

# Apunte para Fisicoquímica I

Dr. Raúl Mera Adasme, USACH

2020



# Chapter 1

## Introducción

Este pequeño apunte fue escrito para mis estudiantes de cátedra y de ejercicios de Fisicoquímica I para diferentes carreras en la Facultad de Química y Biología de la Universidad de Santiago de Chile. Aunque no puedo asegurar que esté libre de errores, e, incluso, sospecho que no lo está, corresponde a mi esfuerzo sincero por facilitar el aprendizaje a las y los estudiantes de nuestra Universidad. Este apunte es un trabajo en progreso, y se espera que cambie con el tiempo. Ahora mismo, no cubre todos los contenidos de Fisicoquímica I.

El apunte está pensado como un complemento para, y no un reemplazo de, las clases. A eso se debe su aparente incompletitud. Incluso, contiene espacios en blanco para anotaciones.

Se han utilizado varias fuentes para la confección de este apunte. Las principales son los libros de Atkins[1], Kardar[2], Chandler[3] y Chang[4], y el texto de estadística de Blitzstein y Hwang[5] cuyos detalles se entregan en la bibliografía.

Cabe señalar, para estudiantes de otros cursos que pudieran utilizar este apunte, que este de ninguna manera pretende reemplazar el criterio del docente a cargo de su curso, que siempre tiene la última palabra respecto de los contenidos que enseña.

Espero que les sea útil.

Copyright (c) Raúl Mera A., Universidad de Santiago de Chile (USACH). Este material está bajo una licencia Creative Commons Atribución-CompartirIgual 4.0 Internacional (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>).



## Chapter 2

### Gases ideales y reales

## 2.1 Introducción al concepto de distribución

### 2.1.1 Advertencia

Aca pretendo dejarles una idea de lo que significa “distribución”, y poco más que eso. Por tanto, las definiciones no siempre son demasiado rigurosas, y algunas cosas pueden estar sobre-simplificadas.

#### Variables discretas

Les propongo un juego. Cada persona tira 10 monedas, y gana la persona que saque mas “caras”.

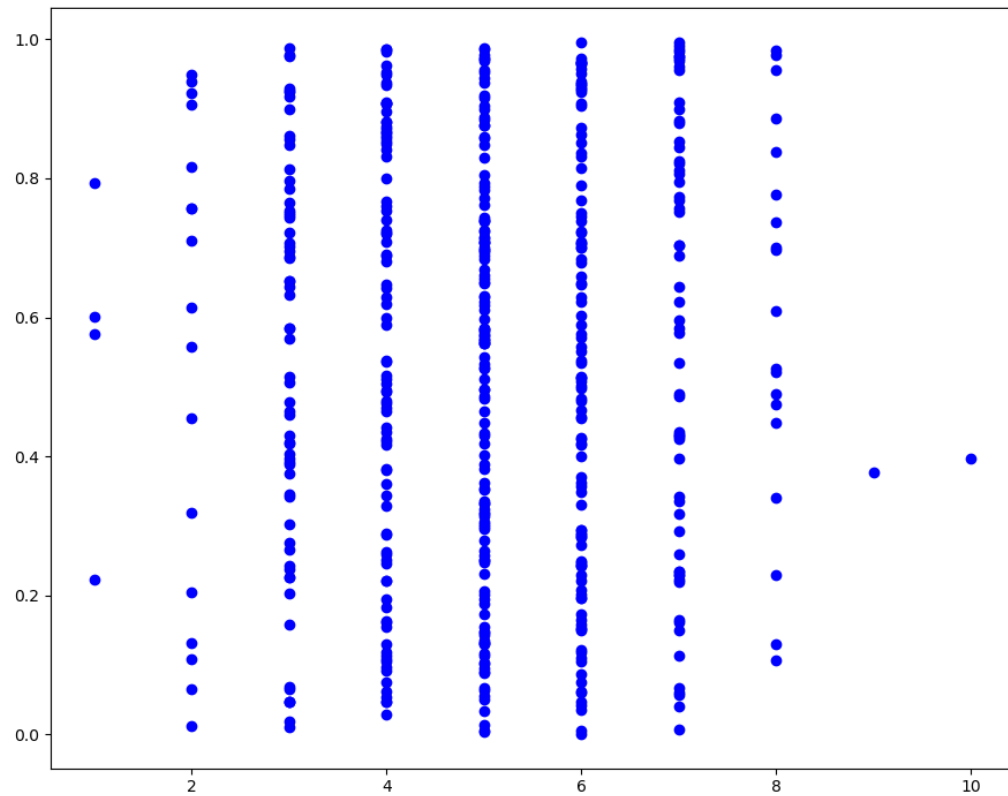
Cual es la probabilidad de sacar un numero cualquier,  $N$ , de caras?

Sin hacer ningun cálculo, podemos decir algunas cosas

1. La probabilidad de sacar menos de 0 caras, es 0.
2. La probabilidad de sacar más de 10 caras, es 0.
3. La probabilidad de sacar un número no entero ( $1.5$ ,  $\sqrt{2}$  o  $\pi$ , por ejemplo) es 0

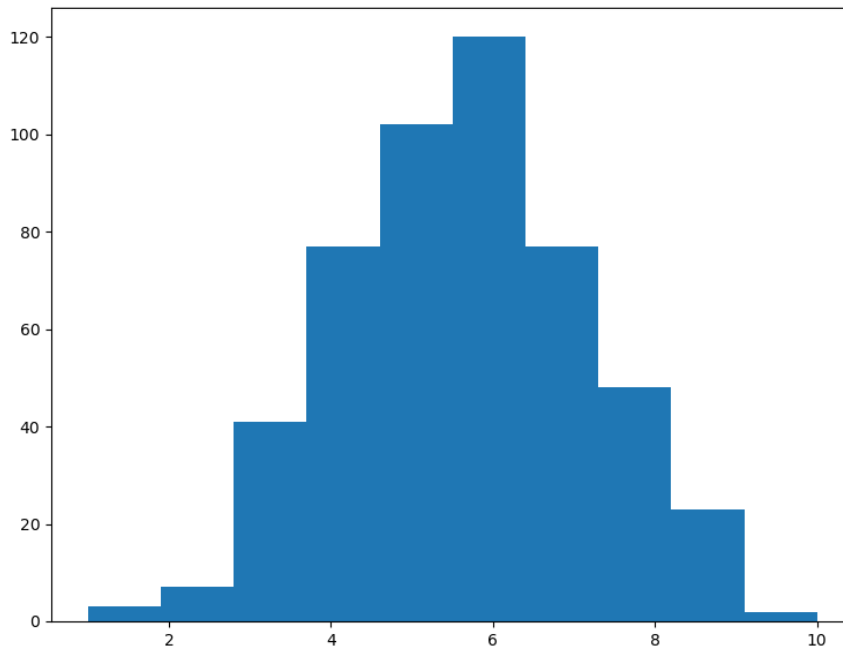
Los dos primeros enunciados nos dicen que la variable está definida en el intervalo  $(0,10)$ . El tercer enunciado nos dice que, incluso dentro de ese intervalo, solamente está definida para algunos valores, los numeros enteros. Este tercer enunciado es importante. Cualquier variable que no esté definida para **todos** los numeros reales dentro de un intervalo, es una variable *discreta*. Por ejemplo, las notas en una prueba son variables discretas: Un 6.8 está definido, quizás incluso un 6.83. Sin embargo, nunca he visto a nadie sacar un 6.85386 en una prueba. Así mismo, es posible sacar un 3.1, pero no un “ $\pi$ ” Solamente los numeros con un (o, a lo más, dos) decimales están definidos.

Observemos los resultados de jugar 500 veces a nuestro juego de las 10 monedas. En la siguiente figura, cada círculo representa un “juego” (En esta figura, el eje Y no tiene significado. Los círculos se muestran a diferentes valores de Y solamente para que sean más visibles).



Lo primero que vemos, es que solamente algunos valores son posibles, los valores enteros (variable discreta). Además de eso, vemos que la mayor parte de los "juegos" dan resultados de entre 4-6 caras. Sin embargo, hay varios puntos en otros valores, incluso en 1, 9 y 10 (en este caso, no hay valores en 0). Al final, aunque es improbable sacar 10 caras, no es imposible, y estamos jugando 500 veces.

Una mejor forma de representar estos resultados es un *histograma*. En un histograma, para cada resultado posible del juego (enteros entre 0 y 10, en nuestro caso) dibujamos una barra cuya altura corresponde a las veces que se obtuvo ese resultado.



Aca se puede ver mas claramente como se *distribuyen* los resultados. Por supuesto, si sumamos los valores de todas las barras deberíamos obtener 500, el número total de juegos.

Y si quisiéramos saber como se distribuye la *probabilidad* de obtener cada resultado? Bueno, si podemos asumir que 500 es una muestra suficientemente grande, el problema es simple, solamente tendríamos que dividir la altura de cada barra entre 500, de modo que la suma total de todas ellas fuera 1. Esto es porque la probabilidad de sacar *cualquier* resultado, es 1 (si jugamos, podemos estar seguros de que vamos a obtener uno de los puntajes posibles!). Esta division entre 500 es lo que se llama “normalizar” la distribucion. En este caso,  $1/500$  es nuestro *coeficiente de normalización*.

Si les pregunto cómo se distribuyen los resultados del juego, no queda claro de inmediato qué les estoy preguntando. Cuando pregunto esto, estoy preguntando “A qué función matemática se aproxima la probabilidad de obtener cada resultado?” En este caso puntual, esa función es la **Distribución Binomial**, con probabilidad de “éxito” para cada test ( $p$ ) igual 0.5 (la probabilidad de sacar cara) y número de pruebas ( $n$ ) igual a 10 (tiradas de moneda por cada juego). La distribución binomial para tiene esta forma:

$$P(x) = \binom{n}{x} p^x (1-p)^{(n-x)} \quad (2.1)$$

En el caso de nuestro juego, reemplazamos  $p$  por 0.5 y  $n$  por 10, resultando:

$$P(x) = \binom{10}{x} 0.5^x 0.5^{(10-x)} \quad (2.2)$$

La operacion  $\binom{n}{x}$  no es una division. Se conoce como “de  $n$  elegir  $x$ ” y es justamente eso: El numero de formas en las que podemos elegir  $x$  elementos diferentes cuando tenemos



n totales. Por si tienen curiosidad, su definición es:

