Termodinámica - Clase 16

Graeme Candlish

Institúto de Física y Astronomía, UV graeme.candlish@ifa.uv.cl

Contenido

Conceptos en esta clase

Definición del potencial químico

La ley de Dalton

Entropía de una mezcla de gases ideales y la paradoja de Gibbs

Energía libre de Gibbs para una mezcla de gases ideales

Relación de Gibbs-Duhem

Ejemplos de potenciales químicos

Regla de las fases de Gibbs

Resumer

Conceptos en esta clase

- Potencial químico
- Mezclas de gases ideales
- La regla de las fases de Gibbs

Contenido

Conceptos en esta clase

Definición del potencial químico

La ley de Daltor

Entropía de una mezcla de gases ideales y la paradoja de Gibbs

Energía libre de Gibbs para una mezcla de gases ideales

Relación de Gibbs-Duhem

Ejemplos de potenciales químicos

Regla de las fases de Gibbs

Resumen

La primera ley para un sistema cerrado es:

$$dU(V,S) = -PdV + TdS$$

Ahora vamos a considerar sistemas **abiertos** donde el número de moles puede cambiar. Para tal sistema, la energía interna es una función del número de moles de cada sustancia que compone el sistema. Supongamos que hay *N* sustancias:

$$dU(V,S) = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial n_1}\right)_{V,S,n'} dn_1 + \cdots + \left(\frac{\partial U}{\partial n_N}\right)_{V,S,n'} dn_N$$

Ya sabemos que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = -P \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = T$$

Ahora definimos una nueva variable termodinámica:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{V,S,n'} = \mu_j$$

donde μ_j es el **potencial químico** de la *j*-esima sustancia en el sistema.

Por lo tanto tenemos:

$$dU(V,S) = -PdV + TdS + \mu_1 dn_1 + \dots + \mu_N dn_N$$
$$= -PdV + TdS + \sum_{j=1}^{N} \mu_j dn_j$$

Físicamente interpretamos el primer término como el trabajo reversible, el segundo es el calor reversible. El último término es el trabajo químico reversible.

- n es una cantidad extensiva.
- μ es una cantidad **intensiva**.
- De la definición del potencial químico sabemos que $\mu_j = \mu_j(V, S, n')$, donde n' indica todos los n_i donde $i \neq j$.

Los potenciales termodinámicos

Podemos aplicar las tranformadas de Legendre a U como antes para llegar a las nuevas formas de H, G y F. Sus diferenciales son:

- $dH(P, S, n) = VdP + TdS + \sum_{j=1}^{N} \mu_j dn_j$
- $dF(V, T, n) = -PdV SdT + \sum_{j=1}^{N} \mu_j dn_j$
- $dG(P, T, n) = VdP SdT + \sum_{j=1}^{N} \mu_j dn_j$

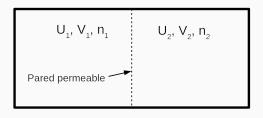
Por convención (ya que transiciones de fase y reacciones químicas típicamente ocurren con $T_f = T_i$ y $P_f = P_i$) definimos el potencial químico en términos de G:

$$\mu_{j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{j}}\right)_{P,T,n'}$$

9

Para aplicar el concepto del potencial químico (y entender mejor lo que signifíca) consideremos el siguiente sistema:

- Un sistema aislado (pared adiabática) que consiste en dos cámaras separadas por una pared diatérmica rígida permeable.
- Dentro de las dos cámaras hay un gas.
- En la cámara a la izquierda hay n_1 moles del gas con energía interna U_1 , que está en equilibrio con n_2 moles del mismo gas en la cámara a la derecha, que tiene energía interna U_2 .

