

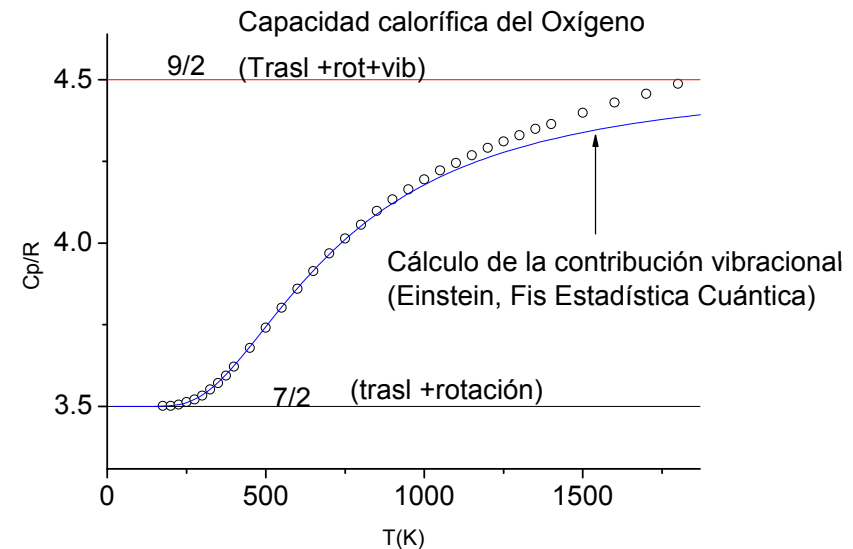
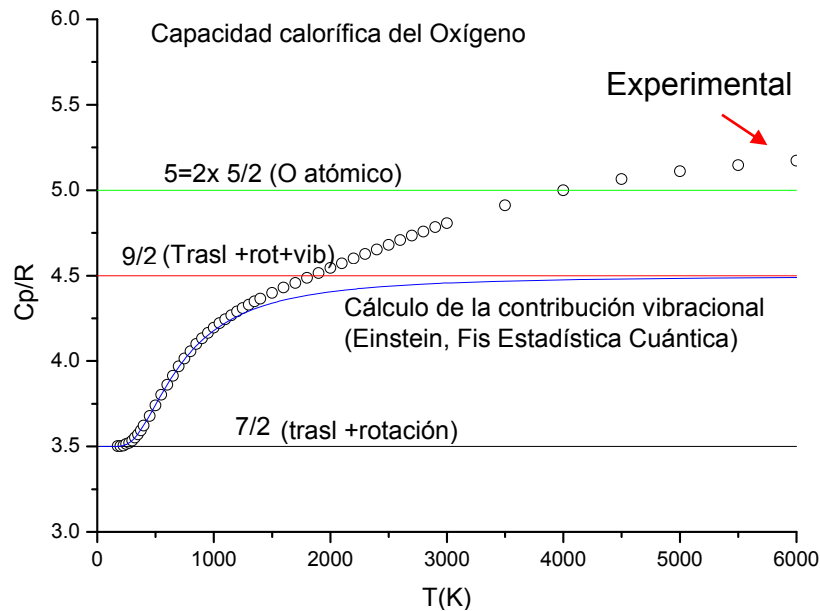
# Propiedades de materiales

- 1) Mezcla de gases ideales con capacidad calorífica no constante.
- 2) Reacciones químicas entre gases. Ley de acción de masas.  
Calor de reacción.
- 3) Gases no ideales. Desarrollo del virial. Ley de estados correspondientes para gases
- 4) Disoluciones diluidas. Presión osmótica (ley de van't Hoff).  
Presión de vapor (ley de Raoult). Ley de reparto. Ley de Henry.  
Solutos cargados: Ec. de Nernst

# Gas ideal (otra vez)

Hasta ahora se ha supuesto  $c_V = \text{cte}$  (ej. 3.26  $U = cRT$ , con  $c = 3/2$  para g.i. monoatómico y  $c = 5/2$  para diatómico), pero **no necesariamente es cierto**.

El resultado  $c_V = 3R/2$  para g.i monoatómico y  $c_V = 5R/2$  para diatómico se basa en un resultado de Física Estadística Clásica de la energía cinética media de traslación y rotación de las moléculas muy preciso excepto a muy bajas temperaturas. Sin embargo otras formas de absorber energía (vibración, disociación, excitación electrónica, ionización,...) no se pueden describir por la FE Clásica



**Aceptamos  $c_V(T)$  como una propiedad característica de cada gas ideal.**

# Gas ideal

La propiedad esencial de un gas ideal es que las moléculas no interactúan (no hay fuerzas entre ellas). Usando la Física Estadística, se deducen las siguientes consecuencias, ya conocidas si  $c = \text{cte}$ , pero válidas también cuando no lo es:

a) Ec de estado mecánica:  $PV = NRT$

b) Para un gas ideal de un componente  $u = u(T)$

c) Para un gas ideal de  $r$  componentes  $F$  (también  $S$  y los demás potenciales termodinámicos) es la suma de la que tendrían los componentes separados a la misma temperatura y ocupando cada uno el mismo volumen que la mezcla.

$$F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_r) = F_1(T, V, N_1) + F_2(T, V, N_2) + \dots + F_r(T, V, N_r)$$

**Presiones parciales de una mezcla de gases ideales:**

$P_r \equiv$  presión que tendría cada gas ocupando él solo el volumen total a la misma  $T$

Derivando respecto de  $V$ , a  $T = \text{cte}$  se obtiene la presión que es la suma de las presiones parciales:

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, N_1, N_2, \dots} = -\left[\left(\frac{\partial F_1}{\partial V}\right)_{T, N_1} + \left(\frac{\partial F_2}{\partial V}\right)_{T, N_2} + \dots + \left(\frac{\partial F_r}{\partial V}\right)_{T, N_r}\right] = P_1 + P_2 + \dots + P_r$$

# Energía, entropía y energía libre de una mezcla de gases ideales

Consideremos un componente sólo (el  $j$ -ésimo) ocupando el volumen total. ( $1 \leq j \leq r$ )

**La energía interna:**  $U_j = N_j u_j(T)$ ;  $dU_j = \left( \frac{\partial U_j}{\partial T} \right)_V dT = \frac{dU_j}{dT} dT = N_j c_{Vj}(T) dT \Rightarrow$

$$U_j = N_j u_{j0} + N_j \int_{T_0}^T c_{Vj}(T) dT$$

$$u_{j0} \equiv u_j(T_0) = cte$$

Siendo  $T_0$ , y  $P_0$  (que no entra en la energía) una temperatura y presión arbitrarias, por ejemplo  $T_0 = 173.15 \text{ K}$  y  $P_0 = 1 \text{ bar} = 0.1 \text{ MPa}$  (condiciones normales) o  $T_0 = 298.15 \text{ K}$ ,  $P_0 = 1 \text{ atm}$  (condiciones standard)

Para entender el significado de la constante  $u_{j0}$  supongamos que tomásemos  $T_0 = 0$  (extrapolando la ley de los gases ideales hasta  $T \rightarrow 0$ , aunque no se cumple realmente):

\* La integral sería la energía cinética del movimiento de las moléculas

\*  $u_{j0}$  sería una constante característica para cada gas que representa la energía potencial interna de una molécula en reposo

\*  $u_{j0}$  se toma arbitrariamente para los elementos químicos y se determina experimentalmente para los compuestos.

