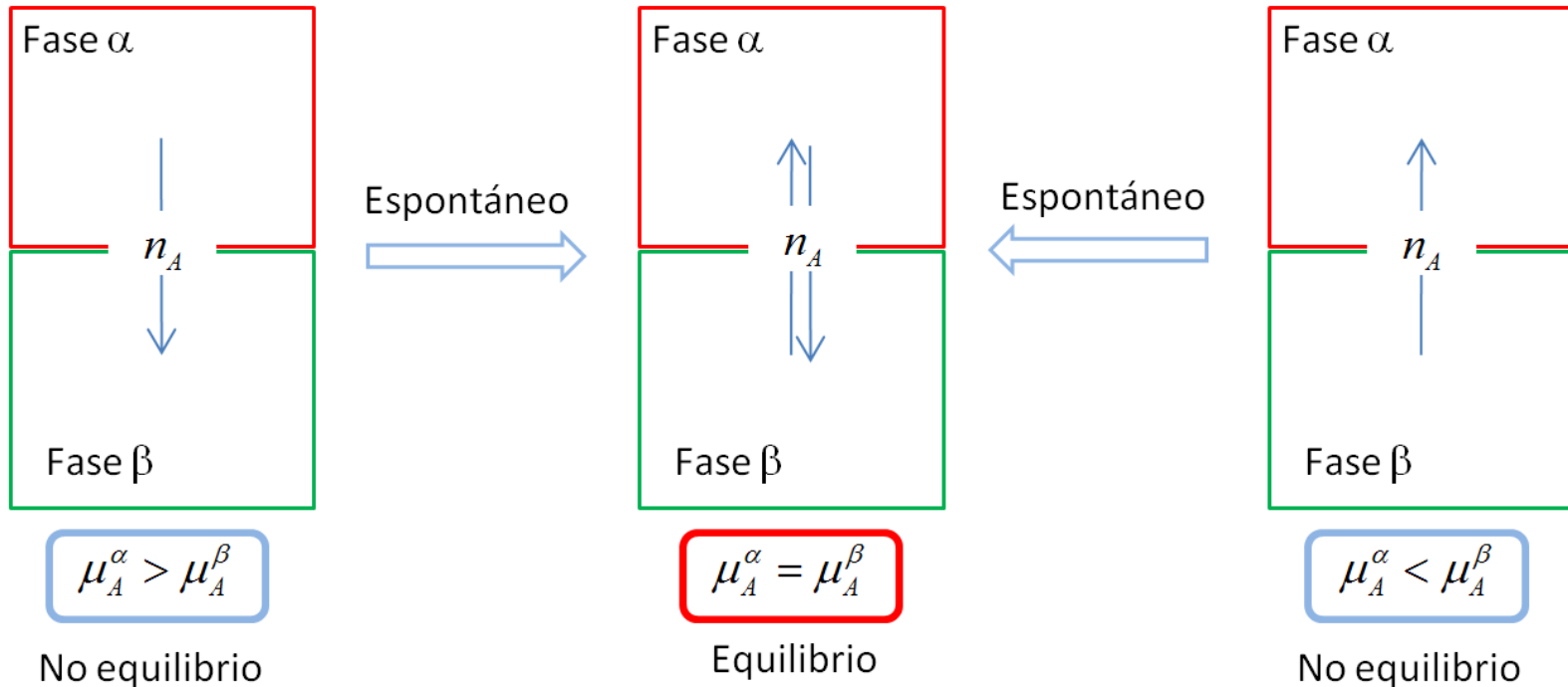
Descripción del proceso en equilibrio



Condición de equilibrio material

Intercambio de materia entre dos fases α y β

Descripción de la evolución hacia el equilibrio



Condición de equilibrio material

Reacciones químicas

Grado de avance de la reacción ξ



1 mol de reacción significa que

se han consumido $|v_A|$ moles de A
se han consumido $|v_B|$ moles de B
se han producido $|v_C|$ moles de C
se han producido $|v_D|$ moles de D

ha habido una variación (<0) de v_i moles de cada reactivo i

ha habido una variación (>0) de v_i moles de cada producto i

variación de los moles de la especie i

Δn_i

$<0 \text{ ó } >0$

variación de los moles de la especie i
1 mol de reacción

v_i

$<0 \text{ ó } >0$

x nº moles de reacción

ξ

$<0 \text{ ó } >0$

Condición de equilibrio material

Reacciones químicas

Descripción del proceso en equilibrio

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \quad (P, T \text{ ctes})$$

A partir de la definición de ξ : $dn_i = \nu_i d\xi$

$$dG = \sum_i \nu_i \mu_i d\xi$$

$$dG = d\xi \sum_i \nu_i \mu_i$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i$$