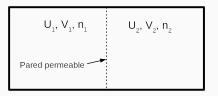


El cambio de la energía interna **total** es

$$dU = TdS + \mu dn$$

Entonces tenemos

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{\mu}{T}dn$$



Para el sistema compuesto tenemos

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} - \frac{\mu_1}{T_1} dn_1 - \frac{\mu_2}{T_2} dn_2$$

Ya que hay conservación de energía interna total y masa total en el sistema, tenemos:

$$dn = dn_1 + dn_2 = 0 \Rightarrow dn_1 = -dn_2$$

 $dU = dU_1 + dU_2 = 0 \Rightarrow dU_1 = -dU_2$

Usando estas ecuaciones en la ecuación arriba llegamos a

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) dn_1$$

Si las dos cámaras están en equilibrio, cualquier cambio que ocurre es reversible y adiabático, así que tendriamos que dS = 0. Pero dU_1 y dn_1 no son nulos, por lo tanto sus coeficientes tienen que ser nulos:

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad T_1 = T_2$$

$$\left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_1 = \mu_2$$

Los potenciales químicos son iguales para dos sistemas abiertos en equilibrio.

Interpretación del potencial químico

- Un gradiente en la temperatura es como la "fuerza motriz" del proceso de calentamiento/enfriamiento.
- Un gradiente en la presión es como la "fuerza motriz" para el trabajo mecánico (expansión/compresión).
- Un gradiente en el potencial químico es como la "fuerza motriz" para el flujo de la materia.

Dirección del flujo

$$\mathit{dS} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\mathit{dU}_1 - \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2}\right)\mathit{dn}_1$$

Supongamos ahora que las temperaturas de las dos cámaras son iguales $T_1 = T_2 = T$. En un proceso **irreversible** dS > 0 (segunda ley), por lo tanto:

$$dS = \frac{\mu_2 - \mu_1}{T} dn_1 > 0$$

Si $\mu_1 > \mu_2$ entonces $dn_1 < 0$: hay flujo de la cámara 1 a la cámara 2. Es decir, el gas fluye de la región de mayor potencial químico a la región de menor potencial químico.

Contenido

Conceptos en esta clase

Definición del potencial químico

La ley de Dalton

Entropía de una mezcla de gases ideales y la paradoja de Gibbs

Energía libre de Gibbs para una mezcla de gases ideales

Relación de Gibbs-Duhem

Ejemplos de potenciales químicos

Regla de las fases de Gibbs

Resumen

Mezcla de gases ideales

Consideremos una mezcla de gases ideales (inertes) a temperatura T, presión P y volúmen V. Supongamos que hay n_1 moles del gas B_1 , n_2 moles del gas B_2 , etc. Sin reacciones entre los constituyentes, la mezcla está en equilibrio con ecuación de estado:

$$PV = (n_1 + n_2 + \dots + n_c)RT \quad \Rightarrow \quad P = \frac{n_1}{V}RT + \frac{n_2}{V}RT + \dots + \frac{n_c}{V}RT.$$

Presión parcial

Tenemos:

$$P = \frac{n_1}{V}RT + \frac{n_2}{V}RT + \dots + \frac{n_c}{V}RT.$$

Claramente $(n_j/V)RT$ representa la presión del gas n_j si ocuparía todo el volúmen sólo. Este presión se llama la **presión parcial** del gas n_j :

$$p_1 = \frac{n_1}{V}RT$$
, $p_2 = \frac{n_2}{V}RT$, \cdots , $p_c = \frac{n_c}{V}RT$

La ley de Dalton:

$$P=p_1+p_2+\cdots+p_c.$$

Fracción molar

$$V = (n_1 + n_2 + \dots + n_c) \frac{RT}{P} = \sum n_j \frac{RT}{P}$$

La presión parcial del gas n_j es

$$p_j = \frac{n_j}{V}RT$$

Por lo tanto tenemos

$$p_j = \frac{n_j}{\sum n_j} P$$

El cociente $n_j / \sum n_j$ se llama la **fracción molar** del j-esima gas y se denota como x_j .