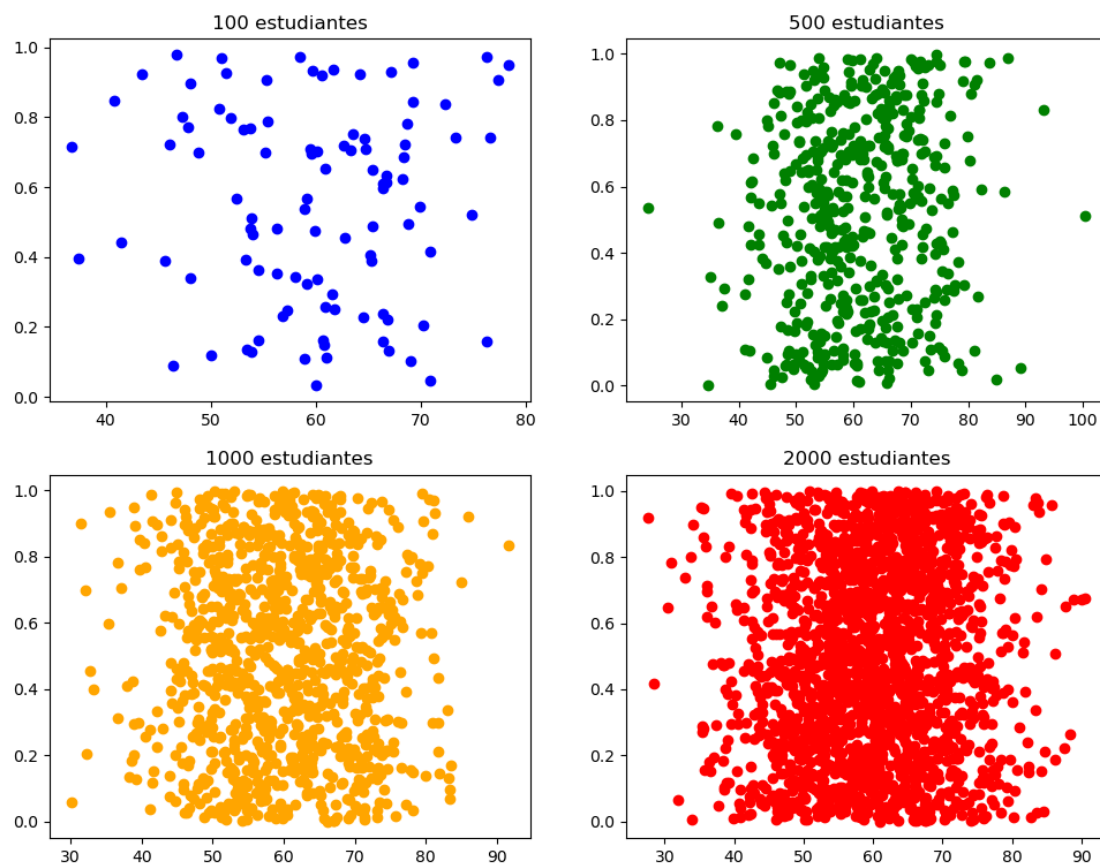
$$\binom{n}{x} = \frac{n!}{x!(n-x)!} \quad (2.3)$$

La función ue acabamos de definir (son dos, pero una es solamente la versión general de la otra) nos entrega la probabilidad de obtener un resultado dado. Es la *función de masa de probabilidad* de la distribución, o PMF, por su sigla en inglés. No todas las variables discretas siguen la distribución binomial, por supuesto. Es solamente una de las distribuciones posibles.

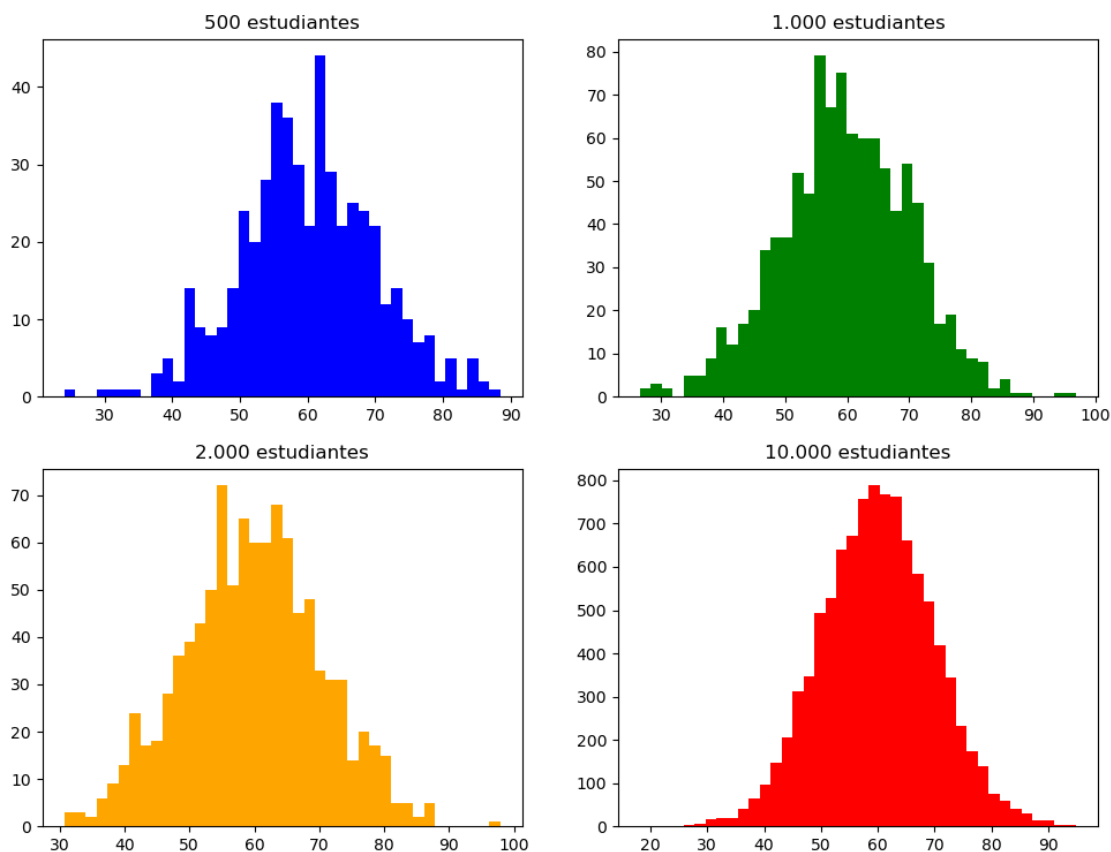
## 2.1.2 Variables continuas

No todas las variables son discretas. Algunas pueden adoptar cualquier valor dentro de un intervalo. Digamos que tomamos una prueba escrita a un grupo de estudiantes, y medimos el tiempo que demoran en completarla. Cualquier tiempo es posible, cierto? Depende solamente de con cuanta precisión queremos medir. En principio, es posible que alguien demore, por ejemplo 45,376325 minutos. Una variable que está definida para cualquier número real dentro de un intervalo es una variable *continua*.

Sigamos con el ejemplo de la prueba. En la figura siguiente se muestran los resultados del experimento para distintos números de estudiantes (en realidad, son resultados simulados, no hice realmente el experimento :-)



Con 100 estudiantes es difícil distinguir el patrón, pero ya con 500 se observa que a la mayor parte de la gente le toma al rededor de 60 minutos terminar. Mientras más estudiantes agregamos, más clara es la tendencia. Sin embargo, siempre hay estudiantes que toman más (hasta 90-100 minutos) y menos (hasta 30 minutos) resultados para 500, 1000, 2000 y 10000 estudiantes, pero en histogramas:



Acá se ve mejor como se distribuyen los datos, y se puede ver mejor como, a mayor número de estudiantes, la distribución de los tiempo de completación de las pruebas “converge” hacia una distribución. La distribución a la que convergen los resultados, en este caso, es la **Distribución Normal** (también llamada “Gaussiana” o “Campana de Gauss”, pero evitemos esos nombres en este curso :-).

La distribución normal tiene esta forma:

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-0.5\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2} \quad (2.4)$$

Veamos un gráfico de la función que acabamos de definir comparado con el grafico del último histograma, de 10 mil estudiantes.

La función que definimos estaba normalizada. En el caso discreto, eso significaba que la sumatoria de todos sus valores era 1. En el caso continuo, esa sumatoria se reemplaza por una integral. Por tanto, una función continua normalizada, integra a 1, en todo el intervalo en el que esta definida.



## 2.2 Teoría Cinético-molecular de los gases

### 2.2.1 Introducción

La teoría cinético-molecular de los gases (TCMG) utiliza las leyes de Newton y algunas suposiciones simples. Sin embargo, predice con exactitud destacable el comportamiento de los gases.

El principal creador e impulsor de este modelo fue el físico austriaco Ludwig Boltzmann.

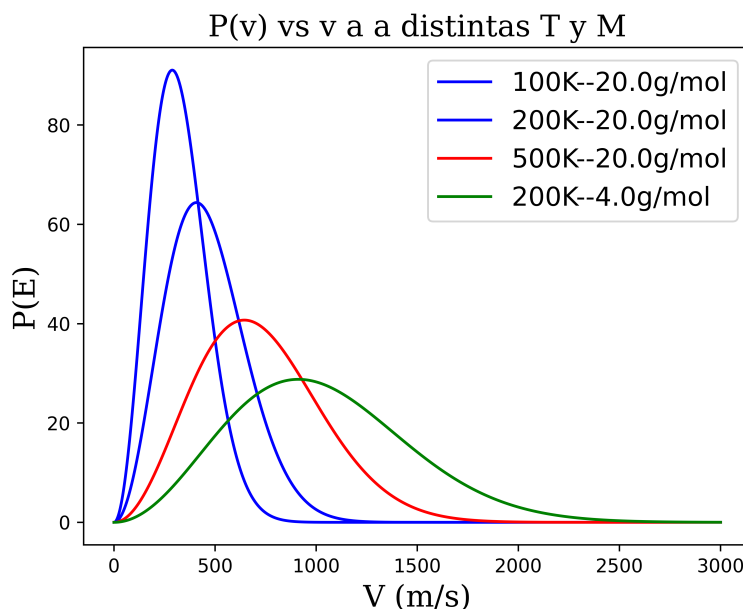
### 2.2.2 Suposiciones de TCMG

1. Los gases están hechos de partículas de tamaño despreciable que se mueven según las leyes de Newton.
2. Los gases interactúan poco entre sí. Cuando lo hacen, es mediante colisiones perfectamente elásticas.
3. Las colisiones contra las paredes del contenedor también son elásticas.

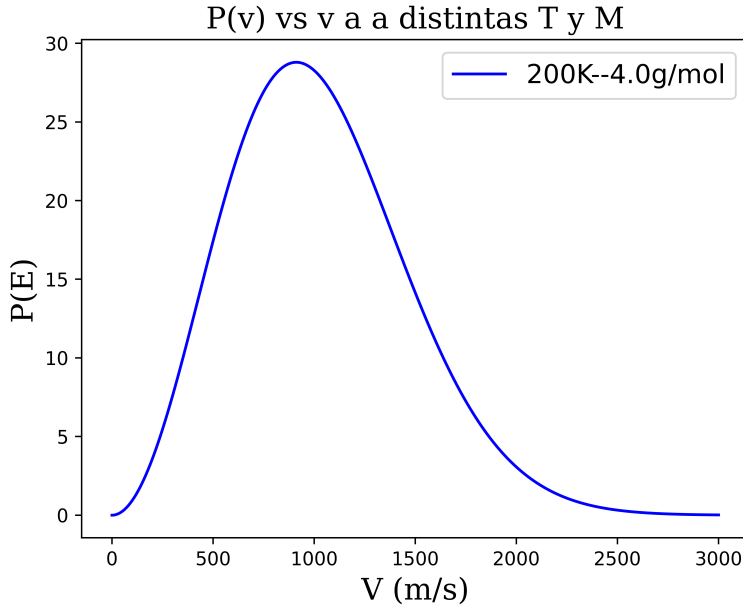
A qué les recuerdan estas suposiciones?

De estas suposiciones se obtiene la distribución de velocidades (que vamos a llamar  $v$ ) de Maxwell-Boltzmann:

$$P(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} \quad (2.5)$$



De esta distribución de densidad de probabilidad pueden obtenerse varios valores interesantes. Por ejemplo, la probabilidad de una  $v$  dada?



R: Es siempre 0. Necesitamos un rango de  $v$ :  $v + \delta v$   
 En ese caso, la probabilidad viene dada por:

$$\int_{v_0}^{v_0+\delta v} P(v)dv = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{v_0}^{v_0+\delta v} v^2 e^{-\frac{Mv^2}{2RT}} dv \quad (2.6)$$

Puesto que el rango es pequeño, podemos aproximar esa integral.

$$\int_{v_0}^{v_0+\delta v} P(v)dv \approx P\left(v + \frac{\delta v}{2}\right) * \delta v \quad (2.7)$$

Otra cosa interesante que podemos encontrar son los llamados "valores esperados" (valores promedio). En general, para cualquier distribución de probabilidad, se cumple:

$$\langle x^n \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x^n P(x)dx \quad (2.8)$$

La rapidez solamente está definida entre 0 e infinito, por lo que:

$$\langle v^n \rangle = \int_0^{\infty} v^n P(x)dx \quad (2.9)$$

Entonces, la rapidez media:

$$\langle v \rangle = \int_0^{\infty} v P(v)dv = \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \quad (2.10)$$

Y la rapidez cuadrática media:

$$\langle v^2 \rangle = \int_0^{\infty} v^2 P(v)dv = \frac{3RT}{M} \quad (2.11)$$

Esto tiene una consecuencia inesperada!