Equilibrio: $dG = 0 \quad (P, T \text{ ctes})$

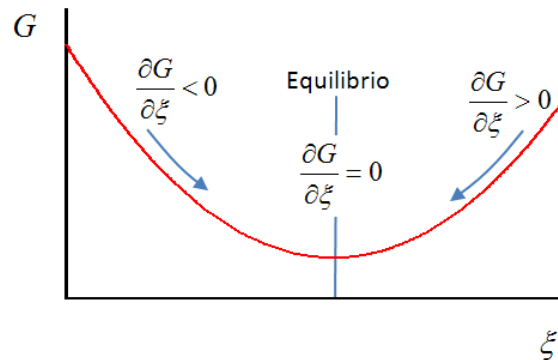
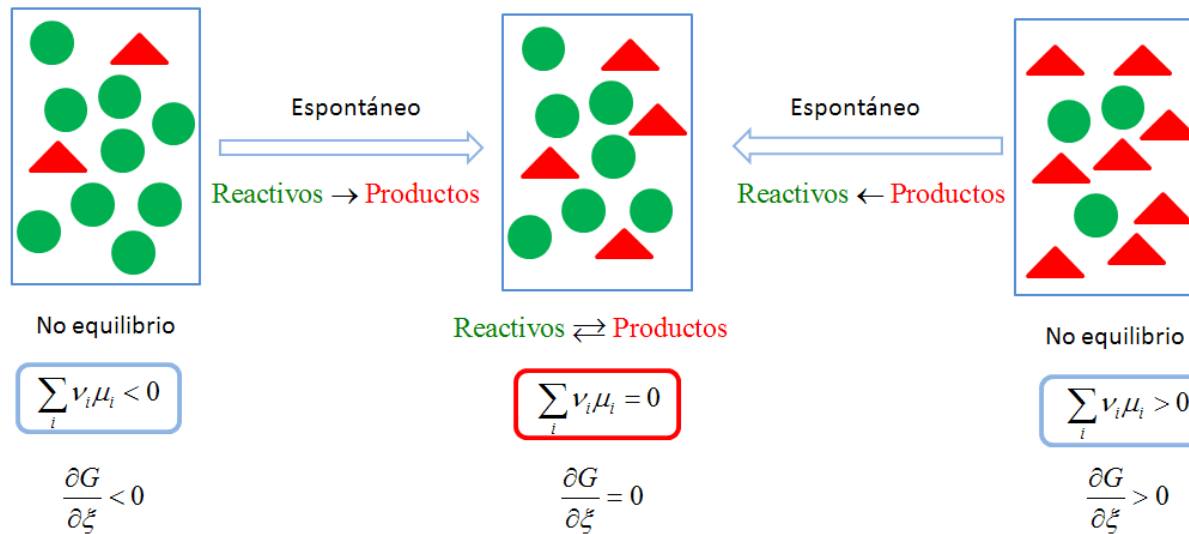
Como: $d\xi \neq 0$

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad \text{Equilibrio químico}$$

Condición de equilibrio material

Reacciones químicas

Descripción de la evolución hacia el equilibrio



Introducción a los sistemas multicomponentes

El volumen molar parcial

Propiedades molares parciales

El potencial químico

Condición de equilibrio material

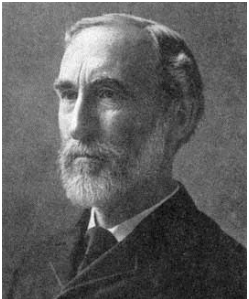


La regla de las fases

La regla de las fases

¿Cuántas variables intensivas independientes definen el estado (intensivo) del sistema?

Por ejemplo, si fijamos P y T , ¿quedará determinada la densidad (y cualquier otra propiedad intensiva)?



Josiah W. Gibbs
(1839-1903)

Sí, en el caso del agua pura

No, en el caso de una disolución de sal en agua

P y T no son independientes, en el caso de una mezcla de agua y hielo

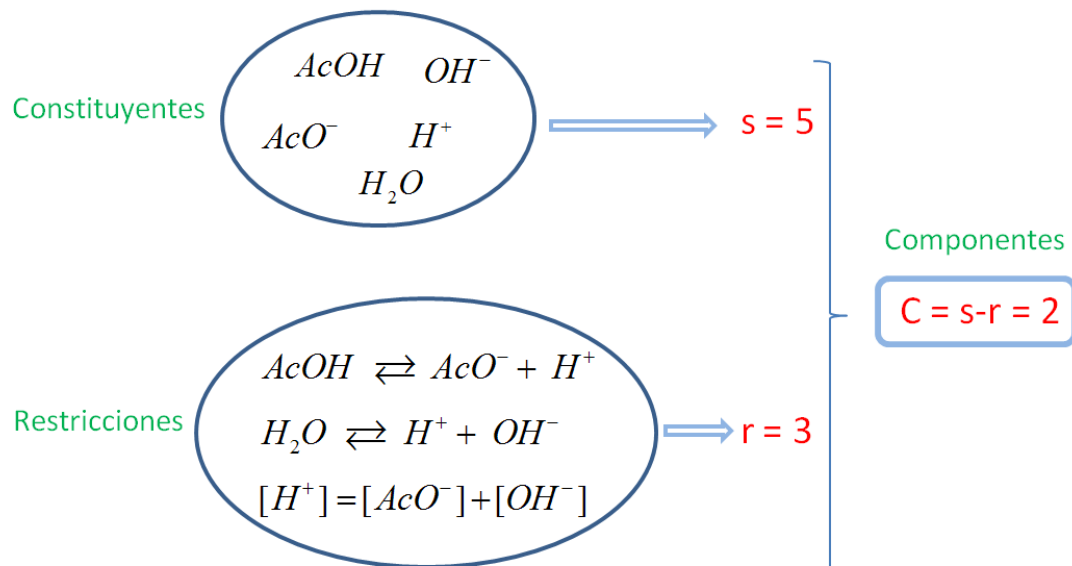
La respuesta depende únicamente del número de componentes (C) y fases (F) presentes en el sistema

La regla de las fases

¿Cómo se calcula el número de componentes C ?