Fracción molar

$$x_1 = \frac{n_1}{\sum n_j}, \quad x_2 = \frac{n_2}{\sum n_j}, \quad \cdots \quad x_c = \frac{n_c}{\sum n_j}$$

$$p_1 = x_1 P, \quad p_2 = x_2 P, \quad \cdots \quad p_c = x_c P$$

Las fracciones molares cumplen

$$x_1 + x_2 + \dots + x_c = \frac{n_1}{\sum n_j} + \frac{n_2}{\sum n_j} + \dots + \frac{n_c}{\sum n_j}$$

= 1

Contenido

Conceptos en esta clase

Definición del potencial químico

La ley de Dalton

Entropía de una mezcla de gases ideales y la paradoja de Gibbs

Energía libre de Gibbs para una mezcla de gases ideales

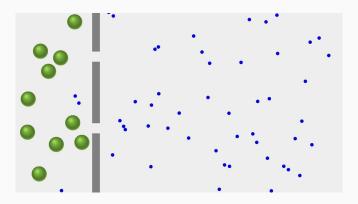
Relación de Gibbs-Duhem

Ejemplos de potenciales químicos

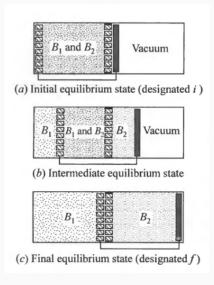
Regla de las fases de Gibbs

Resumen

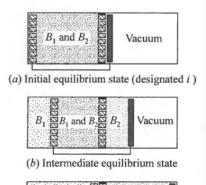
Membranas semipermeables



Equilibrio de membrana: igualdad de la presión parcial del especie permeable a la membrana en los dos lados.



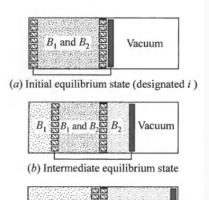
- Dos membranas semipermeables: una permeable al gas B₁ y la otra permeable al gas B₂.
- Dos pistones acoplados: mantienen una separación constante.
- Proceso reversible isotérmico: equilibrio de membrana mantenido siempre; no hay rozamiento; temperatura constante.



(c) Final equilibrium state (designated f)

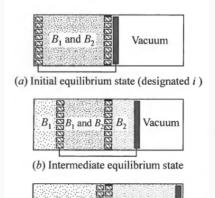
 B_2

- p₁: presión parcial de B₁ en la mezcla
- p₂: presión parcial de B₂ en la mezcla
- P_1 : presión de B_1 sólo
- P_2 : presión de B_2 sólo



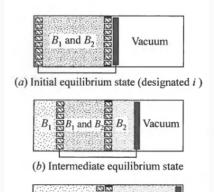
(c) Final equilibrium state (designated f)

- Fuerza hacia la izquierda: $(p_1 + p_2) \times$ area del piston
- Fuerza hacia la derecha: $(P_1 + P_2) \times$ area del piston
- Equilibrio de membrana: $p_1 = P_1 \vee p_2 = P_2$
- ⇒ fuerza neta en los pistones es nulo.



(c) Final equilibrium state (designated f)

- Fuerza neta nulo: W = 0
- Proceso isotérmico de gases ideales: U_f = U_i
- Proceso reversible isotérmico: flujo de calor es $T(S_f S_i)$
- De la primera ley: $T(S_f - S_i) = 0$ y por lo tanto $S_i = S_f$.

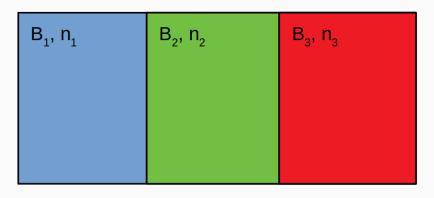


(c) Final equilibrium state (designated f)

 S_i es la entropía de la mezcla a temperatura T y volúmen V. S_f es la suma de las entropías de los gases B_1 y B_2 , ambos ocupando un volúmen V a temperatura T.

 Definimos la entropía parcial de un gas como la entropía que tendría si ocupe todo el volúmen sólo, a la misma temperatura.

Teorema de Gibbs: la entropía de una mezcla de gases es la suma de las entropías parciales.



Supongamos que hay varios gases ideales a la misma temperatura T y presión P, todos separados por particiones. Hay n_1 moles del gas B_1 , n_2 moles del gas B_2 , etc.