**La entropía:** Análogamente al gas ideal con  $c_v = cte$

$$dS_j = \frac{dU_j}{T} + \frac{P_j}{T} dV = N_j \frac{c_{vj}(T)dT}{T} + N_j R \frac{dV}{V} \Rightarrow S_j = N_j s_{j0} + N_j \int_{T_0}^T \frac{c_{vj}(T)}{T} dT + N_j R \ln \frac{V}{V_0}$$

$$S_j(T, V) = N_j s_{j0} + N_j \int_{T_0}^T \frac{c_{vj}(T)}{T} dT + N_j R \ln \left( \frac{V}{N_j v_0} \right)$$

Aquí  $v_0$  es el volumen que ocupa 1 mol del gas ideal a  $T_0$  y  $P_0$ .

\*  $v_0$  es igual para todos los gases ideales (por eso no lleva subíndice  $j$ )

\* Por ejemplo, si se toma  $T_0, P_0$  condiciones normales (IUPAC 1982)

$$v_0 = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{8.3145 \text{ J/mol.K} \times 273.15 \text{ K}}{10^5 \text{ Pa}} = 0.02271 \text{ m}^3/\text{mol} = 22.71 \text{ l/mol}$$

Si se toman  $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ,  $P_0 = 1 \text{ atm}$  (condiciones standard IUPAC, diferentes de las NIST)

$$v_0 = \frac{RT_0}{P_0} = \frac{8.3145 \text{ J/mol.K} \times 298.15 \text{ K}}{1.013 \times 10^5 \text{ Pa}} = 0.02447 \text{ m}^3/\text{mol} = 24.47 \text{ l/mol}$$

$s_{j0}$  es la entropía del gas a  $T_0$  y  $P_0$

\* Es una constante imposible de determinar teóricamente si no se usa la Física Estadística Cuántica (de Fermi o de Bose, según el caso) para deducirla y luego se particulariza a las condiciones en que la Estadística Clásica es buena aproximación.

(Callen, 16.73 da el valor teórico para un gas monoatómico de partículas de spin nulo y sin grados internos de libertad, obtenido originalmente por O. Sackur y HM Tetrode, en 1912)

\* Se puede determinar experimentalmente midiendo  $c_P(T, P_0)$  (incluyendo los calores latentes de fusión y evaporación) desde 0 a  $T_0$ , aunque a muy bajas temperaturas la sustancia real sea sólida, líquida o cuántica:

$$s_{j0} \equiv s_j(T_0, P_0) = \int_0^{T_0} \frac{c_{jP}(T)}{T} dT$$

\* Los datos de  $s_{j0}$  están tabulados para muchos gases (ej. Handbook of Chemistry and Physics)

\* Muchas veces no importa el valor de  $s_{j0}$  o no se conoce bien por lo que se le da un valor arbitrario (ej. Tabla 9.1 de Callen da  $s_0 \equiv 0$  por convenio para el agua líquida en el punto triple, pero la verdadera entropía **no es** ese valor)

## La energía libre de la mezcla de gases ideales

Para una mezcla de gases ideales la energía y la entropía son la suma de las que tienen cada uno por separado ocupando el mismo volumen y a la misma temperatura

Se justifica con argumentos de física estadística: la energía de las moléculas de un gas no cambia porque estén presentes las del otro ya que no hay fuerzas entre ellas, y la entropía tampoco cambia, ya que al ser puntuales la presencia de unas no reduce el volumen accesible a las otras.

Desde el punto de vista termodinámico esta propiedad no puede demostrarse: es una condición más que tienen que cumplir los gases para ser ideales. Es posible imaginar dos gases que sean ideales cada uno por separado pero no la mezcla, si por ejemplo las moléculas de uno atraen a las del otro pero no a las del mismo.

$$F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_r) = \sum_{j=1}^r U_j - T \sum_{j=1}^r S_j =$$

$$\sum_j N_j u_{j0} + \sum_j N_j \int_{T_0}^T c_{vj}(T) dT - T \sum_j N_j s_{j0} - T \sum_j \left[ N_j \int_{T_0}^T \frac{c_{vj}(T)}{T} dT + N_j R \ln \left( \frac{V}{N_j v_0} \right) \right] =$$

$$\sum_j N_j u_{j0} + \sum_j N_j \int_{T_0}^T c_{vj}(T) dT - T \sum_j N_j s_{j0} - T \sum_j N_j \left[ \int_{T_0}^T \frac{c_{vj}(T)}{T} dT \right] - NRT \ln \left( \frac{V}{v_0} \right) + RT \sum_j N_j \ln N_j$$

## El potencial químico

A partir de  $F(T, V, N_1, N_2, \dots, N_j)$  podemos obtener el potencial químico del componente  $j$ .

Derivando  $F$ , con  $V, T = \text{ctes}$  y  $N_m = \text{cte}$ , si  $m \neq j$ )

$$\mu_j(T, V, N_j) \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_{i \neq j}} = u_{j0} + \int_{T_0}^T c_{Vj}(T) dT - Ts_{j0} - T \left[ \int_{T_0}^T \frac{c_{Vj}(T)}{T} dT + R \ln \left( \frac{V}{v_0} \right) \right] + RT(1 + \ln N_j)$$

Es útil escribirlo en función  $T, P$  (usando que  $V = NRT/P$ ) y de la fracción molar  $x_j = N_j/N$

$$\mu_j(T, P, x_j) = u_{j0} + \int_{T_0}^T c_{Vj}(T) dT - Ts_{j0} + RT \left[ 1 - \frac{1}{R} \int_{T_0}^T \frac{c_{Vj}(T)}{T} dT - \ln \left( \frac{RT}{v_0} \right) + \ln P + \ln x_j \right]$$

Que tiene la forma simple:

$$\mu_j(T, P, x_j) = RT[\phi_j(T) + \ln P + \ln x_j]$$

Donde  $\phi_j(T)$  es una función de la temperatura, propiedad de cada gas



# Reacciones químicas entre gases

(Callen, cap 6-4, p. 167)

## Coefficientes de reacción (conservación del número de átomos de cada tipo)

Reacción química, ejemplo:  $4 \text{H}_2 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Pasamos todo al lado DERECHO (simbólicamente):  $0 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} - 4\text{H}_2 - \text{CO}_2$

En general:

$$0 \leftrightarrow \sum_{i=1}^r \nu_i A_i$$

En el ejemplo:  $A_1 = \text{CH}_4$ ,  $A_2 = \text{H}_2\text{O}$ ,  $A_3 = \text{H}_2$ ,  $A_4 = \text{CO}_2$

$$\nu_1 = 1, \quad \nu_2 = 2, \quad \nu_3 = -4, \quad \nu_4 = -1$$

## Variaciones del número de moles

$$\frac{dN_1}{\nu_1} = \frac{dN_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dN_r}{\nu_r} \equiv d\tilde{N} \Rightarrow dN_j = \nu_j d\tilde{N}$$

Integrando:

$$N_j = N_j^0 + \nu_j (\tilde{N} - \tilde{N}^0) = N_j^0 + \nu_j \Delta\tilde{N}$$