Si consideramos que  $\langle E_k \rangle = \frac{1}{2}M \langle v^2 \rangle$

Obtenemos:

$$\langle E_k \rangle = \frac{1}{2}M \langle v^2 \rangle = \frac{1}{2} \frac{3RT}{M} M = \frac{3RT}{2} \quad (2.12)$$

## 2.3 Gases ideales

### 2.3.1 Introducción

Nomenclatura

- n Numero de moles
- p Presion
- T Temperatura
- V Volumen

#### Ecuación de estado

Para una sustancia pura, el estado **macroscópico** del sistema esta totalmente determinado por cuatro variables: T, p, V y n Sin embargo, en realidad solo 3 de estas son necesarias. La cuarta puede obtenerse a partir de estas si es que se conoce la **ecuación de estado** de la sustancia.

Una ecuacion de estado es una funcion del tipo:

$$p = F(T, V, n) \quad (2.13)$$

(o, por supuesto, su forma equivalente para cualquiera de las cuatro variables).

### 2.3.2 Ley de los gases ideales

La ley de los gases ideales, o ecuación de estado de un gas ideal es una ley empírica. Viene de la combinacion de diversas observaciones:

- Ley de Boyle:  $pV = \text{cte}$  (para n y T constantes)
- Ley de Charles:  $V = \text{cte} * T$  (para n y p constantes)
- Principio de Avogadro:  $V = \text{Constante} * n$  (a p y T constantes)

A partir de estas, se propone la ecuación de estado de un gas ideal:

$$pV = nRT$$

Donde R es la constante de los gases ideales, con los siguientes valores:

- $8.314 \frac{J}{K * mol}$
- $1.987 \frac{cal}{K * mol}$
- $0.082 \frac{Atm * L}{K * mol}$



**Nota** en la derivación original de la distribución de Maxwell-Boltzmann, en la teoría cinético-molecular de los gases, todas las energías son por partícula, no por mol. La constante que aparece en estas derivaciones (y que después vamos a ver) es la constante de Boltzmann  $K_B$ , el equivalente de  $R$  para partículas.

$$K_B = 1.380 \cdot 10^{23} J/K = \frac{R}{N_A}$$

### Qué es un gas ideal?

Los gases ideales no existen. Ningún gas es ideal. El concepto de gas ideal es eso, una idealización. La ley de los gases ideales es una *ley límite*, se cuando ciertas condiciones tienden a un valor. Las aproximaciones detrás de la ley de los gases ideales:

1. No interacciones atractivas
2. No interacciones repulsivas

Es decir, no  $E$  potencial! Cuándo se cumple esto?

- Cuando hay pocas partículas
- Cuando podemos despreciar las interacciones en comparación con la velocidad de las partículas

Es decir, si  $E_p \ll E_k$

Entonces:

- Condición 1: Baja presión
- Condición 2: Alta temperatura.

Pero, que tan baja  $p$  y alta  $T$  es necesaria para que un gas se comporte como ideal?

Depende del gas!

Depende también de la exactitud que queramos.

### 2.3.3 Mezclas de gases

Si tenemos una mezcla de gases, puede ser interesante conocer la contribución de cada componente de la mezcla a la presión total. Definamos la presión parcial del componente “ $j$ ” de una mezcla de gases:

$$p_j = \chi_j p \tag{2.14}$$

Donde  $\chi_j$  es la **fracción molar** del componente  $j$ :

$$\chi_j = \frac{n_j}{n}; n = \sum_i n_i \tag{2.15}$$

Esto implica que:

$$\sum_i p_i = p \quad (2.16)$$

Si **todos** los gases de la mezcla son ideales, la presión parcial del gas  $j$  es la misma presión que el gas  $j$  ejercería sobre el contenedor si estuviera puro a ese mismo  $n$ ,  $T$  y  $V$ . Esta es la **Ley de Dalton**.

## 2.4 Gases Reales I

### 2.4.1 Gases ideales vs gases reales

$$pV = nRT \quad (2.17)$$

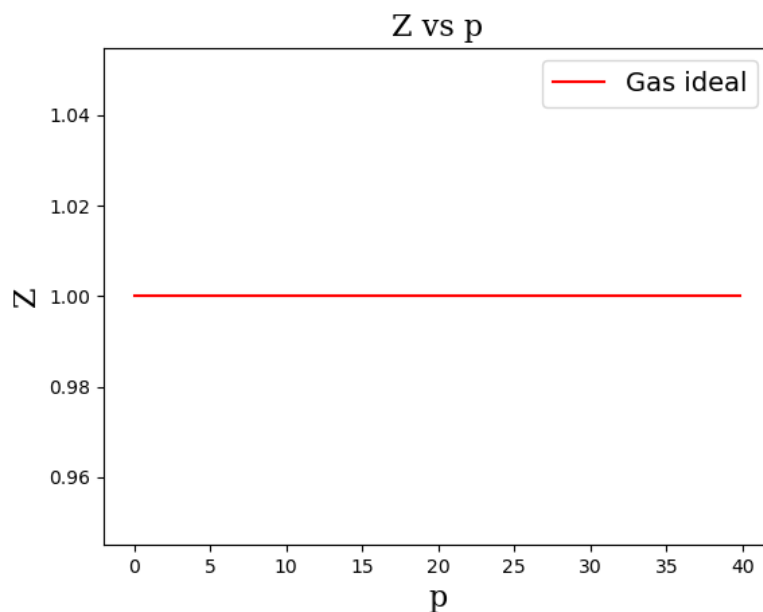
Para que gases se cumple?

Para estudiar que tanto se aproxima un gas al comportamiento ideal, definamos el **factor de compresion**  $Z$ .

$$Z \equiv \frac{V_m}{V_m^o} \quad (2.18)$$

$$V_m \equiv V/n \quad (2.19)$$

Como se comporta  $Z$  en distintos gases? Podemos graficarlo, por ejemplo, contra la presion.



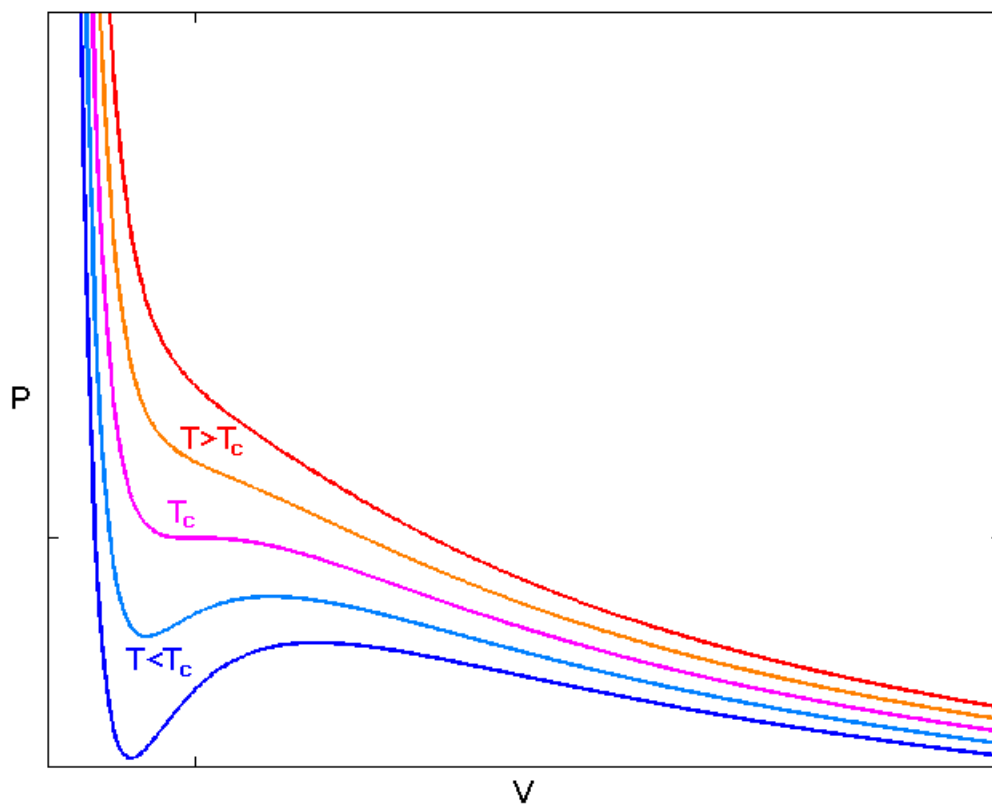
### 2.4.2 La ecuacion de van der Waals.

Al alejarnos del comportamiento ideal, ya no podemos tener una ecuacion igual para todos los gases. Hay varias ecuaciones propuestas como aproximaciones a la ec. de estado de un gas real.

Ejemplo: Ecuacion de van der Waals.

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \frac{n^2}{V^2} \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0 \quad (2.21)$$

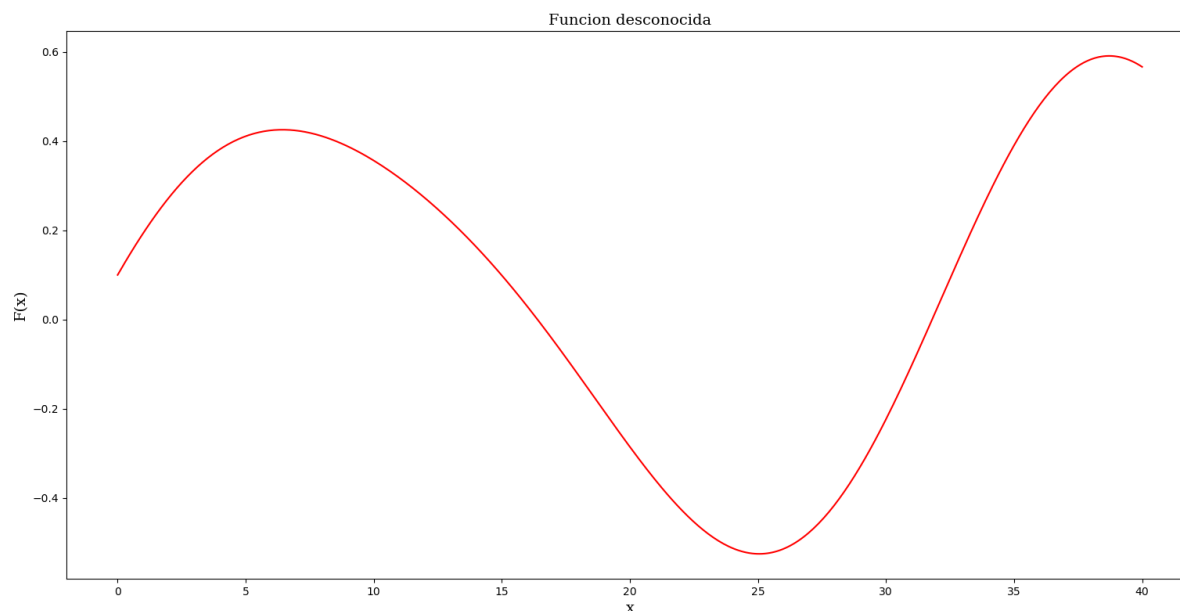


$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} = 0 \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} V_c &= 3b \\ p_c &= \frac{a}{27b^2} \\ T_c &= \frac{8a}{27bR} \end{aligned} \quad (2.23)$$

## 2.5 Gases Reales II

### Funciones desconocidas y series de potencias



### Ley de virial

Nuestro razonamiento empieza considerando a la ley de los gases ideales:

$$p \left( \frac{1}{V_m} \right) = nRT \left( \frac{1}{V_m} \right) \quad (2.24)$$

Como la aproximación lineal a la ley "real" (desconocida). Cual es siguiente el paso lógico, entonces?

