



IIQ2043

FISICOQUÍMICA

Departamento de Ingeniería Química y Bioprocessos

# CLASE 5

# EQUILIBRIO QUÍMICO

Loreto Valenzuela Roediger  
[lvalenzr@ing.puc.cl](mailto:lvalenzr@ing.puc.cl)

# La clase pasada . . .

Potencial químico (sistema homogéneo abierto)

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

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

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

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

$$\mu_i \equiv \left( \frac{\delta U}{\delta n_i} \right)_{S,V,n_j} = \left( \frac{\delta H}{\delta n_i} \right)_{S,P,n_j} = \left( \frac{\delta A}{\delta n_i} \right)_{T,V,n_j} = \left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

¿Hay preguntas de la clase pasada?

# Esta clase

Sistema heterogéneo cerrado

Consideraciones del potencial químico

Como calcular el potencial químico de un gas ideal

# Sistema Heterogéneo Cerrado

Un sistema heterogéneo cerrado está compuesto de 2 o más fases, en el que cada fase se considera como un sistema abierto dentro de un sistema cerrado general

Supongamos que tenemos 2 fases  $\alpha$  y  $\beta$ , a P y T constante, se cumple que:

$$(dG)_{T,P}^{sistema} = \sum_{i=1}^c \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_{i=1}^c \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

Donde “c” es el número total de especies presentes en el sistema, el subíndice “i” indica la especie y el supraíndice indica la fase

En el equilibrio:  $(dG)_{\text{sistema}} = 0$

Considere una pequeña variación  $dn_i^\alpha$  en la composición de la fase  $\alpha$  (ídem para fase  $\beta$ ),  $P$  y  $T$  constante. Debido a que es un sistema cerrado se cumple que:

$$n_i^\alpha + n_i^\beta = k, \quad k = \text{cte.}$$

derivando:

$$dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$$

reordenando:

$$\sum_{i=1}^c (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha = 0$$

dado que

$$dn_i^\alpha \neq 0$$

tenemos que a temperatura y presión constantes:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

En general, tenemos que para un sistema de este tipo que consiste en “ $\phi$ ” fases y “ $m$ ” especies, el equilibrio está descrito por:

$$\mu_1^1 = \mu_2^1 = \dots = \mu_\phi^1$$

$$\mu_1^2 = \mu_2^2 = \dots = \mu_\phi^2$$

.

.

.

$$\mu_1^m = \mu_2^m = \dots = \mu_\phi^m$$

A esta condición de equilibrio químico, debemos agregar las condiciones para el equilibrio térmico y mecánico:

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\phi$$

$$P^1 = P^2 = \dots = P^\phi$$

# Algunas consideraciones del potencial químico

¿es lo mismo que energía de Gibbs molar?

¿es aditivo?

¿depende de la masa?

¿depende de la composición?

¿depende de P y T?

¿se puede medir?

# ¿Depende el Potencial Químico de P y T?

A partir de

$$\mu_i = \left( \frac{\delta G}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_j}$$

Para una sustancia pura i, el potencial químico se relaciona con la temperatura y presión a través de la siguiente ecuación diferencial:

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP$$

Integrando, desde una condición de referencia ( $T_r$ ,  $P_r$ ) hasta una condición ( $P$ ,  $T$ ) y resolviendo:

$$\mu_i(T, P) = \mu_i(T^r, P^r) - \int_{T^r}^T s_i dT + \int_{P^r}^P v_i dP$$

Las integrales pueden ser evaluadas a partir de datos térmicos y volumétricos en el rango ( $T_r$ ,  $P_r$ ) a ( $T$ ,  $P$ ), respectivamente.

Sin embargo,  $\mu_i(T_r, P_r)$  es desconocido.

Comúnmente se define como referencia, arbitraria, estado estándar a 25 °C y 1 atm

# Potencial químico de un gas ideal puro

De la definición de la energía de Gibbs:

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

Para un sistema de un componente, se cumple que la energía de Gibbs molar ( $G_m$ ) es igual al potencial químico

$$G_m = \mu$$

Entonces,

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = v$$

# ¿Cómo es entonces el potencial químico de un gas ideal?

Combinando la relación anterior con la ley de gases ideales ( $Pv = RT$ ):

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = v_i = \frac{RT}{P}$$

e integrando para un proceso isotérmico:

$$\Delta \mu_i = RT \ln \left( \frac{P_2}{P_1} \right)$$

La ecuación anterior se puede reescribir respecto a una referencia (potencial químico a 1 bar):

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

Después de esta clase debieran ser capaces de:

Comprender y aplicar conceptos relacionados con potencial químico

Para practicar: Ejercicios Capítulo 2 Libro de ejercicios