E.L. de Gibbs:  $G = U - TS + PV$

$$G = \sum_{j=1}^r \mu_j N_j$$

Rel de Euler:  $U = TS - PV + \mu_1 N_1 + \mu_2 N_2 + \dots$

Equilibrio a  $T, P = \text{ctes} \Leftrightarrow dG = 0$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j = d\tilde{N} \sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0$$

Condición de equilibrio:

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0$$

# Ley de acción de masas

Potencial químico de cada componente teníamos :

$$\mu_j \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial N_j} \right)_{T, P, N_1, N_2, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} = RT [\phi_j(T) + \ln P + \ln x_j]$$

Lo introducimos en la condición de equilibrio

$$\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0$$

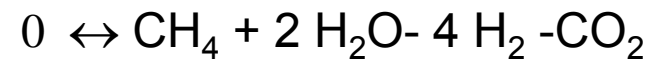
Queda: 
$$\sum_{j=1}^r \nu_j \ln x_j = - \sum_{j=1}^r \nu_j \ln P - \sum_{j=1}^r \nu_j \phi_j(T)$$

Definimos la "constante" de equilibrio (independe de  $x_j$  y  $P$ , pero depende de  $T$ )

$$K_p(T) \equiv e^{-\sum_j \nu_j \phi_j(T)} \Rightarrow \sum_{j=1}^r \nu_j \ln x_j = - \left( \sum_{j=1}^r \nu_j \right) \ln P + \ln K_p(T)$$

Eliminando logaritmos:

$$\prod_{j=1}^r x_j^{\nu_j} = P^{-\sum_j \nu_j} K_p(T) \equiv K_c(P, T)$$



En equilibrio se tiene: 
$$\frac{x(\text{CH}_4) \cdot x(\text{H}_2\text{O})^2}{x(\text{H}_2)^4 x(\text{CO}_2)} = K_c(P, T)$$

Es interesante escribir explícitamente  $\Phi_j(T)$  y  $K_p(T)$

$$\phi_j(T) = 1 + \frac{u_{j0}}{RT} + \frac{1}{RT} \int_{T_0}^T c_{vj}(T) dT - \frac{s_{j0}}{R} - \int_{T_0}^T \frac{c_{vj}(T) dT}{T} - \ln \frac{RT}{v_0}$$

De todos esos el más importante, por mucho, es  $u_{0j}$ , que representa la energía de los enlaces entre los átomos que forman la molécula de cada componente

Si despreciamos todo lo demás,  $K_p$  queda:

$$K_p(T) \equiv e^{-\sum_j \nu_j \phi_j(T)} \cong e^{-\frac{1}{RT} \sum_j \nu_j u_{j0}}$$

$$\sum_j \nu_j u_{j0}$$

es es cambio en la energía de los enlaces químicos que se produce cuando se forma un mol de un compuesto que esté en la derecha de la reacción y su coeficiente sea 1 (cuando  $\Delta \tilde{N} = 1$ ).

La expresión anterior nos indica que cuanto más negativo sea este cambio, más cantidad habrá de los productos (los compuestos con  $\nu > 0$ ) y menos de los reactivos (los que tienen  $\nu < 0$ ) al llegar al equilibrio, pero  $K_p > 0$  y por tanto siempre habrá cierta cantidad de todos ellos. La reacción no puede ser nunca completa, ni agotar totalmente un componente.

Un caso particular muy importante (que se estudiará en Física Estadística de otra forma) es el de un solo tipo de partículas que pueden encontrarse en un estado A o B con energías  $u_A$  y  $u_B$ .

Por ejemplo: átomos de hidrógeno en el estado fundamental ( $n = 1$ ) o en el primer estado excitado ( $n=2$ ). Las energías son  $-13.6 \text{ eV}/n^2$

Se puede ver como una reacción  $A \leftrightarrow B$  o bien  $0 \leftrightarrow -A+B$

Es decir  $v_A = -1$ ,  $v_B = 1$  y  $K_c(T) \cong e^{-\frac{u_B - u_A}{RT}}$

La ley de acción de masas dice:  $\frac{x_A}{x_B} = \frac{N_A}{N_B} = K_c = e^{-\frac{u_B - u_A}{RT}} = e^{-\frac{E_B - E_A}{k_B T}}$

Donde  $E_A$  y  $E_B$  es la energía de un solo átomo en el estado y  $u_A$   $u_B$  la de un mol de ellos.

Este resultado indica que *en equilibrio térmico la probabilidad de que un átomo esté en un estado de energía  $E_B$  es proporcional a*  $e^{-\frac{E_B}{k_B T}}$

Siendo  $k_B = R/\text{Navogadro}$  una constante universal (cte de Boltzmann)

Este resultado se deduce más fácilmente de la Física Estadística, pero como ha visto está implícito en la condición de equilibrio (2 principio de Termodinámica)

**Por ejemplo, para la reacción:  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$**

Tomando  $T_0 = 25^\circ\text{C} = 298.15 \text{ K}$ , y  $P_0 = 100 \text{ kPa} (\cong 1 \text{ atm})$ ,  $v_0 = 24.79 \text{ l/mol}$  y buscando en tablas termoquímicas se tiene:

Para  $\text{H}_2$ :  $h_0 = u_0 + P_0 v_0 = u_0 + RT_0 \equiv 0$ ,  $s_0 = 130.7 \text{ J/mol.K} \Rightarrow u_0/RT_0 = -1$ ,  $s_0/R = 15.72$

Para  $\text{O}_2$   $h_0 = 0$ ,  $s_0 = 205.2 \text{ J/mol.K} \Rightarrow u_0/RT_0 = -1$ ,  $s_0/R = 24.68$

Para  $\text{H}_2\text{O}$   $h_0 = -241.8 \text{ kJ/mol}$ ,  $s_0 = 188.8 \text{ J/mol.K} \Rightarrow u_0/RT_0 = -97.54$ ,  $s_0/R = 22.71$

notas: dan la entalpía  $h_0$ , que es fácil de medir

$h_0$  se hace cero por convenio para los elementos químicos a  $T_0$  y  $P_0$

$h_0$  para compuestos en la reacción en que se producen a partir de los elementos a  $T_0$  y  $P_0$  se denomina "**entalpía de formación**" = cambio en  $H$  que ocurre en la reacción de formación de un mol de compuesto a partir de los elementos, todo a  $T_0$  y  $P_0$ .

Así pues la cte de equilibrio valdrá

$$\begin{aligned} K_p(298.15) &= (RT_0/v_0)^{-1} \cdot \exp[( -2) \cdot (-1-15.72) + (-1) \cdot (-1-24.68) + (+2) \cdot (97.54-22.71)] = \\ &= (P_0) \cdot \exp(2 \cdot 97.54 - 13.70) = 5.9 \cdot 10^{73} \text{ Pa}^{-1} \text{ !!! ( la reacción es "casi" completa)} \end{aligned}$$

## Ejemplo

Se tiene la reacción ,  $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$

A 2000 K la cte de equilibrio vale  $K_p(2000 \text{ K}) = 0.0877 \text{ Pa}^{1/2}$ .

Se ponen 2 moles de  $\text{H}_2\text{O}$  en un vaso cerrado a  $P = 1 \text{ MPa} = \text{cte}$  y  $T = 2000 \text{ K}$

¿Cuántos moles de cada componente habrá cuando se llegue al equilibrio?