Este razonamiento nos lleva a la **Ley de virial**

$$p \left( \frac{1}{V_m} \right) = RT \left( \frac{1}{V_m} + \frac{B}{V_m^2} + \frac{C}{V_m^3} + \dots \right) \quad (2.25)$$

Nota: En este caso " $p \left( \frac{1}{V_m} \right)$ " significa "p como función de  $\frac{1}{V_m}$ " y **no** "p multiplicado por  $\frac{1}{V_m}$ ".

- B y C se determinan experimentalmente.
- En general la expansión se puede truncar en B.
- Nótese que en esta ecuación la serie de potencias está solamente función de  $1/V_m$ .  
Consecuencias?



## Chapter 3

# Termodinámica

## 3.1 Primera Ley de la Termodinámica I

### 3.1.1 Energía interna

La primera ley se relaciona sobre todo con una magnitud que ya revisamos, la energía interna ( $U$ ).

### 3.1.2 La primera ley en un sistema aislado

La primera ley de la termodinámica dice:

Para un sistema aislado, la energía interna es constante.

$$dU = 0 \quad (3.1)$$

Cómo podemos modificar la energía interna de un sistema?

### 3.1.3 Trabajo

Nos dice la primera ley que si la energía interna de un sistema cambia, es por calor o trabajo transferido entre el sistema y sus alrededores. Hablemos sobre trabajo.

Es la transferencia ordenada de energía, para modificar el sistema de forma controlada. Podemos expresarlo como un desplazamiento que se produce contra una fuerza.

$$dW = Fdx \quad (3.2)$$

Hay varios tipos de pares desplazamiento/fuerza que pueden producir trabajo. Tenemos, entre otros:

- Trabajo superficial:

$$dW = \gamma dA \quad (3.3)$$

- Trabajo químico:

$$dW = \mu_i dn_i \quad (3.4)$$

- Trabajo presión-volumen (higrostático)

$$dW = -pdV \quad (3.5)$$

Este último es el foco de esta parte del curso. Para obtener el trabajo para un proceso que lleva al sistema de un estado  $e1$  a un estado  $e2$ , necesitamos resolver la ecuación:

$$dW = - \int_{e1}^{e2} p dV \quad (3.6)$$



Como el trabajo no es una función de estado, esta integral depende del "camino" que se siga: Como sea el proceso que nos lleva de  $e_1$  a  $e_2$ . Si el proceso se realiza a presión constante, resolver la integral es muy fácil:

Si el proceso no se realiza a presión constante las cosas se complican, puesto que  $p \equiv p(V)$  y ya no puede sacarse de la integral.

Sin embargo, hay un caso particular en la que la integral puede resolverse:

1. Gas ideal

2. Proceso *reversible*

Qué es un proceso reversible?

Cómo sería para nuestro ejemplo?

Por tanto, la presión externa siempre es igual a la presión del gas. Podemos utilizar  $p(V) = \frac{nRT}{V}$  Entonces:

$$W = - \int_{e_1}^{e_2} p dV \quad (3.7)$$

$$W = -nRT \int_{e_1}^{e_2} \frac{dV}{V} \quad (3.8)$$

$$W = -nRT [LnV]_{e_1}^{e_2} \quad (3.9)$$

$$W = -nRT Ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.10)$$

### 3.1.4 Calor

Que es 'calor'? Puesto que 'trabajo' es algo que está bien definido, podemos aprovechar esa definición y decir, simplemente: Si la temperatura de un sistema cambia, sin que haya trabajo realizado por o sobre él, se ha transferido calor. Esto nos deja la primera ley como:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (3.11)$$

#### Procesos a volumen constante

Tomemos el caso de trabajo presión/volumen. Que pasa con la energía interna?

$$dU = \delta q - p dV \quad (3.12)$$

$$dU = \delta q \quad (3.13)$$

Si queremos estudiar cambios de calor a volumen constante, podemos definir la capacidad calorífica a volumen constante:

$$C_v = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3.14)$$

### Procesos a presión constante

Si tenemos:

$$dU = \delta q + \delta w \quad (3.15)$$

Ya no podemos considerar la igualdad  $dU = \delta q$ , puesto que  $dV$  ya no se hace cero. Entonces, es útil definir la siguiente función termodinámica, que llamaremos **entalpía**:

$$H \equiv U + pV \quad (3.16)$$

Para el diferencial tenemos:

$$dH = dU + Vdp + pdV \quad (3.17)$$

Pero  $dU = \delta q + \delta w$  y (para trabajo exclusivamente P-V):  $\delta w = -pdV$  Entonces:

$$dH = \delta q - pdV + Vdp + pdV \quad (3.18)$$

$$dH = \delta q + Vdp \quad (3.19)$$

Y a presión constante:

$$dH = \delta q \quad (3.20)$$

**Pregunta:** Es la Entalpía una función de estado? Como puede serlo, si corresponde al calor?

### 3.1.5 Apéndice: Nota sobre convenciones

#### La convención mas común

En ese apunte, decimos que la primera ley de la termodinámica es:

$$dU = \bar{d}q + \bar{d}w \quad (3.21)$$

donde  $\bar{d}q$  es el calor transferido *hacia* el sistema, y  $\bar{d}w$  el trabajo realizado *sobre* el sistema. el trabajo siempre es un desplazamiento realizado contra una fuerza. En el caso del trabajo presión-volumen, esto se transforma en:

$$\bar{d}w = -pdV \quad (3.22)$$

Donde  $p$  es la presión externa. La razón por la que  $p$  es negativa, brevemente, y sobreesimplificando un poco, tiene que ver con que para hacer trabajo *sobre* el sistema (trabajo positivo) tenemos que *disminuir* el volumen del sistema. Es decir,  $dV$  tiene que ser negativo. Para que todo eso calce, la presión se ocupa con un signo negativo.

Esta es la convención que usan, hasta donde yo se, la mayor parte de los textos de Fisicoquímica, incluyendo el de Atkins y el de Chang, y libros de Física, como el de Kardar o el de Chandler.

#### La otra convención

Lamentablemente, no todos los libros usan la convención anterior.

Algunos libros (al parecer, especialmente en ingeniería) prefieren definir  $\bar{d}w$  como el trabajo realizado *por* el sistema. En ese caso, la expresión de la primera ley pasa a ser:

$$dU = \bar{d}q - \bar{d}w \quad (3.23)$$

Fíjense en que la fórmula cambia, no por que la ley sea distinta, sino porque la definición de  $\bar{d}w$  cambió.

Puesto que ahora definimos trabajo como el trabajo que el sistema *realiza* y **no** como el trabajo que *se realiza* sobre el sistema, la fórmula para trabajo presión-volumen, también cambia

$$\bar{d}w = pdV \quad (3.24)$$

Como pueden ver, al final, todos los cálculos van a dar el mismo número, pues el cambio de signo en la fórmula de trabajo se compensa con el cambio de signo en la primera ley.

## 3.2 Primera Ley de la Termodinámica II

### 3.2.1 Procesos a presión constante

Definimos entalpía como

$$H = U + PV \quad (3.25)$$

De eso obteníamos:

$$dH = \bar{d}q + Vdp \quad (3.26)$$

**Nota:** La entalpía es la *transformada de Legendre* de la energía interna.

A presión constante,  $Vdp$  es cero, por lo tanto

$$dH = \bar{d}q \quad (3.27)$$

Por tanto, pudimos definir la capacidad calórica a presión constante como:

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.28)$$

El hecho de que la entalpía es una función de estado tiene algunas ventajas!

Podemos definir la entalpía de formación para cualquier sustancia como el cambio de entalpía para formarla a partir de sus átomos, en su estado estándar, a una temperatura estándar (298 K).

$$\Delta H_f^\circ \quad (3.29)$$

Estas entalpías de formación se obtienen para varios compuestos, y se tabulan. Con estos datos, se pueden obtener entalpías de reacción, sin necesidad de medir.

Una consecuencia del hecho de que la entalpía es una función de estado es la Ley de Hess. Esta se estudia a veces en el laboratorio del curso

Adicionalmente, se pueden utilizar los cambios de temperatura y las capacidades caloríficas para estimar el cambio de entalpía de un proceso:

$$\Delta H = C_p \Delta T \quad (3.30)$$

### 3.2.2 Cambios adiabáticos

Si para un proceso normal tenemos

$$dU = \delta q + \delta w \quad (3.31)$$

Si el proceso es adiabático:

$$dU = \delta w \quad (3.32)$$

Si consideramos la expansión adiabática de un gas ideal, contra una presión externa:

Es claro que el gas hace trabajo, por lo que  $U$  debería cambiar (puesto que no hay transferencia de calor). Puesto que, para un gas ideal  $U = \frac{3}{2}RT$ , si cambia la energía interna, la temperatura debe también modificarse. Puesto que  $U$ ,  $V$  y  $T$  son funciones de estado, podemos tomar el proceso adiabático en un gráfico de  $T$  vs  $V$  y dividir el proceso en dos partes

Notese que  $U$  solamente cambia en la primera parte del proceso. Este proceso es a  $V = \text{cte}$ , por lo que el cambio de  $U$  viene dado por:

$$\Delta U = C_V * \Delta T \quad (3.33)$$

Recordar que, a  $V = \text{cte}$ .

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (3.34)$$

Pero ese cambio que acabamos de calcular, es el cambio total de  $U$  (porque  $U$  no cambia si  $T = \text{cte}$ ). Por tanto, la primera ley implica que debe ser igual al trabajo.

$$dU = C_V * dT \quad (3.35)$$

y

$$dU = \delta W = -pdV \quad (3.36)$$

$$C_V dT = pdV \quad (3.37)$$

Usemos la ley de los gases ideales para obtener  $p(V)$

$$\int_1^2 \frac{C_V dT}{T} = \int_1^2 \frac{RdV}{V} \quad (3.38)$$

Y de ahí:

$$C_V L n \frac{T_2}{T_1} = R L n \frac{V_2}{V_1} \quad (3.39)$$

Si uno considera la siguiente relacion:

$$C_p - C_V = R \quad (3.40)$$

(obtener!)

Se puede reordenar la ecuacion aterior para obtener:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (3.41)$$

donde  $\gamma = C_p/C_V$

## 3.3 Segunda Ley de la Termodinamica I

En general, el ímpetu para el desarrollo de la termodinámica viene de la invención de las máquinas de vapor, y la necesidad de mejorar su eficiencia durante la revolución industrial.

De forma “idealizada” podemos definir una *máquina de calor*.