Antes de quitar las particiones, la entropía del sistema total es la suma de las entropías de los gases. La entropía de 1 mol del gas B_j es

$$s_j = \int c_{P_j} \frac{dT}{T} + s_{0_j} - R \ln P$$

donde ponemos todas las constantes en s_{0_j} , y dejamos la posibilidad de que c_{P_j} dependa de la temperatura.

La entropía total del sistema es

$$S_{i} = \sum n_{j} \left(\int c_{P_{j}} \frac{dT}{T} + s_{0_{j}} - R \ln P \right)$$
$$= R \sum n_{j} \left(\frac{1}{R} \int c_{P_{j}} \frac{dT}{T} + \frac{s_{0_{j}}}{R} - \ln P \right)$$

Definimos

$$\sigma_j = \frac{1}{R} \int c_{P_j} \frac{dT}{T} + \frac{s_{0_j}}{R}$$

entonces

$$S_i = R \sum n_j (\sigma_j - \ln P).$$

Después de quitar las particiones las gases se mezclan pero T y P se mantienen constantes (no hay reacciones químicas ya que los gases son inertes). La entropía final es la suma de las entropías parciales (Teorema de Gibbs).

$$B_1, n_1$$
 B_2, n_2
 B_3, n_3

La entropía parcial del gas B_j es la entropía que este gas tendría si ocupe todo el volúmen sólo a la misma temperatura, con presión igual a su presión parcial p_j . Entonces, la entropía total de la mezcla es

$$S_f = R \sum n_j (\sigma_j - \ln p_j) = R \sum n_j (\sigma_j - \ln P - \ln x_j)$$

usando $p_j = x_j P$.

El cambio de entropía que resulta de la difusión de cualquier número de gases ideales inertes viene dado por:

$$\Delta S = S_f - S_i = -R \sum n_j \ln x_j$$

Ya que $0 < x_j < 1$, $\ln x_j < 0$ y $\Delta S > 0$.

$$\Delta S = S_f - S_i = -R \sum n_j \ln x_j$$

Sabemos que

$$x_j = \frac{n_j}{\sum n_j} = \frac{n_j RT}{\sum n_j RT} = \frac{n_j Pv}{PV} = \frac{n_j v}{V}$$

Por lo tanto podemos escribir

$$\Delta S = S_f - S_i = n_1 R \ln \frac{V}{n_1 v} + n_2 R \ln \frac{V}{n_2 v} + \cdots$$

Entropía de una mezcla de gases ideales

Vimos antes que el cambio de entropía en una expansión libre de un gas ideal es

$$\Delta S = nR \ln(V_f/V_i)$$

Comparamos con el resultado para la mezcla de gases:

$$\Delta S = n_1 R \ln \frac{V}{n_1 v} + n_2 R \ln \frac{V}{n_2 v} + \cdots$$

Ya que $n_j v$ es el volúmen inicial de cada gas, podemos decir que el cambio de entropía que resulta de la difusión de cualquier número de gases ideals inertes es igual al cambio para una expansión libre de cada gas.

Entropía de una mezcla de gases ideales

Como ejemplo, consideremos 1 mol de helio y 1 mol de neon:

$$S_f - S_i = -R\left(1\ln\frac{1}{2} + 1\ln\frac{1}{2}\right)$$
$$= 2R\ln 2$$

No aparece ningúna variable que distingue uno de los gases del otro en esta ecuación...

Ya vimos que, para cualquier par de gases ideales **distinguibles**, el cambio de entropía en el proceso de mezclar los gases es

$$\Delta S = 2R \ln 2$$

¿Cuánto será el cambio para cualquier par de gases indistinguibles?