**Solución:** Recordemos que definíamos  $\Delta\tilde{N}$  como el número de moles que han reaccionado de los componentes que tienen  $\nu = 1$ . Si conocemos  $\Delta\tilde{N}$  tenemos el número de moles de cada componente:

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = 2 - \Delta\tilde{N}; N_{\text{H}_2} = \Delta\tilde{N}; N_{\text{O}_2} = \Delta\tilde{N} / 2; N = \sum_j N_j = 2 + \Delta\tilde{N} / 2$$

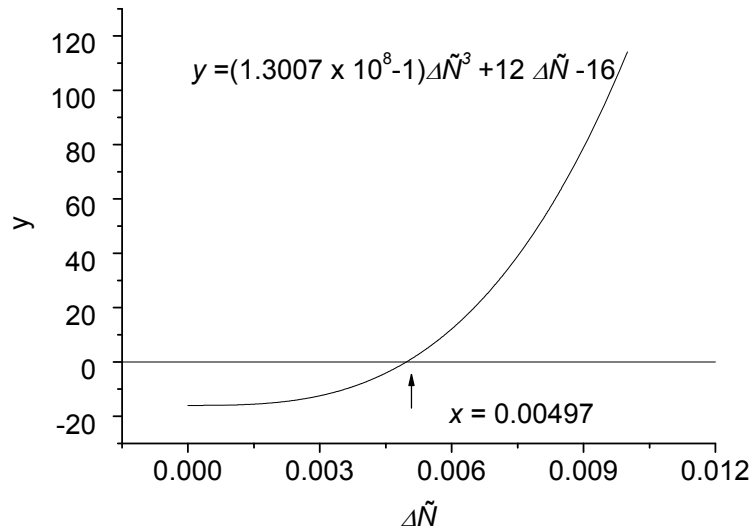
La ley de acción de masas establece que:  $\frac{x_{\text{H}_2} \cdot x_{\text{O}_2}^{1/2}}{x_{\text{H}_2\text{O}}} = P^{-1/2} K_p(T)$

Y las concentraciones son:  $x_j = \frac{N_j}{\sum_j N_j} = \frac{N_j}{2 + \Delta\tilde{N} / 2}; x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{2 - \Delta\tilde{N}}{2 + \Delta\tilde{N} / 2}; x_{\text{H}_2} = \frac{\Delta\tilde{N}}{2 + \Delta\tilde{N} / 2}; x_{\text{O}_2} = \frac{\Delta\tilde{N} / 2}{2 + \Delta\tilde{N} / 2}$

Sustituyendo todo:  $\frac{1}{\sqrt{2}} \frac{(\Delta\tilde{N})^{3/2}}{(2 - \Delta\tilde{N})(2 + \Delta\tilde{N} / 2)^{1/2}} = P^{-1/2} K_p(2000\text{K}) = \frac{0.0877 \text{ Pa}^{1/2}}{\sqrt{10^6 \text{ Pa}}} = 8.77 \times 10^{-5}$

Eliminando raíces y operando se llega a la ecuación:  $(1.3007 \times 10^8 - 1)\Delta\tilde{N}^3 + 12\Delta\tilde{N} - 16 = 0$

Solución gráfica  $\Delta\tilde{N} = 0.00497$



Por tanto:

$$N_{H_2O} = 2 - \Delta\tilde{N} = 1.99503$$

$$N_{O_2} = \Delta\tilde{N} / 2 = 0.002485$$

$$N_{H_2} = \Delta\tilde{N} = 0.00497$$

$$N = N_{H_2O} + N_{H_2} + N_{O_2} = 2 + \Delta\tilde{N} / 2 = 2.002485$$

$$x_{O_2} = \frac{N_{O_2}}{N} = 0.00124 \quad x_{H_2} = \frac{N_{H_2}}{N} = 0.00248$$

$$x_{H_2O} = \frac{N_{H_2O}}{N} = 0.9963$$

# Ley de acción de masas en función de las presiones parciales, para gases

Para la mezcla de gases ideales se cumple:  $PV = NRT$  Dividiendo

Por definición de presión parcial:  $\forall j, P_j V = N_j RT$   $\forall j, \frac{P_j}{P} = \frac{N_j}{N} \equiv x_j$

La ley de acción de masas en función de las concentraciones:

$$\prod_{j=1}^r x_j^{\nu_j} = P^{-\sum_j \nu_j} K_P(T) \equiv K_c(P, T)$$

Sustituyendo  $x_j = P_j/P$  y operando:

$$\prod_{j=1}^r x_j^{\nu_j} = \prod_{j=1}^r (P_j / P)^{\nu_j} = \prod_{j=1}^r P_j^{\nu_j} \prod_{j=1}^r P^{-\nu_j} = \left( \prod_{j=1}^r P_j^{\nu_j} \right) P^{-\sum_j \nu_j} = P^{-\sum_j \nu_j} K_P(T) \Rightarrow$$

$$\prod_{j=1}^r P_j^{\nu_j} = K_P(T)$$



## Aditividad del $\ln K_P(T)$

Consideremos dos reacciones químicas entre gases:  $0 \leftrightarrow \sum_j \nu_j^{(1)} A_j$

$$0 \leftrightarrow \sum_j \nu_j^{(2)} A_j$$

Multipliquemos la primera por un coeficiente cte  $B_1$  y la segunda por otro  $B_2$ , y sumemos las reacciones

Obtenemos la reacción compuesta:  $0 \leftrightarrow \sum_j \nu_j^{(3)} A_j \equiv \sum_j (B_1 \nu_j^{(1)} + B_2 \nu_j^{(2)}) A_j$

En cada una de las dos reacciones individuales se debe cumplir que:

$$\sum_{j=1}^r \nu_j^{(1)} \ln x_j = -\sum_{j=1}^r \nu_j^{(1)} \ln P - \sum_{j=1}^r \nu_j^{(1)} \phi_j(T) = -\sum_{j=1}^r \nu_j^{(1)} \ln P - \ln K_{P1}(T)$$

$$\sum_{j=1}^r \nu_j^{(2)} \ln x_j = -\sum_{j=1}^r \nu_j^{(2)} \ln P - \sum_{j=1}^r \nu_j^{(2)} \phi_j(T) = -\sum_{j=1}^r \nu_j^{(2)} \ln P - \ln K_{P2}(T)$$

Multiplicando respectivamente por  $B_1$  y  $B_2$ , y sumando se obtiene la ley de acción de masas (ejercicio: probarlo) con los exponentes

dados por  $\nu_j^{(3)} = B_1 \nu_j^{(1)} + B_2 \nu_j^{(2)}$  y la cte de equilibrio  $K_{P3}(T)$ :

$$\ln K_{P3}(T) = B_1 \ln K_{P1}(T) + B_2 \ln K_{P2}(T)$$

# Calor de reacción

## (Callen, final de 6-4y de 13-2)

Para la mezcla de gases se tiene:  $H = G + TS = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_j}$

Si se produce una cantidad infinitesimal de reacción de modo que  $\tilde{N}$  cambia en una cantidad infinitesimal  $d\tilde{N}$  (recordemos que la definición de  $\tilde{N}$  es  $dN_j \equiv \nu_j d\tilde{N}$ )

$$dH = \frac{dH}{d\tilde{N}} d\tilde{N} = \frac{dG}{d\tilde{N}} d\tilde{N} - T \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{dG}{d\tilde{N}} \right)_{P, N_j} d\tilde{N}$$

