



ICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”

Tema 4

La composición como variable termodinámica

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
-- --
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Tema 4. La composición como variable termodinámica



Propiedades molares parciales

Potencial químico

Ecuación de Gibbs- Duhem

Potencial químico de un componente en una mezcla

Mezcla

Condición general de equilibrio material

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

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

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ muy exotérmico \Rightarrow entalpía final muy inferior a la suma de la entalpías de los dos componentes por separado (en un proceso isobárico $\Delta H = Q_p$)

¿qué pasa si mezclamos:

sustancia A } $X \neq n_A X_A + n_B X_B$ donde X es una propiedad extensiva
 sustancia B }

¿cómo contribuye cada mol de un componente no contribuye al valor total de X con el mismo peso que el correspondiente a la propiedad molar

¿cuáles es esa contribución?

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

Imaginemos un gran recipiente (ej. una piscina) lleno de una disolución de etanol en agua. Si añadimos una pequeña cantidad de agua, $\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}$, y medimos el ΔV , el aumento de volumen del sistema, el aumento de agua será:

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

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



encia indica que:

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

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

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

Volumen molar parcial
del agua en la disolución

Por tanto, para cualquier propiedad extensiva X, la propiedad molar parcial de un componente *i* es:

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

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

nos una propiedad extensiva X tal que:

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

duce una variación infinitesimal en el estado del sistema:

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

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

stantes,

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

Para 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

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Tema 4. La composición como variable termodinámica

Químico

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

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

o con la regla de aditividad:

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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

que experimenta la energía de Gibbs de un sistema, al variar de forma independiente la temperatura T , la presión 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: $dn_i = 0$

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

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

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

Si sustituimos en (1):

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

ante una reacción química irreversible que implica el intercambio de materia dentro y fuera del sistema

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)

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Tema 4. La composición como variable termodinámica

Químico



de dU en función del potencial químico:

$$G \equiv U + PV - TS, \text{ tenemos: } dU = dG - PdV - VdP + TdS + SdT$$

ecuación (1):

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

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

...ón puede compararse con $dU = TdS - PdV$, válida para procesos reversibles en cerrado

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

$$\left. \begin{aligned} TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \\ TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \end{aligned} \right\}$$

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

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



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

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

La expresión de Gibbs para una fase es:

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

Al sustituir 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 definición del potencial químico se transforma en:

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

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Tema 4. La composición como variable termodinámica

úimico

nado T y P iguales para todas las fases. Como S y V son propiedades extensivas, sobre las entropías y volúmenes de las fases son la entropía y el volumen totales a , 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



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

mos un **proceso en una fase a T, P constantes**, $dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$

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

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

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

ando:

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

ando (5) con (4):

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

Ecuación de Gibbs-Duhem

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

istema binario: $n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$

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

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Químico de un **Tema 4. La composición como variable termodinámica** y una mezcla gaseosa

Es sabido 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

Entonces:

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

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

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

Integrando entre la presión estándar, P^0 (1 bar) y una genérica, P :

$$\int_{G^0}^G dG = RT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} \qquad G = G^0 + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

Como a menudo suele omitirse P^0 , pero debe recordarse en ese caso P representa una presión relativa al estado de referencia (por tanto, es adimensional):

$$G = G^0 + RT \ln P$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

de una **MEZCLA DE GASES IDEALES**, la ecuación es formalmente equivalente:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left(\frac{P_i}{P^0} \right)$$

μ_i ≡ potencial químico de la especie i; $\mu_i(T, P)$

μ_i^0 ≡ potencial químico de la misma sustancia en el estado de referencia
($P^0 = 1 \text{ bar}$); $\mu_i^0(T)$

P_i ≡ presión parcial de la especie i en la mezcla gaseosa

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i$$

(con la presión parcial relativa a la presión estándar)

de una **MEZCLA DE GASES REALES**, sustituimos presión por **fugacidad**:

$f_i = \phi_i P_i$, 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

$$\mu_i^0 + RT \ln \frac{f_i}{P^0}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
--
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

La condición de equilibrio material incluyendo tanto el equilibrio de fases como el equilibrio químico

se alcanza en un **sistema cerrado en equilibrio térmico y mecánico a T y P constantes:**

Para una **reacción química** o un **transporte de materia entre fases** irreversibles **$dG < 0$**

hasta que el sistema alcanza el equilibrio, G alcanza su valor mínimo, y **$dG = 0$** para cualquier cambio infinitesimal

de estado, **$dT = dP = 0$** , y como en el equilibrio **$dG = 0$** , la ecuación general

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

se reduce a:

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

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

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

La ecuación de equilibrio material **(6)** es válida independientemente de cómo el sistema

alcanza el equilibrio (no sólo es válida para el equilibrio alcanzado a T y P o

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70
 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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

$$\left. \begin{aligned} T + VdP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \\ G = -SdT + VdP \end{aligned} \right\}$$

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad (7)$$

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 permanece en el equilibrio material.

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

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

En estas 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**

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

 ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70