Ya vimos que, para cualquier par de gases ideales **distinguibles**, el cambio de entropía en el proceso de mezclar los gases es

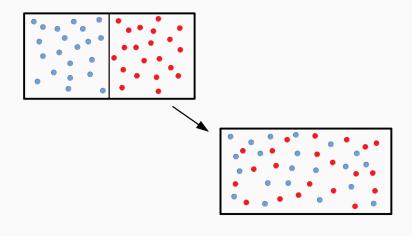
$$\Delta S = 2R \ln 2$$

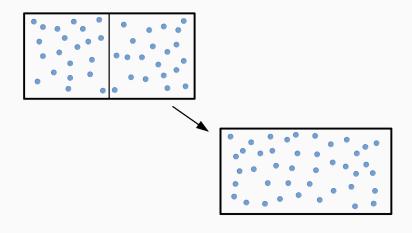
¿Cuánto será el cambio para cualquier par de gases indistinguibles?

$$\Delta S = 0$$

- Podemos imaginar dos gases muy similares pero todavía distinguibles. El aumento de entropía en el proceso de mezclarlos es ΔS = 2R ln 2.
- Consideremos el límite en el cual los dos gases son identicos. El aumento de entropía ahora es exactamente nulo.
- Hay un cambio **discontinuo** en el valor de ΔS en el límite.

Este es la "paradoja" de Gibbs.





Contenido

Conceptos en esta clase

Definición del potencial químico

La ley de Dalton

Entropía de una mezcla de gases ideales y la paradoja de Gibbs

Energía libre de Gibbs para una mezcla de gases ideales

Relación de Gibbs-Duhem

Ejemplos de potenciales químicos

Regla de las fases de Gibbs

Resumen

Energía libre de Gibbs

La entalpía y la entropía de 1 mol de gas ideal a temperatura ${\cal T}$ y presión ${\cal P}$ son:

$$h = \int c_P dT + h_0$$

$$s = \int c_P \frac{dT}{T} + s_0 - R \ln P$$

Entonces g = h - Ts es

$$g = h_0 + \int c_P dT - T \int c_P \frac{dT}{T} - Ts_0 + RT \ln P$$

Energía libre de Gibbs

Integrando por partes podemos escribir

$$\int c_P dT - T \int c_P \frac{dT}{T} = -T \int \frac{\int c_P dT}{T^2} dT$$

$$g = h_0 - T \int \frac{\int c_P dT}{T^2} dT - Ts_0 + RT \ln P$$

$$= RT \left(\frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{\int c_P dT}{T^2} dT - \frac{s_0}{R} + \ln P \right)$$

Definimos:

$$\phi(T) = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R} \int \frac{\int c_P dT}{T^2} dT - \frac{s_0}{R}$$

Energía libre de Gibbs

$$g = RT(\phi(T) + \ln P)$$

Energía libre de Gibbs en el proceso de difusión

Consideremos de nuevo el sistema de varios gases ideales inertes, todos separados, todos al mismo T y P. Hay n_j moles del gas B_j . La energía libre de Gibbs inicial:

$$G_i = \sum n_j g_j = RT \sum n_j (\phi_j + \ln P)$$

Para escribir la energía libre final después del proceso de mezcla solamente hay que reemplazar P por p_j (todos los gases tienen la misma presión antes y después de mezclarse):

$$G_f = RT \sum n_j(\phi_j + \ln p_j) = RT \sum n_j(\phi_j + \ln P + \ln x_j)$$

Por lo tanto $G_f - G_i = RT \sum n_j \ln x_j$, y vemos que $\Delta G < 0$ para el proceso.

Contenido

Conceptos en esta clase

Definición del potencial químico

La ley de Dalton

Entropía de una mezcla de gases ideales y la paradoja de Gibbs

Energía libre de Gibbs para una mezcla de gases ideales

Relación de Gibbs-Duhem

Ejemplos de potenciales químicos

Regla de las fases de Gibbs

Resumer

Relación entre la energía libre de Gibbs y el potencial químico

Consideremos una fase a T y P constantes, donde todos los constituyentes están aumentados en la misma proporción. G es una cantidad extensiva, así que también aumentará en la misma proporción.

$$dn_1 = n_1 d\lambda$$
, $dn_2 = n_2 d\lambda$, \cdots , $dn_c = n_c d\lambda$

y el cambio correspondiente en G es

$$dG = Gd\lambda$$

Relación entre la energía libre de Gibbs y el potencial químico

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \dots + \mu_c dn_c$$
$$Gd\lambda = \mu_1 n_1 d\lambda + \mu_2 n_2 d\lambda + \dots + \mu_c n_c d\lambda$$

