



IIQ2043

FISICOQUÍMICA

Departamento de Ingeniería Química y Bioprocesos

CLASE 5

EQUILIBRIO QUIMICO

Loreto Valenzuela Roediger
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 α y β , 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^α en la composición de la fase α (ídem para fase β), P y T constante. Debido a que es un sistema cerrado se cumple que:

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

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 “ ϕ ” fases y “ m ” especies, el equilibrio está descrito por:

$$\mu_1^I = \mu_1^2 = \dots = \mu_1^\phi$$

$$\mu_2^I = \mu_2^2 = \dots = \mu_2^\phi$$

.

.

.

$$\mu_m^I = \mu_m^2 = \dots = \mu_m^\phi$$

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 (T , P) 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