Por otro lado:  $dG = -SdT + VdP + \sum_j \mu_j dN_j \underset{P, T = \text{ctes}}{=} \sum_j \mu_j dN_j = \left( \sum_j \nu_j \mu_j \right) d\tilde{N}$

$$\frac{dG}{d\tilde{N}} = \sum_j \nu_j \mu_j = 0, \text{ en equil., pero } \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{dG}{d\tilde{N}} \right)_{P, N_j} \neq 0$$

Sustituyendo arriba:  $\frac{dH}{d\tilde{N}} \equiv \left( \frac{\partial H}{\partial \tilde{N}} \right)_{T, P} = -T \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_j \nu_j \mu_j \right)_{P, N_j} \equiv \text{calor de reacción}$

Se puede usar la expresión de  $\mu_j$  para gases ideales y sustituir en función de  $K_p(T)$

El término más importante en el calor de reacción es  $\sum \nu_j \mu_{0j}$  (ejercicio: deducirlo)

## Calor de reacción en función de $K_P(T)$

Para la mezcla de gases se tiene:  $\mu_j = RT[\phi_j(T) + \ln P + \ln x_j]$

$$\begin{aligned}\frac{dH}{d\tilde{N}} &= -T \frac{\partial}{\partial T} \left( \sum_j \nu_j \mu_j \right)_{P, N_j} = \\ &= -T \frac{\partial}{\partial T} RT \left( \sum_j \nu_j \phi_j + \ln P \sum_j \nu_j + \sum_j \nu_j \ln x_j \right) = -\sum_j \nu_j \mu_j - RT^2 \frac{d}{dT} \sum_j \nu_j \phi_j \\ &= RT^2 \frac{d}{dT} \ln K_P(T)\end{aligned}$$

$$\frac{dH}{d\tilde{N}} = RT^2 \frac{d}{dT} \ln K_P(T)$$

Se anula en equilibrio

Relación de van't Hoff (para reacciones poco apartadas del equilibrio)

# Gases no ideales: desarrollo del virial

Para un gas ideal se tiene:  $\frac{Pv}{RT} = 1$

Para un gas no ideal será:  $\frac{Pv}{RT} = \varphi(\rho, T); \rho \equiv \frac{1}{v} = \text{densidad en moles/m}^3$

("gas"  $\equiv$  interacción débil entre las moléculas  $\Rightarrow \rho$  pequeña)

El gas se aproximará más a ideal a menor densidad.  $\varphi(\rho, T)$  se puede desarrollar en serie de Taylor para  $\rho \cong 0$  :

$$\varphi(\rho, T) = A(T) + B(T)\rho + C(T)\rho^2 + D(T)\rho^3$$

Para  $\rho \rightarrow 0$  el gas se debe comportar como ideal, luego  $A=1$

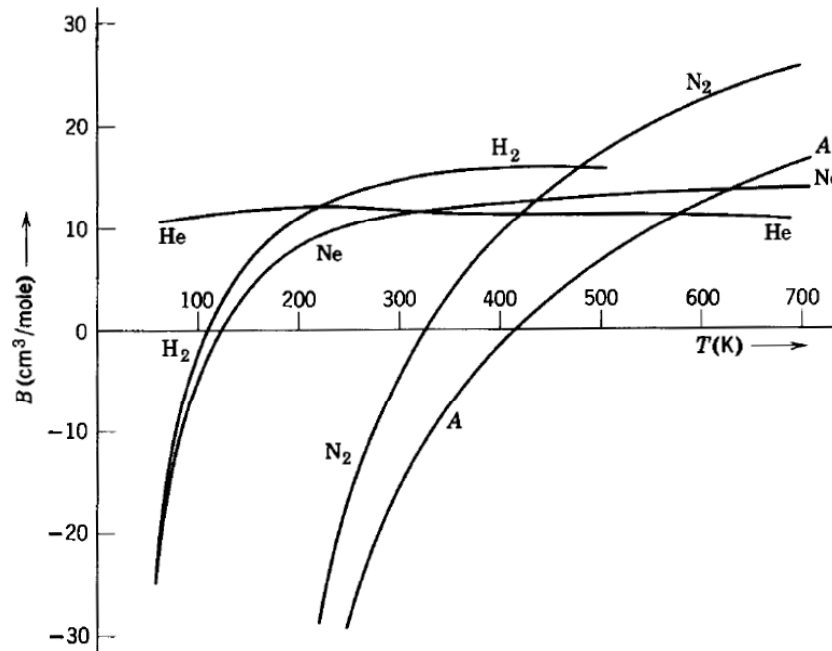
Escribiendo en función del volumen específico queda:

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \quad \text{Desarrollo del virial}$$

La función de Helmholtz se escribe como:

$$f = f_{ideal} + RT \left[ \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{2v^2} + \frac{D(T)}{3v^3} + \dots \right] \quad \text{basta hacer que } P = - \left( \frac{\partial f}{\partial v} \right)_T \text{ para comprobarlo}$$

## 2º coeficiente del virial: ejemplos reales de gases sencillos



$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots$$

Física Estadística, muestra que:

$$B(T) = 2\pi \int_0^{\infty} \left( 1 - e^{-\frac{U(r)}{k_B T}} \right) r^2 dr$$

$U(r)$  = energía potencial de interacción de dos moléculas ( $r$  = distancia).