Entonces

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_c n_c = \sum \mu_j n_j$$

Relación de Gibbs-Duhem

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \dots + \mu_c n_c = \sum \mu_j n_j$$
$$G - \sum \mu_j n_j = 0$$

$$dG - \sum n_j d\mu_j - \sum \mu_j dn_j = VdP - SdT - \sum n_j d\mu_j = 0$$

Esta es la relación de Gibbs-Duhem.

Contenido

Conceptos en esta clase

Definición del potencial químico

La ley de Dalton

Entropía de una mezcla de gases ideales y la paradoja de Gibbs

Energía libre de Gibbs para una mezcla de gases ideales

Relación de Gibbs-Duhem

Ejemplos de potenciales químicos

Regla de las fases de Gibbs

Resumer

Fase con una constituyente

$$G = \mu n \quad \Rightarrow \quad \mu(T, P) = g(T, P)$$

Fase compuesta de una mezcla de gases ideales

$$G=RT\sum n_j(\phi_j+\ln P+\ln x_j)$$
 Ya que $G=\sum n_j\mu_j$ tenemos
$$\mu_j=RT(\phi_j+\ln P+\ln x_j)=RT(\phi_j+\ln p_j)=g_j+RT\ln x_j$$

Fase que consiste en una disolución ideal

Se define una **disolución ideal** como una en la cual el potencial químico de cada constituyente tiene la forma

$$\mu_j = g_j + RT \ln x_j$$

donde g_j es la función de Gibbs para el consituyente j en su estado puro.

Fase que consiste en una dilución

Si la fracción molar del disolvente x_0 es mucho mayor que las fracciones molares de los solutos x_1, x_2, \ldots se puede demostrar que para el disolvente

$$\mu_0 = g_0 + RT \ln x_0$$

donde g_0 es la función de Gibbs para el disolvente en su estado puro. Para cualquier de los solutos

$$\mu_j = g_{0j} + RT \ln x_j$$

donde $g_{0j} = g_{0j}(T, P)$ y depende de la naturaleza del disolvente y el soluto.

Contenido

Conceptos en esta clase

Definición del potencial químico

La ley de Dalton

Entropía de una mezcla de gases ideales y la paradoja de Gibbs

Energía libre de Gibbs para una mezcla de gases ideales

Relación de Gibbs-Duhem

Ejemplos de potenciales químicos

Regla de las fases de Gibbs

Resumer

Regla de las fases de Gibbs

$$L = C - F + 2$$

- L: número de grados de libertad (variables termodinámicas independientes)
- F: número de fases en equilibrio
- C: número de componentes químicos

Regla de las fases de Gibbs

$$L = C - F + 2$$

Justificación:

- La composición de cada fase está determinada por ${\cal C}-1$ fracciones molares.
- Así que hay (C-1)F + 2 variables (las dos extras son T y P).
- Hay C(F-1) ligaduras, ya que el potencial químico de cada componente debe ser igual en todas las fases.
- L = (C-1)F + 2 C(F-1) = C F + 2.

Contenido

Conceptos en esta clase

Definición del potencial químico

La ley de Dalton

Entropía de una mezcla de gases ideales y la paradoja de Gibbs

Energía libre de Gibbs para una mezcla de gases ideales

Relación de Gibbs-Duhem

Ejemplos de potenciales químicos

Regla de las fases de Gibbs

Resumen

Resumen

- ullet El potencial químico μ es una nueva variable termodinámica que necesitamos para describir sistemas abiertos.
- La materia (partículas) fluye de regiones de mayor potencial químico hacia regiones de menor potencial químico.
- De la relación entre G y μ, también interpretamos μ como el costo en energía para agregar más de la sustancia al sistema.
- La regla de las fases de Gibbs determina el número de grados de libertad del sistema según el número de componentes químicos y fases.