Entendemos por número de componentes, el máximo número de especies químicas presentes en el sistema, cuya cantidad puede variarse independientemente

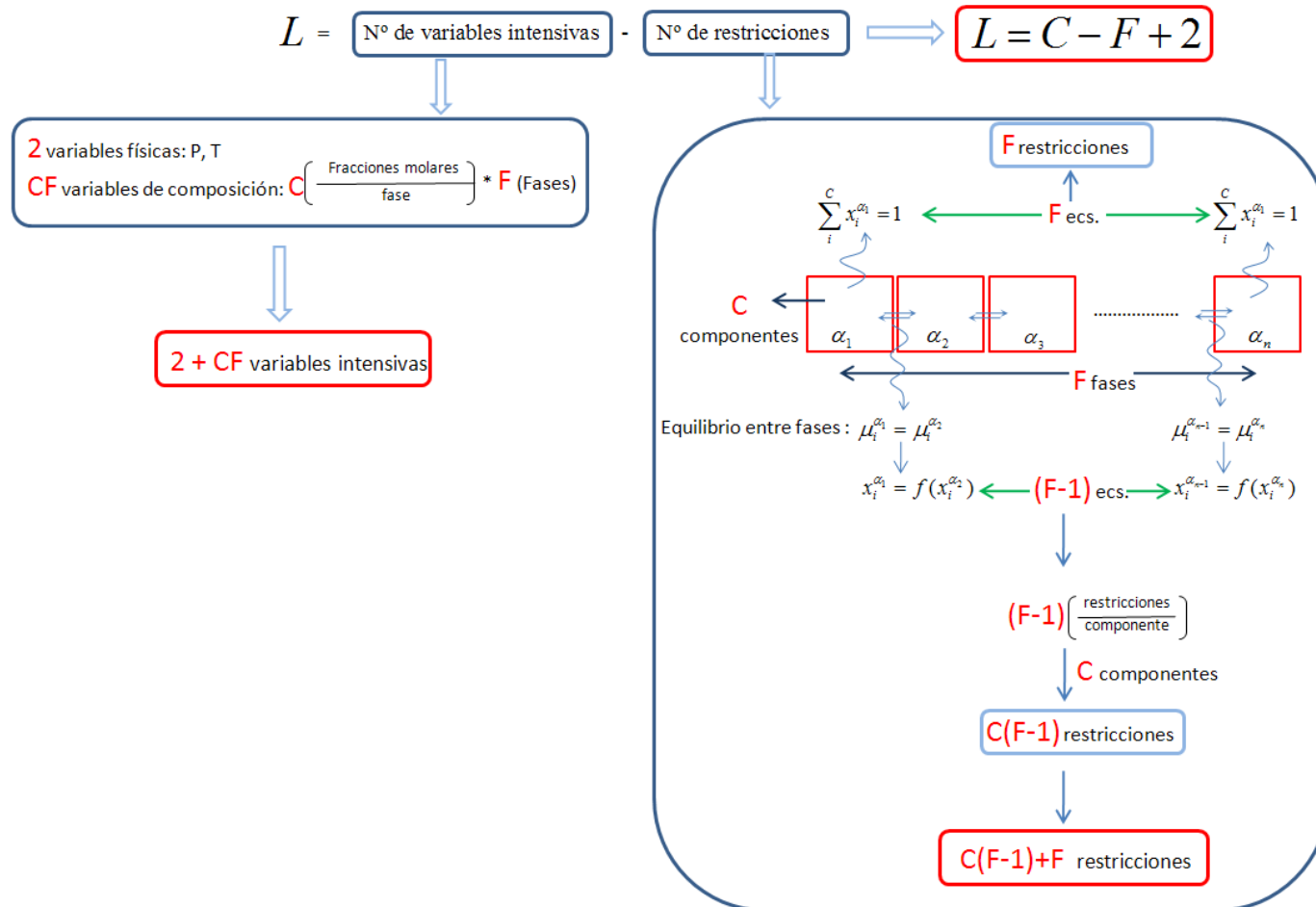
Por ejemplo, una disolución de ácido acético en agua:



La regla de las fases

El número de variables intensivas independientes, que definen el estado intensivo del sistema, recibe el nombre de número de grados de libertad L

$$L = C - F + 2$$



La regla de las fases

Aplicación al diagrama de fases de una sustancia pura ($C = 1$)