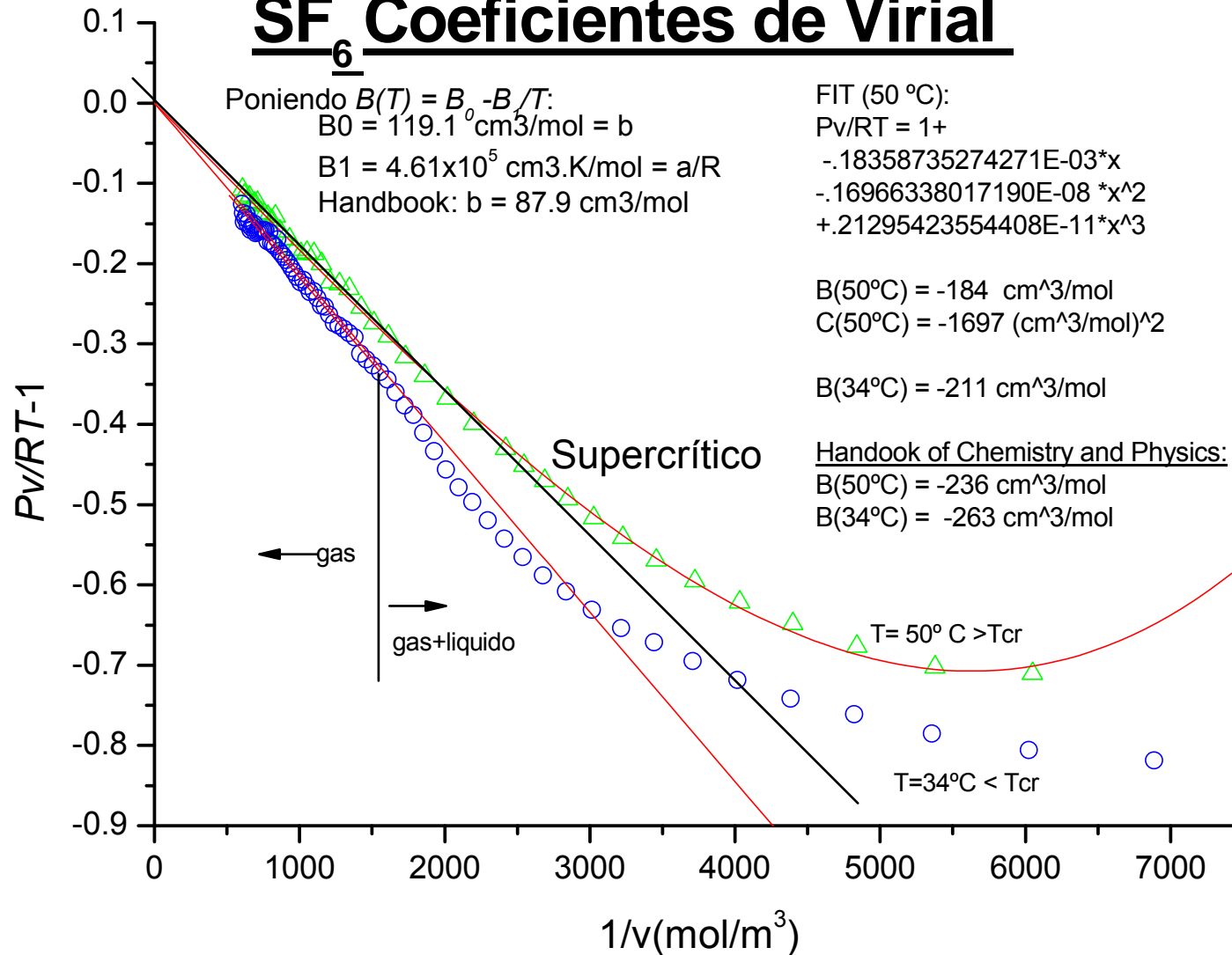
La medida de  $B(T)$  da idea de cómo es la fuerza entre las moléculas

Ejercicios:

- 1) Probar que los  $B(T)$  experimentales se ajustan a la ley  $B(T) = B_0 - B_1/T$  ( $B_0, B_1 = \text{ctes}$ )
- 2) Mostrar que debe ser así si la energía potencial es  $U(r) = -\alpha/r^n$  para  $r > r_0$  y  $U(r) = \infty$  para  $r < r_0$  con  $\alpha$  muy pequeño.
- 2) Obtener los coeficientes  $A, B, C$  para un gas teórico de van der Waals

# 2º coeficiente del virial: SF<sub>6</sub>

## SF<sub>6</sub> Coeficientes de Virial



# Ley de estados correspondientes

## van der Waals:

La ecuación de estado es **universal** si se escribe en función de las variables reducidas  $P' = P/P_{cr}$ ,  $T' = T/T_{cr}$  y  $v' = v/v_{cr}$

Las demás funciones termodinámicas **reducidas** también se escriben de forma universal.

Ejs:  $s' \equiv \frac{s}{R} = c \ln T' + \ln \left( v' - \frac{1}{3} \right) + cte$        $h' \equiv \frac{27b}{8a} h = T' \left( c + \frac{3v'}{3v'-1} \right) - \frac{9}{4v'}$

## Otros sistemas (no es una ley rigurosa)

Se observa que se pueden obtener comportamientos bastante generales empleando variables reducidas. Muchos gases no obedecen la ec. De estado de van der Waals pero tienen comportamientos similares (por ejemplo se cumple que

$$\frac{P_{cr} v_{cr}}{RT_{cr}} \cong 0.27 \quad (\text{van der Waals: } \frac{3b \frac{a}{27b^2}}{\frac{8a}{27b}} = \frac{3}{8} = 0.375)$$

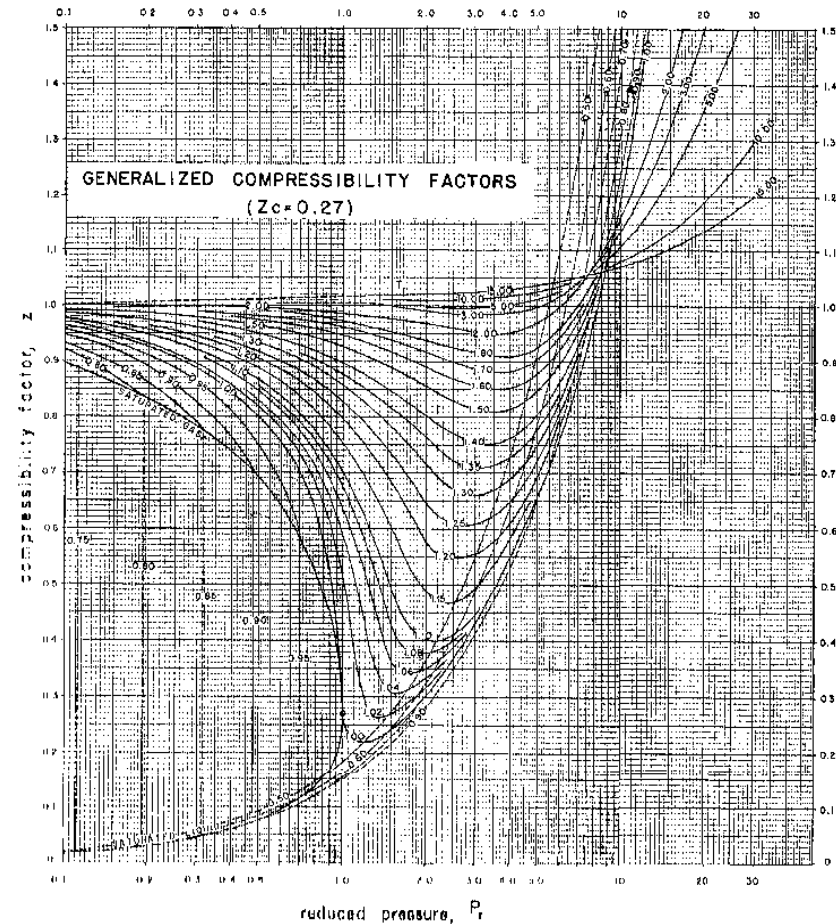
# Ley de estados correspondientes

Gases reales:

La abscisa es  $P' = P/P_{cr}$  (logarítmica)

La ordenada es  $z \equiv Pv/RT$

Cada curva corresponde a una temperatura reducida  $T' = T/T_{cr}$



De una **manera genérica se habla de estados correspondientes** cuando un determinado comportamiento se puede trasladar de unas sustancias a otras sin más que aplicar un cambio de escala en las variables. **Se utiliza también en sólidos.**



# Disoluciones diluías

Sea un sistema **líquido** de dos componentes con números de moles  $N_1$  (disolvente) y  $N_2$  (soluto). Soluto no electrolítico y no reacciona químicamente con el disolvente.

Disolución **diluía**:  $N_1 \gg N_2$ .