### 3.3.1 Máquina de calor

Toma una cantidad de calor de una fuente caliente  $Q_c$ , hace un trabajo  $W$  y libera el calor sobrante a un reservorio frío  $Q_f$

La eficiencia de la máquina es:

$$\eta = \frac{W}{Q_c} = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} \quad (3.42)$$

### 3.3.2 Refrigerador

Toma calor  $Q_f$  de una fuente fría, consume trabajo  $W$  y deposita el calor en un reservorio caliente

La eficiencia de un refrigerador:

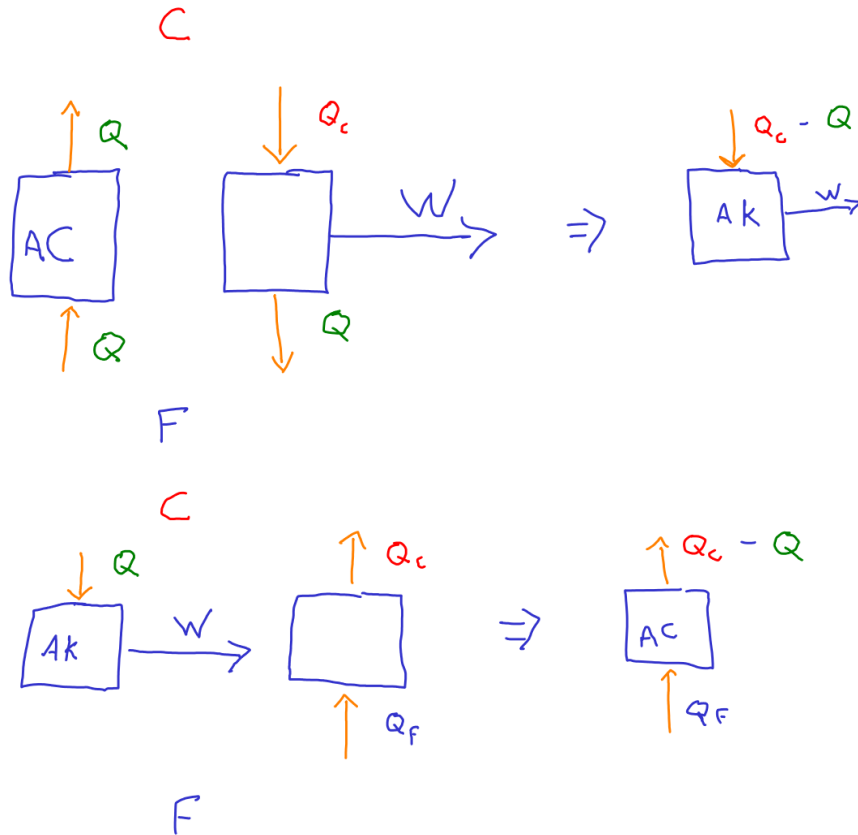
$$\omega = \frac{Q_f}{W} = \frac{Q_f}{Q_c - Q_f} \quad (3.43)$$

La segunda ley viene de observaciones que muestran que, algunas cosas que se creían posibles, y se querían hacer en la época, no eran posibles en realidad. Podemos darla en dos planteamientos:

Planteamiento de Kelvin: No es posible un proceso cuyo único efecto sea convertir completamente calor en trabajo

Planteamiento de Clausius: No es posible un proceso cuyo único efecto sea transferir calor desde una fuente fría a una caliente

Estas dos son formas de plantear la segunda ley (hay otras). Mostremos que son equivalentes



### 3.3.3 Máquinas de Carnot

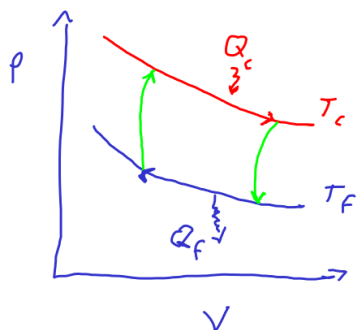
Nicolas Léonard Sadi Carnot, ingeniero francés, concibió la máquina ideal.

- Una máquina de Carnot es cualquier máquina cíclica, reversible y que intercambia calor con una fuente caliente y un reservorio frío, a temperaturas  $T_c$  y  $T_f$ , respectivamente.
- El que sea cíclica, significa que la máquina vuelve a su estado interno inicial cuando el ciclo termina.
- El hecho de que la máquina solamente intercambia calor entre dos temperaturas, implica que los intercambios son isotérmicos, y que, para completar el círculo y unir las dos isotermas necesitamos procesos adiabáticos reversibles.
- Si la *sustancia* con la que trabaja la máquina es un gas ideal, el camino adiabático reversible queda definido como ya vimos:

$$PV^\gamma = cte \quad (3.44)$$

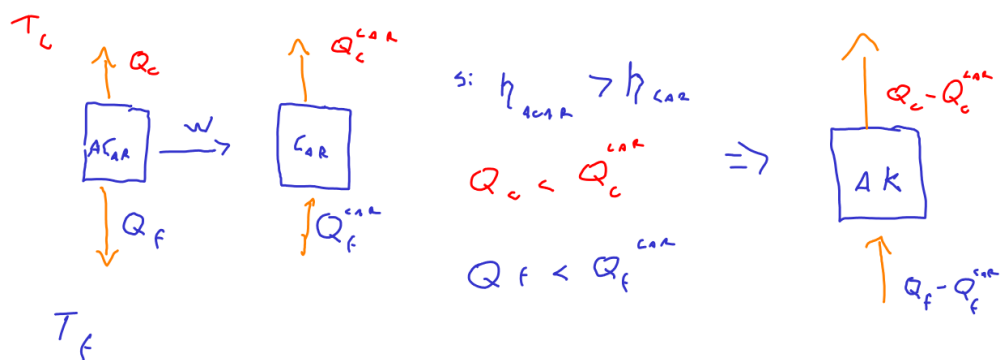
con  $\gamma = 5/3$





### Teorema de Carnot

Ninguna máquina que opere entre dos temperaturas  $T_c$  y  $T_f$  puede ser mas eficiente que una máquina de Carnot operando entre esos mismos valores de T.



Un corolario de esto es que todas las máquinas de Carnot que corran entre las mismas temperaturas, tienen la misma eficiencia. Es decir, la eficiencia de una máquina de Carnot solamente depende de  $T_c$  y  $T_f$

### 3.4 Segunda Ley de la Termodinamica II

Los postulados de Kelvin y de Clausius son formas de expresar la segunda ley de la termodinamica. Ahora vamos a dar otra expresion de la segunda ley y a mostrar que esta expresion implica al postulado de Clausius

- Existe una funcion de estado  $\mathbf{S}(\mathbf{U}, \mathbf{V}, \mathbf{n}, \dots)$ , extensiva, que aumenta cuando  $\mathbf{U}$  aumenta y que, para todo cambio espontaneo en un sistema aislado su cambio es mayor o igual a cero

Noten que para un proceso reversible  $\Delta S_{A \rightarrow B} = -\Delta S_{B \rightarrow A}$  (eso significa “reversible” cierto?) Puesto que, si el proceso es reversible, debe poder llevarse a cabo en ambos sentidos, la unica forma de cumplir con la segunda ley es si  $\Delta S_{rev} = 0$

Nóten que si bien  $\dot{d}q$  no es función de estado,  $dq_{rev}$  sí lo es!

#### 3.4.1 La definición “estándar” de entropía

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) dV \quad (3.45)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \dot{d}q - \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) p dV + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) dV \quad (3.46)$$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \dot{d}q + \left[ - \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) p + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \right] dV \quad (3.47)$$

Para un proceso adiabatico reversible tanto  $dS$  como  $\dot{d}q$  son 0. El término asociado a  $\dot{d}q$  se va, quedando:

$$dS = \left[ - \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) p + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) \right] dV \quad (3.48)$$

Pero  $dS$  tiene que ser 0, pero ese no es el caso para  $dV$ ! Solamente podemos cumplir ambas cosas si el termino entre corchetes es 0. Pero noten que en ese término no hay nada que dependa de  $\dot{d}q$ , por lo que si es 0, debe ser 0 en forma general.

Por tanto, para cualquier proceso reversible:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) dq \quad (3.49)$$

O, que es lo mismo:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) dq_{rev} \quad (3.50)$$

Si ahora definimos:

$$T \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) \quad (3.51)$$

Llegamos a la definicion “estándar” para la S (la entropía)

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3.52)$$

### 3.4.2 Fluctuaciones en torno al equilibrio

Estudiemos ahora un sistema en equilibrio. Un sistema aislado del resto del universo, compuesto de dos sub-sistemas. Estos subsistemas estan separados por una membrana que deja pasar calor, pero no materia (ni se mueve para permitir trabajo).

Por tanto, para este sistema  $U_t = U_1 + U_2$ . De acuerdo a la definicion 1., cualquier estado en equilibrio está en un maximo de entropía. Por tanto, cualquier fluctuacion de la entropía partiendo de un estado de equilibrio, debe consistir en una disminucion de esta

$$0 \geq \delta S \quad (3.53)$$

Como la entropía es extensiva, tambien se cumple:

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 \quad (3.54)$$

Como no hay trabajo ni intercambio de materia ( $V_{yn} = \text{cte}$ ): La expresión para las fluctuaciones de S:

$$\delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right) dV$$

Se transfoma en:

$$\delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right) \bar{d}q$$

Entonces, para la suma de ambas entropías:

$$\delta S = \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) \delta U_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \delta U_2 \quad (3.55)$$

Como el sistema esta aislado, la energía total es constante. Entonces tenemos:  $-\delta U_1 = \delta U_2$ .

$$\delta S = \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) \delta U_1 - \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \delta U_1 \quad (3.56)$$

$$\delta S = \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) - \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \right] \delta U_1 \quad (3.57)$$

Como dijimos que la fluctuación total de entropía  $\delta S$  debe ser  $\leq 0$

$$0 \geq \left[ \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) - \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \right] \delta U_1 \quad (3.58)$$

Si reemplazamos aquí nuestra definición de temperatura, obtenemos

$$0 \geq \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \delta U_1 \quad (3.59)$$

Esto implica, que, en el equilibrio:

$$T_1 = T_2 \quad (3.60)$$

Lo que justifica nuestra definición de temperatura.

### 3.4.3 El proceso de alcanzar el equilibrio

Un proceso espontaneo es el que nos acerca al equilibrio, por definicion. Tomemos un sistema similar al anterior, pero lejos del equilibrio. Vamos a estudiar el proceso por el que el sistema alcanza el equilibrio. Al llegar al equilibrio tendremos un  $\Delta S$ . Si dejamos que el sistema vuelva de forma espontanea (irreversible) al equilibrio, vamos a tener:

$$\Delta S > 0 \quad (3.61)$$

Igual que la vez, anterior, debido a que la entropía es extensiva, tenemos:

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 > 0 \quad (3.62)$$

Tomemos una parte cualquiera del proceso total y expresemoslo en funcion de la energía interna:

$$0 < \delta S = \left( \frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right) \delta U_1 + \left( \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) \delta U_2 \quad (3.63)$$

Debido a que la energía total es constante, obtenemos una expresion similar a la anterior:

$$0 < \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \delta U_1 \quad (3.64)$$

Es decir, nuestra nueva expresion de la segunda ley implica al postulado de Clausius.

Si consideramos el desarrollo en que mostramos que  $\Delta S = \frac{Q}{T}$  y consideramos tambien que una maquina de Carnot es un ciclo reversible, en el que solamente se intercambia calor a  $T_c$  y  $T_f$ , vemos que tenemos:

$$\frac{Q_c}{T_c} = \frac{Q_f}{T_f}$$

Noten que los signos de  $Q_c$  y  $Q_f$  son opuestos, puesto que  $Q_c$  es calor transferido *hacia* la máquina, y  $Q_f$  es calor transferido *desde* la máquina. Por esa razón no nos quedan signos negativos en la ecuación anterior, aunque  $\Delta S_c = -\Delta S_f$ .

$$\frac{Q_c}{Q_f} = \frac{T_c}{T_f}$$

Con eso, se torna facil probar lo que habia quedado pendiente la vez anterior, que, para una máquina de Carnot, la eficiencia:

$$\eta = \frac{Q_c - Q_f}{Q_c} \quad (3.65)$$

Se transforma en:

$$\eta = \frac{T_c - T_f}{T_f} \quad (3.66)$$

### 3.4.4 Calculando entropías

Para proceso reversibles tenemos:

$$\Delta S = \frac{Q_{rev}}{T} \quad (3.67)$$

Es vital recordar que la igualdad anterior es solamente valida para procesos reversibles, y **no** se cumple en general

$$\Delta S \neq \frac{Q}{T} \quad (3.68)$$

Como calculamos la entropía para procesos no reversibles?

Recordando que es una funcion de estado.

En general, lo mas fácil es tratar de dividir el proceso en dos partes reversibles: Una isotérmica y otra adiabática. Lo bueno de esto, es que solamente en la isotérmica hay transferencia de calor, por lo que es la única que contribuye a la entropía.