Usando argumentos de Física Estadística muy generales se puede escribir la energía libre de Gibbs de la disolución como:

$$G(T, P, N_1, N_2) = N_1 \mu_1^0(T, P) + N_2 \psi(P, T) + N_1 RT \ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} + N_2 RT \ln \frac{N_2}{N_1 + N_2}$$

## Siendo:

$G_0(P, T) = N_1 \mu_1^0(P, T)$  la energía libre de Gibbs del disolvente puro y  $\mu_1^0(P, T)$  su potencial químico.

$\psi(P, T)$  = una función que depende de la energía de interacción entre las moléculas del soluto y las del disolvente (se desprecia la interacción entre las del soluto)

**Los dos últimos términos (negativos) son la entropía de mezcla multiplicada por  $-T$**

**Aproximaciones:**  $\ln \frac{N_1}{N_1 + N_2} = \ln \frac{N_1 + N_2 - N_2}{N_1 + N_2} = \ln \left( 1 - \frac{N_2}{N_1 + N_2} \right) \cong -\frac{N_2}{N_1 + N_2}$   $\ln \frac{N_2}{N_1 + N_2} \cong \ln \frac{N_2}{N_1}$

**Queda:**  $G(T, P, N_1, N_2) \cong N_1 \mu_1^0(T, P) + N_2 \psi(P, T) - N_2 RT + N_2 RT \ln \frac{N_2}{N_1}$

Sea  $x = N_2/N_1$ , Los potenciales químicos del disolvente y del soluto en la disolución son:

$$\mu_1(T, P, x) = \frac{\partial G}{\partial N_1} = \mu_1^0(T, P) + N_2 RT \frac{-N_2/N_1^2}{N_2/N_1} = \mu_1^0(T, P) - \frac{N_2}{N_1} RT = \mu_1^0(T, P) - xRT$$

$$\mu_2(T, P, x) = \frac{\partial G}{\partial N_2} = \psi(P, T) - RT + RT \ln \frac{N_2}{N_1} + RT N_2 \frac{1}{N_2} = \psi(P, T) + RT \ln \frac{N_2}{N_1} = \psi(P, T) + RT \ln x$$

\* Ahora emplearemos estas fórmulas para deducir varias propiedades de las disoluciones

\* El hecho de que  $\mu_2$  contenga el término  $RT \ln x$ , como en una mezcla de gases, hace que algunas propiedades se parezcan

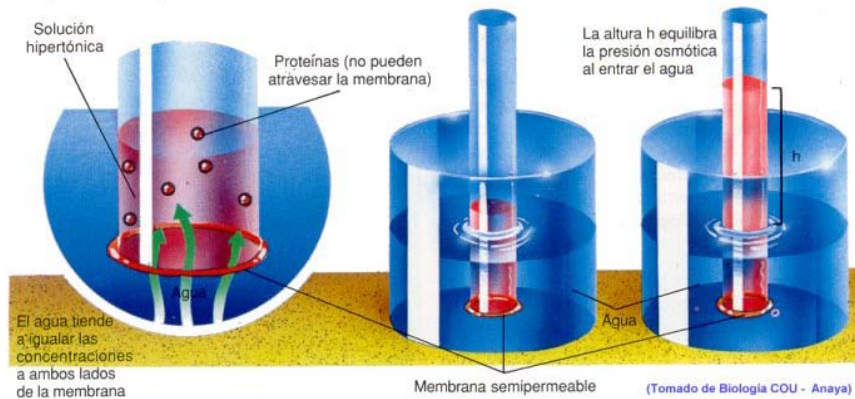
### Ley de acción de masas en disolución

Si los solutos reaccionan químicamente entre sí y se lleva  $\mu_2$  (y los de otros solutos,  $\mu_j$ ) a la condición de equilibrio de reacciones  $\sum_{j=1}^r \mu_j \nu_j = 0$  se obtiene:

$$\left( \sum_{j=1}^r \psi_j(P, T) + RT \ln x_j \right) \nu_j = 0 \Rightarrow \sum_j \nu_j \ln x_j \equiv \ln \left( \prod_j x_j^{\nu_j} \right) = - \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^r \nu_j \psi_j(P, T)$$

**Es decir:**  $\prod_j x_j^{\nu_j} = K_c(P, T)$       **Donde se ha definido:**  $K_c(P, T) \equiv \exp \left[ - \frac{1}{RT} \sum_{j=1}^r \nu_j \psi_j(P, T) \right]$

# Presión osmótica



Supongamos que tenemos una membrana semipermeable: deja pasar el disolvente pero no el soluto. A un lado tenemos disolución a presión atmosférica  $P$  y al otro soluto puro con presión libre  $P'$ .  $P' > P$ : La presión en la disolución es mayor.

$\pi \equiv P' - P$  se llama **presión osmótica**.

Veamos: el disolvente puede pasar, luego la condición de equilibrio es que su potencial químico sea igual a los dos lados:

$$\mu_1(T, P, 0) \equiv \mu_1^0(T, P) = \mu_1(T, P', x) = \mu_1^0(T, P') - xRT \equiv \mu_1(T, P', 0) - xRT$$

Para diferencias  $P' - P$  muy pequeñas la relación entre  $\mu_1(T, P, 0)$  y se obtiene por el desarrollo de Taylor extendido hasta el término lineal:

$$\mu_1(T, P', 0) \cong \mu_1(T, P, 0) + \left( \frac{\partial \mu_1(T, P, 0)}{\partial P} \right)_T (P' - P) \underset{\mu_1(T, P, 0) \cong g}{=} \mu_1(T, P, 0) + v(P' - P)$$

$$v(P' - P) = xRT$$

O bien:

$$\pi V = N_2 RT$$

Sustituyendo arriba:

**Ley de van't Hoff**

# Presión de vapor de una disolución

Consideremos una disolución líquida en equilibrio con su vapor encerradas en una vasija de volumen total constante. Supongamos que el soluto no se evapora

Para el disolvente puro:

$$\mu_1^{liq}(T, P) = \mu_1^{gas}(T, P)$$

Si se añade una pequeña cantidad de soluto al líquido:  
(la presión de equilibrio ha cambiado de  $P$  a  $P'$ )

$$\mu_1^{liq}(T, P') - xRT = \mu_1^{gas}(T, P')$$

Otra vez desarrollamos  $\mu_1$  en serie de Taylor hasta término lineal para obtener su valor a  $P'$ :

$$\mu_1^{liq}(T, P') = \mu_1^{liq}(T, P) + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T (P' - P) = \mu_1^{liq}(T, P) + v_{liq}(P' - P)$$

$$\mu_1^{gas}(T, P') = \mu_1^{gas}(T, P) + \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_T (P' - P) = \mu_1^{gas}(T, P) + v_{gas}(P' - P)$$

Sustituimos arriba:

$$P' - P = - \frac{xRT}{v_g - v_l} \rightarrow \text{Ley de Raoult.}$$

Si  $v_g \gg v_l$  y el gas es ideal:

$$P' - P \equiv \Delta P = - \frac{xRT}{RT/P} = -xP$$

Si la presión es constante (=  $P$  atmosf.) lo que cambia es la temperatura de equilibrio, según Clapeyron.

Se aplica a cualquier transición de fase si el soluto no se disuelve en una de ellas. (**crioscopia y ebulloscopia**)

# Disolución de un soluto en dos disolventes no miscibles. Ley de reparto

Consideremos dos disolventes no miscibles y un soluto que puede disolverse en ambos. El potencial químico del soluto debe ser el mismo en las dos fases:

$$\mu_1^{\text{soluto}}(T, P, x) = \psi_1(P, T) + RT \ln x_1 = \psi_2(P, T) + RT \ln x_2 = \mu_2^{\text{soluto}}(T, P, x)$$

Se obtiene: 
$$\frac{x_2}{x_1} = e^{\frac{\psi_2 - \psi_1}{RT}} = \varphi(P, T)$$

Para  $P$  y  $T$  dadas la razón de las concentraciones de soluto en los dos disolventes es una constante independiente de la cantidad total de soluto (**Ley de reparto**)

Si el soluto no se disuelve en todas proporciones y ninguno de los disolventes se disuelve en el soluto el sistema se descompone en tres fases: I soluto en el disolvente 1, II soluto en el disolvente 2, III soluto puro. Las concentraciones de equilibrio saturado con el soluto puro se llaman

**solubilidades**  $s_1$  y  $s_2$ .

La relación  $s_2/s_1$  es la misma, dada por la ley de reparto, luego se puede decir que cuando las concentraciones son menores que la de saturación se cumple

$$\frac{x_2}{x_1} = \frac{s_2}{s_1}$$

# Disolución de gas en sólido o líquido: ley de Henry

Consideremos el soluto un gas ideal y dos fases: el gas puro en equilibrio con la disolución, que consiste en sólido (o líquido) con una pequeña cantidad de soluto.

En equilibrio el potencial químico del soluto debe ser el mismo en gas y en disolución:

$$\mu_{\text{solute}}(T, P, x) = \psi(P, T) + RT \ln x = \mu_{\text{gas}}(T, P) = RT \left[ \phi(T) + \ln P + \ln x_{\text{gas}} \right]$$

Pero como  $x = 1$  en el gas,  $\ln x_{\text{gas}} = 0$  y despejando se obtiene la concentración en el sólido o líquido:

$$\ln x = \phi(T) - \frac{\psi(P, T)}{RT} + \ln P \Rightarrow x = P e^{\phi(T) - \frac{\psi(P, T)}{RT}}$$

$\psi(P, T)$  Varía muy poco con la presión y se puede considerar independiente de ella salvo para grandes presiones, por lo tanto la concentración del gas disuelto es proporcional a la presión.

$$x = P \phi(T) \quad \text{Ley de Henry}$$

# Solutos cargados: Ecuación de Nernst I

Si el soluto posee carga, a la energía interna hay que añadir un término  $q\Phi$ , siendo  $q$  la carga y  $\Phi$  el potencial eléctrico.  $q$  actúa como parámetro extensivo y  $\Phi$  como intensivo:

$$U = TS - PV + \sum_{j=1}^r \mu_j N_j + q\Phi; dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j + \Phi dq$$

Sin embargo la carga está contenida en las partículas (no se puede cambiar sin cambiar los  $N_j$ ). La carga de una partícula es un número entero y pequeño de veces (llamémoslo  $Z_j$ ) la carga del electrón (sean  $e = + 1,6022 \times 10^{-19}$  C y  $N_A = n^\circ$  de Avogadro =  $6,0221 \times 10^{23}$  moléculas/mol, o  $\text{mol}^{-1}$ ).

Queda pues:

$$dU = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j + \Phi \sum_{j=1}^r N_A e Z_j dN_j = TdS - PdV + \sum_{j=1}^r (\mu_j + \Phi e N_A Z_j) dN_j$$

Por tanto el sistema se puede tratar como uno sin carga pero donde el potencial químico  $\mu_j$  se sustituye por:

$$\mu'_j \equiv \mu_j + \Phi e N_A Z_j \equiv \mu_j + \Phi F Z_j \quad \equiv \text{POTENCIAL ELECTROQUÍMICO}$$

Donde se ha definido una nueva constante universal (cte de Faraday):  $F \equiv e N_A = 96485,31$  C/mol  $\approx$  96500 C/mol

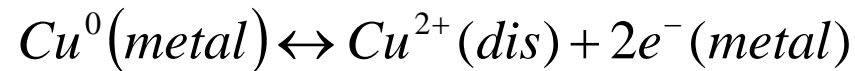
$\mu'_j$  hace el papel que hasta ahora hacía  $\mu_j$ .

( $\mu_j$  sería el potencial químico que tendría el componente  $j$  si no estuviera cargado)

# Solutos cargados: Ecuación de Nernst II

Consideremos el caso de un metal en equilibrio con una disolución del mismo metal

Pongamos como ejemplo una barra de Cu en agua, la reacción es:



la condición de equilibrio es

$$0 = \sum_{j=1}^r \mu'_j \nu_j = -\mu_{Cu^0} + \mu_{Cu^{2+}} + 2F\Phi^{dis} + 2\mu_{e^-} - 2F\Phi^{met} = -\mu_{Cu^0} + \mu_{Cu^{2+}} + 2F(\Phi^{dis} - \Phi^{met}) + 2\mu_{e^-}$$

La diferencia de potencial entre el metal y la disolución:

$$\Phi^{met} - \Phi^{dis} = (\mu_{Cu^{2+}} - \mu_{Cu^0} + 2\mu_{e^-}) / 2F$$

La fracción molar de electrones y átomos en el metal son prácticamente constantes , por lo que  $\mu_{Cu^0}$  y  $\mu_{e^-}$  son constantes. Por otro lado hemos visto anteriormente que:

$$\mu_{Cu^{2+}}^{dis}(T, P, x) = \psi(P, T) + RT \ln x \longrightarrow \Delta\Phi \equiv \Phi^{met} - \Phi^{dis} = f(P, T) + \frac{RT}{2F} \ln x \equiv \Delta\Phi_0 + \frac{RT}{2F} \ln[Cu^{2+}]$$

En general,

para un metal cualquiera:

$$\Delta\Phi = \Delta\Phi_0(P, T) + \frac{RT}{ZF} \ln[Me^{Z+}] \quad \text{ECUACION DE NERNST}$$



# Solutos cargados: Ejemplo

\* Tenemos dos disoluciones de KCl en agua separadas por una membrana permeable al  $K^+$ , pero no al  $Cl^-$  ni al agua. la concentración de la izquierda es 0.01 M (0.01 mol/litro) y la de la derecha es 0.001 M

\* Medimos la diferencia de potencial mediante un par de electrodos de plata-cloruro de plata.

\* Cambiamos la concentración del lado derecho añadiendo una gota de una disolución muy concentrada de KCl (1M), y medimos la diferencia de potencial.

\* Repetimos variando cada vez la concentración

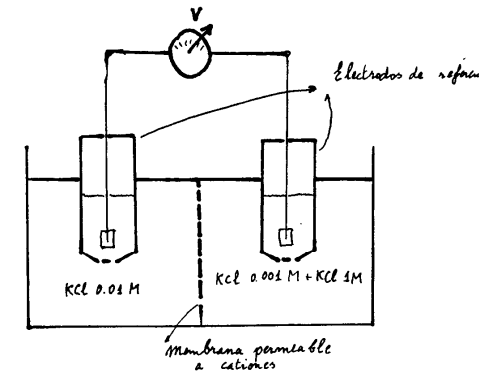


Figura 4