Entonces, para la parte isotérmica tenemos:

$$\Delta S = \int \frac{dq_{rev}}{T} \quad (3.69)$$

Para un gas ideal, un cambio isotérmico implica  $dU = 0$  y, por tanto,  $\bar{d}q = -\bar{d}w$ . Si consideramos solamente trabajo presión-volumen:

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int p dV \quad (3.70)$$

Puesto que el cambio es reversible, en todo punto la presión corresponde a la del gas ideal

$$\Delta S = \frac{1}{T} \int \frac{nRT dV}{V} \quad (3.71)$$

$$\Delta S = nR \int \frac{dV}{V} \quad (3.72)$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (3.73)$$

Que sería el cambio total de entropía para el proceso.

Entropía de transiciones de fase

Los cambios de fase se producen a la temperatura/presión de fusión/ebullición, que es la temperatura/presión de equilibrio entre las fases en cuestión. Es decir, los procesos de fase ocurren en el equilibrio, y, por tanto, se pueden considerar reversibles. Debido a esto, la entropía asociada a un cambio de fase es muy fácil de obtener.

Para la vaporización de una sustancia (proceso que ocurre a  $P$  constante) el calor transferido es:

$$Q = n\Delta H_{vap}^\circ \quad (3.74)$$

Puesto que este es un proceso reversible, la entropía no es otra cosa que:

$$\Delta S = \frac{n\Delta H_{vap}^\circ}{T_{vap}} \quad (3.75)$$

## 3.5 Criterios de equilibrio - Potenciales TD

Vimos que para un sistema cerrado, la única condición de equilibrio es la maximización de la entropía.

$$dS \leq 0 \quad (3.76)$$

Sin embargo, esto aplica solamente a sistemas cerrados, o al universo completo. Si nuestro sistema de interés está en comunicación con el resto del universo, podemos encontrar un resquicio para escapar a la tiranía de la entropía.

**Nota:** Por claridad, vamos a denotar las variaciones de funciones de estado en el equilibrio con “d” y las fuera del equilibrio con “ $\delta$ ”

### 3.5.1 Equilibrio a volumen y temperatura constante (NVT)

Consideremos un sistema dentro del universo que *no* se comunica mecánicamente con este universo (volumen constante), pero transfiere calor desde/hacia este (por ejemplo, un gas en una caja metálica).

En ese caso, para cualquier proceso con variación de la energía interna tenemos:

$$\delta U = \delta w + \delta q \quad (3.77)$$

Como no hay trabajo:

$$\delta U = \delta q \quad (3.78)$$

Pero, de lo que estudiamos en segunda ley sabemos que:

$$\frac{\delta q}{T} \leq \delta S \quad (3.79)$$

$$\delta q \leq T\delta S \quad (3.80)$$

Donde la igualdad se da para procesos reversibles. Podemos reemplazar esta ecuación en la anterior, para obtener:

$$\delta U \leq T\delta S \quad (3.81)$$

$$\delta U - T\delta S \leq 0 \quad (3.82)$$

Si definimos:

$$A = U - TS \quad (3.83)$$

Podemos escribir la ecuacion anterior como:

$$\delta A \leq 0 \quad (3.84)$$

Donde  $A$  es la energía libre de Hemholtz. Nuestro resultado nos dice que al acercarnos al equilibrio,  $A$  disminuye. Por tanto, el criterio de equilibrio en sistemas a volumen constante (NVT) es la minimización de  $A$ , y el criterio de espontaneidad es la disminución de  $A$ .

Las variaciones de  $A$  en el equilibrio son:

$$dA = dU - d(TS) \quad (3.85)$$

$$dA = dU - TdS - SdT \quad (3.86)$$

$$dA = TdS - pdV - SdT - TdS \quad (3.87)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad (3.88)$$

### 3.6 Equilibrio a presión y temperatura constante (NPT)

Similar al caso anterior, si tenemos un sistema que interacciona con el resto del universo mediante intercambio de calor, pero, además, mediante intercambio de trabajo tenemos:

$$\delta U = \delta w + \delta q \quad (3.89)$$

$$\delta U = -pdV + \delta q \quad (3.90)$$

Considerando la desigualdad de la sección anterior:

$$\frac{\delta q}{T} \leq \delta S \quad (3.91)$$

Obtenemos la condición de espontaneidad:

$$\delta U \leq -pdV + T\delta S \quad (3.92)$$



$$\delta U + pdV - T\delta S \leq 0 \quad (3.93)$$

Ahora podemos definir:

$$G = U + pV - TS \quad (3.94)$$

Pero, si recordamos nuestra definicion de entalpía:

$$H = U + pV \quad (3.95)$$

Nuestra definicion se convierte en

$$G = H - TS \quad (3.96)$$

Y la condicion de espontaneidad pasa a ser:

$$\delta G \leq 0 \quad (3.97)$$

Donde  $G$  es la energía libre de Gibbs.

Así, llegamos al resultado que conocíamos de Química General: El criterio de espontaneidad a presión y temperatura constante es la disminución de  $G$  mientras que el estado que minimiza  $G$  es el estado de equilibrio.

Las variaciones de  $G$  en equilibrio son:

$$dG = dU + (pV) - d(TS) \quad (3.98)$$

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV + Vdp \quad (3.99)$$

$$dG = TdS - pdV - SdT - TdS + Vdp + pdV \quad (3.100)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3.101)$$

### 3.7 Relaciones de Maxwell - Potencial químico

Vimos que las variaciones para A y G son:

$$dA = -SdT + pdV \quad (3.102)$$

$$dG = -SdT - Vdp \quad (3.103)$$

El cálculo nos enseña que para las variaciones de cualquier función de n variables se cumple

$$dF(x_1, x_2, \dots, x_n) = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right) dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right) dx_2 + \dots + \left(\frac{\partial F}{\partial x_n}\right) dx_n \quad (3.104)$$

En el caso de dos variables

$$dF(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) dy \quad (3.105)$$

Para A esto significa que:

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right) dV \quad (3.106)$$

Comparando con la ecuación obtenida antes:

$$S = - \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right) \quad (3.107)$$

y

$$p = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right) \quad (3.108)$$

Uno puede hacer el mismo ejercicio para otros potenciales. Para G:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) dp \quad (3.109)$$

Lo que nos da:

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right) \quad (3.110)$$

y

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) \quad (3.111)$$

### 3.7.1 Relaciones de Maxwell

Las relaciones de Maxwell se obtienen fácilmente de la conmutatividad de las derivadas parciales. Para cualquier función  $F(x,y)$  que tiene derivadas parciales continuas:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}\right) \quad (3.112)$$

O

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right) \quad (3.113)$$

Si aplicamos esto a las variaciones de  $A$ :

$$dA = -SdT - pdV \quad (3.114)$$

Y a las de  $G$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (3.115)$$

### 3.7.2 Potencial Químico

Vimos al principio que el trabajo es un desplazamiento efectuado contra una fuerza (que se le opone). Hasta ahora, nos hemos enfocado en el trabajo presión-volumen, pero hay otros tipos de trabajo, que mencionamos brevemente antes. Un trabajo, que debe ser considerado, es el trabajo químico. En este trabajo, lo que se desplaza es la cantidad de átomos/moléculas de una especie  $i$ , contra una fuerza  $\mu_i$ :

$$dW_{quim} = \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.116)$$

donde la sumatoria corre a lo largo de todas las especies presentes en el sistema, y  $\mu_i$  es el **potencial químico** de la especie  $i$ . Si agregamos este trabajo, las variaciones de  $G$  pasan a ser:

$$dG = -SdT - Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.117)$$



# Chapter 4

## Fases

## 4.1 Transiciones de fase en sistemas puros

### 4.1.1 Definiciones

- Fase: Parte de un sistema que es homogénea incluso a nivel microscópico
- Constituyente: Cualquier especie química presente en el sistema
- Componente: Constituyente *químicamente independiente* de los otros.

Por ejemplo, en una solución acuosa con KCl hay 3 constituyentes (agua,  $K^+$  y  $Cl^-$ ) pero solamente dos componentes, porque los dos iones no son independientes.

### 4.1.2 Regla de las fases

Consideremos un sistema de 1 componente en un rango de  $P$  (eje  $Y$ ) y  $T$

De esta discusión sale la regla de las fases de Gibbs

$$L = 3 - F \quad (4.1)$$

Si tenemos más de un componente, podemos variar el % de estos, lo que nos da más grados de libertad. En ese caso, la regla de las fases es:

$$L = C - F + 2 \quad (4.2)$$

### 4.1.3 Punto crítico

### 4.1.4 Termodinámica de las transiciones de fase

En termodinámica vimos que

$$dG = -SdT + Vdp \quad (4.3)$$

Si asumimos que el potencial químico en un sistema de un componente no es más que la energía de Gibbs/mol (energía libre de Gibbs molar) tenemos que:

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -S_m \quad (4.4)$$

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T = V_m \quad (4.5)$$

De acá podemos sacar varias cosas

- $S$  es mayor que 0 para cualquier sistema (salvo a  $T = 0$ ) por lo que el potencial químico disminuye al aumentar la temperatura.

- Como, en general,  $S$  es mayor para un líquido que para un sólido, el líquido gana estabilidad mas rápido que el sólido al aumentar  $T$ . A una cierta  $T$ , el líquido será mas estable ( $T$  de fusion)
- De la misma forma, un gas tiene mucha mas entropía que un líquido, por lo que gana estabilidad mas rapido al aumentar  $T$ . En un punto, sera mas estable que el líquido ( $T$  de ebullicion).
- De la misma forma, el volumen molar siempre es mayor que 0, por lo que el potencial químico aumenta al aumentar  $P$ .
- Un gas tiene mayor volumen molar que un líquido. Por tanto, al aumentar la presión, perderá estabilidad más rápido. Esto significa que al aumentar la presión, será más fácil licuar un gas (menor  $T$  de condensacion/ebullicion)
- Un líquido en general tiene mayor  $V$  molar que un sólido. Por tanto, a aumentar la presión, sera más fácil formar un sólido (menor temperatura de fusión). Una excepción es el agua, que tiene mayor volumen molar en su estado sólido (hielo).

#### 4.1.5 Límites de fase

El límite entre dos fases es donde las fases estan en equilibrio. Por supuesto, en esa situacion se cumple (para dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ ) que:

$$\mu_\alpha(T,p) = \mu_\beta(T,p) \quad (4.6)$$

Si recordamos que el potencial quimico es  $G_m$ , y tomamos las variaciones de  $G$  en el equilibrio para las dos fases:

$$V_m(\alpha)dp - S_m(\alpha)dT = V_m(\beta)dp - S_m(\beta)dT \quad (4.7)$$

$$[S_m(\beta) - S_m(\alpha)]dT = [V_m(\beta) - V_m(\alpha)]dp \quad (4.8)$$

$$\Delta S_m dT = \Delta V_m dp \quad (4.9)$$

o, que es igual:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (4.10)$$

Que es la **ecuacion de Claperyon**.

En general, si lo necesitamos, podemos recurrir al hecho de que las transiciones de fase siempre son reversibles (ocurren en el equilibrio) y, generalmente, a  $p=\text{cte}$ . En esas condiciones:

$$\Delta S_m = \frac{Q_m}{T} = \frac{\Delta H_m}{T} \quad (4.11)$$

Para dejar la ecuacion de Claperyon como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad (4.12)$$

Si estamos estudiando la transicion líquido-vapor tenemos:

$$\Delta V_m = V_m(vap) - V_m(liq)$$

En este caso, podemos despreciar el volumen molar del líquido (que, típicamente, es mucho menor que el volumen del vapor) Por tanto:

$$\Delta V_m \approx V_m(vap) \quad (4.13)$$

Si ademas tomamos la aproximacion de que el gas se comporta como ideal, podemos decir:

$$V_m(vap) = \frac{V}{n} \approx \frac{RT}{p} \quad (4.14)$$

Reemplazando en la ecuacion de Claperyon:

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad (4.15)$$

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad (4.16)$$

Que es la **ecuacion de Clausius-Claperyon**



## 4.2 Termodinámica de mezclas

### 4.2.1 Cantidades molares parciales

#### El volumen molar parcial

$$V_j = \left( \frac{\partial V}{\partial n_j} \right)_{p,T,n'} \quad (4.17)$$

Para una mezcla binaria:

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B \quad (4.18)$$

Si integramos esta ecuación, variando los moles de A y B de forma tal que las fracciones molares sean constantes, podemos sacar los Vol. Par. de la integral, y llegamos a:

$$V = V_A n_A + V_B n_B \quad (4.19)$$

Como los volúmenes son función de estado, esta ecuación es válida para cualquier solución.

Energías libres de Gibbs parciales

De nuestra definición anterior de trabajo químico:

$$W_{quim} = \sum_j dn_j \mu_j \quad (4.20)$$

Al agregar este término a la primera ley:

$$dU = \delta q - p dV + \sum_j dn_j \mu_j \quad (4.21)$$

El término de trabajo químico nos aparece en todas las demás definiciones de potenciales termodinámicos (A, H, G).

En el caso de G:

$$dG = V dp - S dT + \sum_j dn_j \mu_j \quad (4.22)$$

(Esta ecuación se conoce como la *ecuación fundamental de la termodinámica química*)

A p y T constantes:

$$dG = \sum_j dn_j \mu_j \quad (4.23)$$

Entonces, en forma análoga a lo que hicimos para un componente:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_j}\right)_{p,T,n'} = \mu_j \quad (4.24)$$

Es decir, **El potencial químico corresponde a la energía de Gibbs molar parcial**

Por supuesto, como el término de trabajo químico aparece en todas las funciones termodinámicas, podemos obtener relaciones similares para ellas

$$\mu_j = \left(\frac{\partial U}{\partial n_j}\right)_{S,V,n'} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{p,S,n'} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_j}\right)_{T,V,n'} \quad (4.25)$$

### La ecuación de Gibbs-Duhén

Por analogía con nuestra discusión de los volúmenes molares parciales, es claro que para una mezcla binaria:

$$G = n_A\mu_A + n_B\mu_B \quad (4.26)$$

Esto significa que la variación de  $G$  es:

$$dG = dn_A\mu_A + n_Ad\mu_A + dn_B\mu_B + n_Bd\mu_B \quad (4.27)$$

Pero ya mostramos que:

$$dG = \sum_j dn_j\mu_j \quad (4.28)$$

Es decir, para una mezcla binaria:

$$dG = dn_A\mu_A + dn_B\mu_B \quad (4.29)$$

Lo que significa que la suma de terminos con variación del potencial químico debe ser cero!

$$0 = n_Ad\mu_A + n_Bd\mu_B \quad (4.30)$$

Por supuesto, nuestra discusión no se ha limitado nunca al caso de dos componentes, por lo que la relación es válida en general:

$$\sum_j n_jd\mu_j = 0 \quad (4.31)$$

### Esta es la ecuación de Gibbs-Duhén

Significa que los potenciales químicos varían juntos. En el caso de dos componentes, podemos usarla para obtener la variación de un potencial químicos, dado el otro:

$$d\mu_A = -\frac{n_B}{n_A}d\mu_B \quad (4.32)$$

Este mismo razonamiento aplica a todas las propiedades molares parciales. Por ejemplo:

$$\sum_j n_j dV_j = 0 \quad (4.33)$$

y

$$dV_A = -\frac{n_B}{n_A}dV_B \quad (4.34)$$

Tal como cualquier proceso a  $p$  y  $T = \text{cte}$ , para saber si una mezcla es espontánea, debemos considerar su  $\Delta G$ .

### 4.2.2 Mezclas de gases ideales

Digamos que tenemos dos gases ideales A y B en un contenedor y separados por una barrera. Ambos están a temperatura  $T$  y presión  $p$ . Como para ambos casos tenemos sustancias puras, el potencial químico es simplemente la energía libre de Gibbs molar, por lo que:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{p}{p^0} \quad (4.35)$$

Donde  $\mu^0, p^0$  son el potencial químico estándar de la sustancia (el potencial químico de la sustancia pura a 1 bar) y la presión estándar (1 bar) respectivamente.

Si usamos la presión en bar,  $p^0 = 1$  y podemos escribir:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln p \quad (4.36)$$

Entonces, la energía libre total del sistema con ambos gases separados (estado inicial) será:

$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A(\mu_A^0 + RT \ln p) + n_B(\mu_B^0 + RT \ln p) \quad (4.37)$$

Si retiramos la barrera y los gases se mezclan, la presión total se mantiene constante. Ahora, las presiones parciales de ambos gases satisfacen:

$$p_A + p_B = p \quad (4.38)$$

Y la energía libre al final de la mezcla es:

$$G_f = n_A(\mu_A^0 + RT \ln p_A) + n_B(\mu_B^0 + RT \ln p_B) \quad (4.39)$$

Si restamos ambas, obtenemos el cambio de energía libre para el proceso

$$\Delta_{mix}G = G_f - G_i \quad (4.40)$$

$$\Delta_{mix}G = n_A RT \ln \frac{p_A}{p} + n_B RT \ln \frac{p_B}{p} \quad (4.41)$$

Si cambiamos presiones por fracciones molares usando  $\chi_j = \frac{p_j}{p}$  y  $\chi_j = \frac{n_j}{n}$

$$\Delta_{mix}G = nRT(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad (4.42)$$

Por supuesto,  $n$  siempre es un número positivo. Las fracciones molares de A y B son también siempre menores o iguales a 1, por lo que sus logaritmos naturales son siempre negativos. Esto significa que, para un gas ideal  $\Delta_{mix}G$  es siempre negativa, o, dicho de otro modo, la mezcla de dos gases ideales a  $p$  y  $T$  constante es siempre espontánea, en todas las proporciones.

### Entropía y entalpía de mezcla en gases ideales

Puesto que tenemos:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (4.43)$$

Podemos derivar la ecuación de  $\Delta G$  de mezcla por la temperatura para obtener:

$$\Delta_{mix}S = -R(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad (4.44)$$

Si recordamos que

$$\Delta_{mix}G = \Delta_{mix}H - T\Delta_{mix}S \quad (4.45)$$

Llegamos de inmediato a:

$$\Delta_{mix}H = 0 \quad (4.46)$$

Para gases ideales a  $p$  y  $T$  constantes.

### 4.2.3 Mezclas en Líquidos

Usemos “\*” para denotar las propiedades de una sustancia pura.

En una sustancia pura, en el equilibrio, los pot. quim. del líquido y el vapor deben ser iguales:

$$\mu_A^*(liq) = \mu_A^0 + RT \ln p_A^* \quad (4.47)$$

Incluso si el líquido no está puro, sus potenciales químicos para líquido y vapor deben seguir siendo iguales en el equilibrio

$$\mu_A(liq) = \mu_A^0 + RT \ln p_A \quad (4.48)$$

Podemos combinar estas dos ecuaciones para eliminar el término del potencial químico estándar:

$$\mu_A(liq) = \mu_A^*(liq) + RT \ln \frac{p_A}{p_A^*} \quad (4.49)$$

Francois Raoult hizo experimentos en mezclas de líquidos molecularmente similares, y concluyó que la siguiente relación se cumple **aproximadamente**

$$p_A = \chi_A p_A^* \quad (4.50)$$

Esta equivalencia es la **Ley de Raoult**. Las mezclas que la cumplen en todo el rango de concentraciones se llaman **soluciones ideales**.

Por tanto, para soluciones ideales tenemos:

$$\mu_A(liq) = \mu_A^*(liq) + RT \ln \chi_A \quad (4.51)$$

### Ley de Henry

William Henry encontró que, para soluciones reales diluidas, el solvente sigue la ley de Raoult (está en condiciones que se desvían poco del solvente puro). Para el soluto, sin embargo, aplica otra ley.

$$p_B = \chi_B K_B \quad (4.52)$$

Esta es la **Ley de Henry**.

Las mezclas en las que el solvente sigue la ley de Raoult y el soluto la de Henry se llaman **soluciones diluido-ideales**

El soluto suele seguir la ley de Henry, y no la de Raoult, porque en una solución diluida, su entorno molecular es muy distinto del entorno del soluto puro. La excepción es si el soluto y solvente son moléculas muy similares (Benceno/Tolueno, por ej.) en cuyo caso ambas especies siguen la ley de Raoult.

En general, en una mezcla entre A y B, cuando  $\chi_A$  es pequeña, A va a seguir ley de Henry y B la de Raoult. A medida que aumenta  $\chi_A$ , A y B se van a desviar del comportamiento de ambas leyes, hasta que  $\chi_A$  empiece a acercarse a 1. En ese punto, A va a seguir la ley de Raoult y B la de Henry.

## 4.3 Equilibrio de fases en sistemas de dos componentes

### 4.3.1 Sistemas ideales

Para una solución ideal, la ley de Raoult nos entrega la presión de vapor total de un líquido dada la fracción molar de uno de los componentes. En el equilibrio, esta presión es igual a la presión externa. La presión externa también

$$P = P_b^* + (P_a^* - P_b^*)\chi_a$$

Como se puede ver, es una recta. Si queremos la presión en términos de la fracción molar de uno de los componentes *en el vapor*, esto también puede obtenerse utilizando la ecuación anterior y la regla:

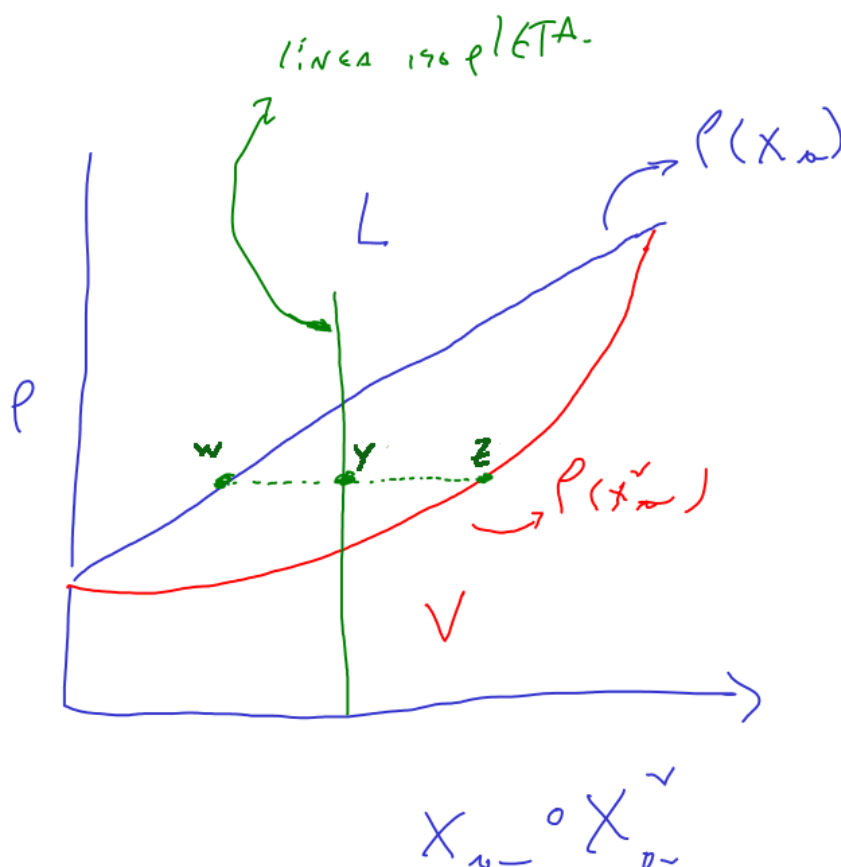
$$P_a = \chi_a^v P$$

Obteniéndose:

$$P = \frac{\chi_a}{\chi_a^v} P_a^* = \frac{P_a^* P_b^*}{P_a^* - (P_a^* - P_b^*)\chi_a^*}$$

Esta última ecuación claramente *no* es una recta.

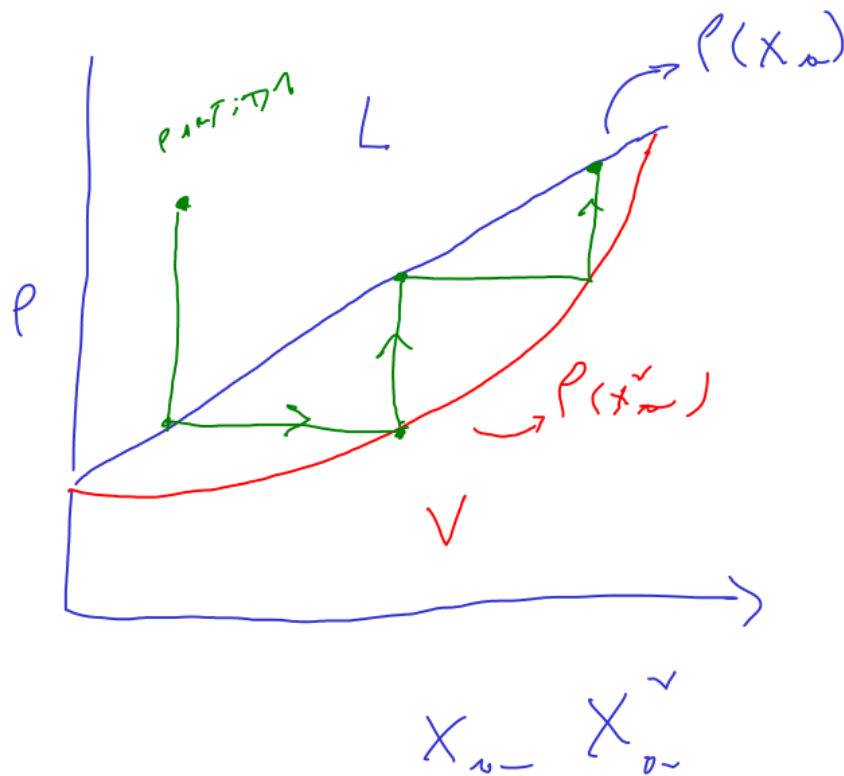
Si graficamos ambas curvas juntas, obtenemos algo como esto:



La línea vertical verde es la línea a composición constante, o isopleta. La línea horizontal puede usarse para obtener la proporción entre líquido y vapor en el equilibrio, a la presión del punto  $y$ . Esa es la llamada *regla de la palanca*:

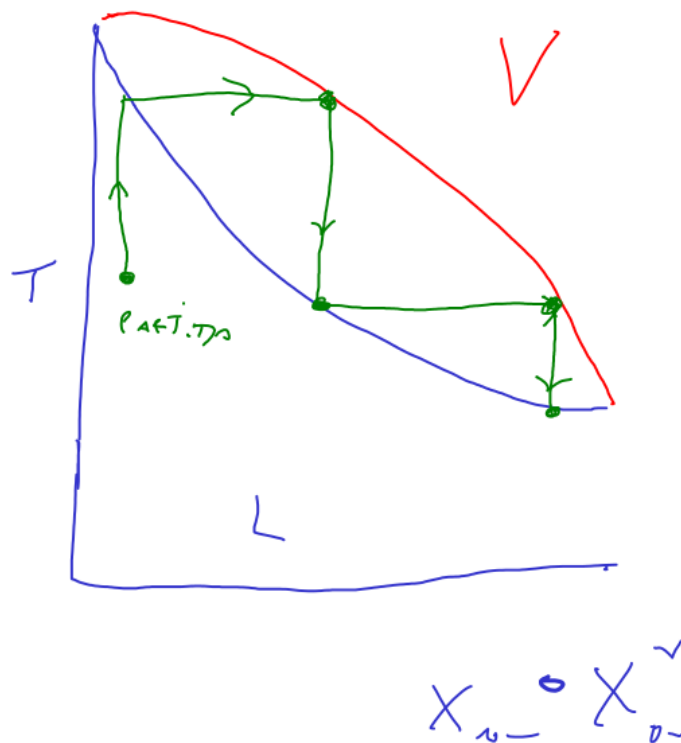
$$n_l \overline{w}y = n_v \overline{y}z$$

Este gráfico nos sugiere una forma de separar  $a$  de  $b$ . Podemos disminuir y aumentar alternadamente la presión para purificar gradualmente  $a$  (o  $b$ ). Este procedimiento se llama “destilación fraccionada” y se lleva a cabo en una columna de fraccionamiento. Cada sección horizontal de la curva en verde se llama “plato teórico”.



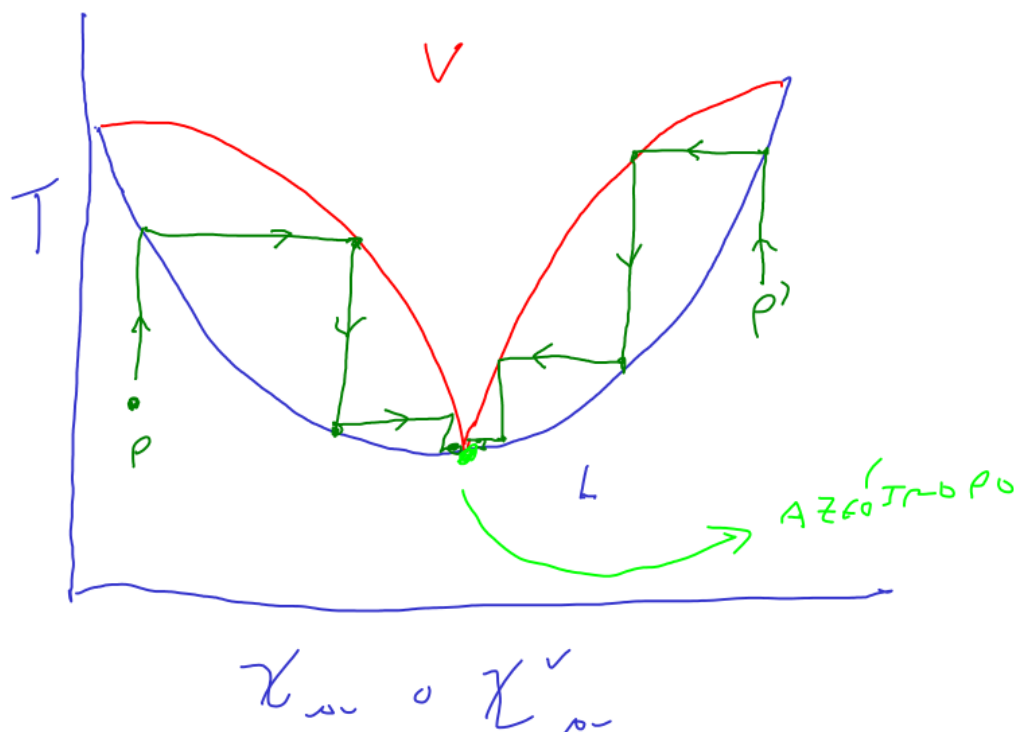
En la práctica, es mucho mas fácil manipular la temperatura que la presión. El gráfico equivalente ( $T$  vs  $\chi_a$  o  $\chi_a^v$ ) se obtiene comunmente de forma empírica.





### 4.3.2 Azeótropos

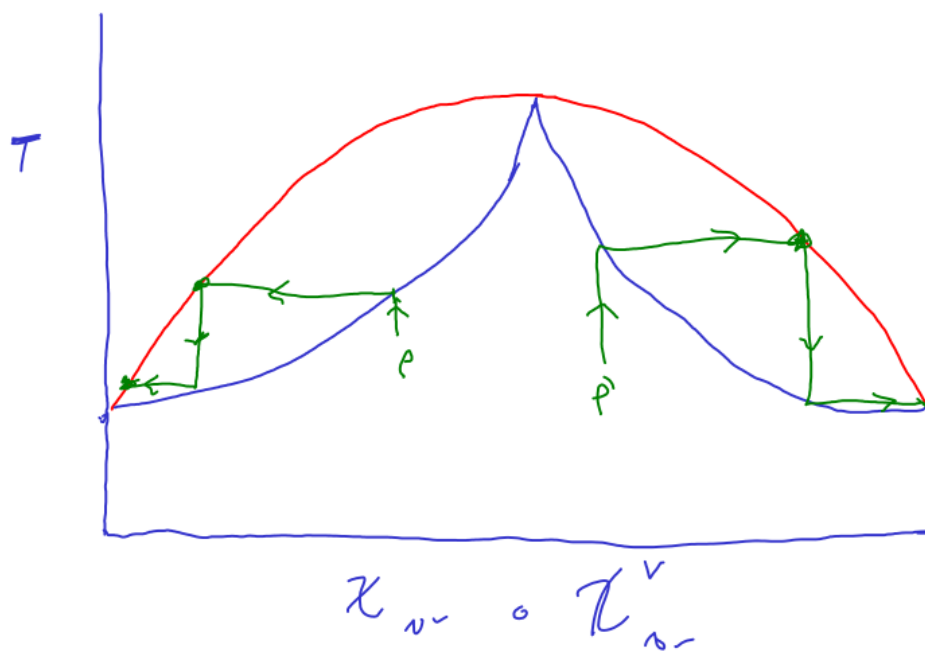
Si los sistemas se comportan como aproximadamente ideales, vamos a tener gráficos como los que vimos. Sin embargo, si las desviaciones de la idealidad son altas, el comportamiento de los sistemas puede cambiar drásticamente. Si una determinada composición del líquido lo desestabiliza, bajando su punto de ebullición respecto de ambos componentes puros, ese punto pasa a ser estable, como se observa en la figura:



En ese punto, como se observa en la figura, la composición del vapor no cambia con respecto de la del líquido, por lo que es imposible alterar la composición de la solución por destilación, partiendo desde ahí. Más todavía, si vamos recolectando el vapor de las destilaciones que partan de cualquier otra composición ( $p$  y  $p'$  en la figura), en una destilación fraccionada, el vapor “final” estará también en ese punto. Este punto es la composición del *azeótropo* (del griego “que no cambia a hervir”<sup>1</sup>). En este caso, el azeótropo es un *azeótropo de punto de ebullición mínimo*. Si bien es posible purificar el compuesto de punto de ebullición mas alto (el que tiende a permanecer en el líquido, es imposible purificar el compuesto de punto de ebullición mas bajo por sobre el punto azeotrópico. (Para ver por qué si es posible purificar el líquido, se puede pensar el proceso como una destilación “al revés” donde se evapora todo, y luego se va enfriando, recuperando el condensado, calentandolo, enfriando, recuperando el condensado, etc.

Otra posibilidad es que una composición del líquido lo estabilice con respecto a la de ambos componentes puros, aumentando su punto de ebullición. En este caso se observa algo similar a lo anterior, y este punto es también un azeótropo, pero de punto de ebullición máximo. En este caso, menos frecuente, es posible purificar el vapor, pero no el líquido, por sobre la composición azeotrópica.

<sup>1</sup>Nótese la raíz “tropo” que también aparece en “entropía”, palabra derivada de “cambio”





# Bibliography

- [1] P. W. Atkins, Julio De Paula, and James Keeler. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, eleventh edition edition, 2017.
- [2] Mehran Kardar. *Statistical Physics of Particles*. Cambridge University Press, 2007.
- [3] D. Chandler. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 1987.
- [4] Raymond Chang and John W. Thoman. *Physical Chemistry for the Chemical Sciences*. University Science books, Canada, 2014.
- [5] J.K. Blitzstein and J. Hwang. *Introduction to Probability, Second Edition*. Chapman & Hall/CRC Texts in Statistical Science. CRC Press, 2019.