

TOPICOS DE FISICOQUIMICA

FUNDAMENTOS

La fisicoquímica es un conjunto de principios y métodos que ayudan a resolver muchos problemas de diferentes tipos. A continuación se presentan algunos tópicos de la fisicoquímica y sus aplicaciones a problemas específicos de interés.

La termodinámica clásica tiene por objeto el estudio de sistemas en equilibrio. Para tal efecto, establece criterios de espontaneidad y equilibrio bajo diferentes condiciones de trabajo. La segunda ley de la termodinámica proporciona el concepto de entropía en sistemas aislados. A partir de este concepto surgen otros criterios de espontaneidad y equilibrio entre los cuales el más útil es la energía libre de Gibbs, la cual es utilizada en condiciones de temperatura y presión fijas.

La energía libre de Gibbs de un sistema abierto en una sola fase es función de la presión, la temperatura y del número de moles de las especies químicas existentes:

$$nG = g(P, T, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \quad (2.1)$$

La diferencial total de nG es:

$$d(nG) = \left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right] dP + \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right] dT + \sum \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n} \right] dn \quad (2.2)$$

empleando las relaciones de Maxwell

$$\left[\frac{\partial(nG)}{\partial P} \right] = nV \quad \text{y} \quad \left[\frac{\partial(nG)}{\partial T} \right] = -nS \quad (2.3)$$

resulta

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \left[\frac{\partial(nG)}{\partial n} \right] dn \quad (2.4)$$

Las derivadas $\left[\frac{\partial(nG)}{\partial n} \right]$ son definidas como potenciales químicos μ_i , por lo tanto la ecuación general para $d(nG)$ es:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu dn \quad (2.5)$$

La cual es la ecuación fundamental de la termodinámica de las soluciones.

En un sistema cerrado con dos fases en equilibrio, cada una de las fases individuales (α , β) es un sistema abierto libre para transferir masa al otro.

Para cada fase se tiene:

$$d(nG)^\alpha = n(V)^\alpha dP - (nS)^\alpha dT + \sum \mu^\alpha dn^\alpha \quad (2.6)$$

$$d(nG)^\beta = n(V)^\beta dP - (nS)^\beta dT + \sum \mu^\beta dn^\beta \quad (2.7)$$

El cambio en la energía total de Gibbs del sistema de dos fases es la suma de éstas dos ecuaciones:

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT + \sum \mu^\alpha dn^\alpha + \sum \mu^\beta dn^\beta \quad (2.8)$$

En el equilibrio, a presión y temperatura constantes:

$$d(nG) = \sum \mu^\alpha dn^\alpha + \sum \mu^\beta dn^\beta = 0 \quad (2.9)$$

Los diferenciales dn^α y dn^β representan a las masas intercambiadas entre las fases.

La conservación de la masa requiere que $dn^\alpha = -dn^\beta$ por lo tanto:

$$\sum (\mu^\alpha - \mu^\beta) dn^\alpha = 0 \quad (2.10)$$

puesto que las dn^α son independientes y arbitrarias, la igualdad a cero implica que los potenciales químicos de las especies en ambas fases sean iguales:

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.11)$$

Si se consideran pares de fases, se puede generalizar para mas de dos fases la igualdad de los potenciales químicos, resultando para π fases:

$$\mu^\alpha = \mu^\beta = \dots = \mu^\pi \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.12)$$

Las ecuaciones fundamentales de equilibrio en un sistema termodinámico, están dadas entonces por las siguientes ecuaciones:

$$T^{(1)} = T^{(2)} = \dots = T^{(K)} \quad (2.13)$$

$$P^{(1)} = P^{(2)} = \dots = P^{(K)} \quad (2.14)$$

$$\mu_i^{(1)} = \mu_i^{(2)} = \dots = \mu_i^{(k)} \quad (2.15)$$

El propósito de la termodinámica del equilibrio de fases es describir cuantitativamente la distribución de cada uno de los componentes de una mezcla, en cada una de las fases presentes. La solución termodinámica al problema del equilibrio de fases fue obtenida por Gibbs cuando introdujo el concepto abstracto de potencial químico. Para una sustancia pura el potencial químico μ se relaciona con la temperatura y presión mediante la ecuación:

$$d\mu = S dT + V dP \quad (2.16)$$

Donde S_i es la entropía molar y V_i es el volumen molar.

Debido a que las relaciones entre el potencial químico y cantidades físicamente medibles se encuentran en forma de ecuaciones diferenciales, no es posible calcular un valor absoluto para el potencial químico. Después de integrar se obtendrían solo diferencias de potencial químico correspondientes a un cambio en las variables independientes: temperatura y presión. Integrando la ecuación (2.16) y resolviendo para μ_i a una temperatura T y presión P , se tiene:

$$\mu(T, P) = \mu(T^V, P^V) - \int_T^T S dT + \int_P^T V dP \quad (2.17)$$

El superíndice r se refiere a algún punto de referencia arbitrario. En la ecuación (2.17) las dos integrales de la derecha se evalúan a partir de datos volumétricos y térmicos en el intervalo de temperaturas de T^V a T y el intervalo de presión de P^V a P . Sin embargo, el potencial químico a T y P sólo puede expresarse en función de un estado de referencia designado por T^V y P^V .

Para simplificar la ecuación abstracta del equilibrio químico, G. N. Lewis, considero primero el potencial químico de un gas ideal puro y después su generalización a todos los sistemas.

$$\mu - \mu^o = RT \ln \frac{P}{P^o} \quad (2.18)$$

La ecuación (2.18) señala que para un gas ideal, el cambio en el potencial químico, en un proceso isotérmico que varía de una presión P^o a una presión P , es igual al producto de RT y el logaritmo de la razón de presiones $\frac{P}{P^o}$. Con objeto de generalizar esta ecuación Lewis definió una función f o

fugacidad generalizada para un cambio isotérmico de cualquier componente en cualquier sistema, sea sólido, líquido o gaseoso, puro o mezcla, ideal o no

$$\mu_i - \mu_i^o = RT \ln \frac{f}{f^o} \quad (2.19)$$

Donde μ^o como f^o , son arbitrarios, pero no pueden ser definidos independientemente; seleccionando alguno de ellos el otro queda fijo.

Como todos los sistemas, puros o mezclas, se aproximan al comportamiento de gas ideal a muy bajas presiones, la definición de fugacidad queda establecida con relación al límite:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1 \quad (2.20)$$

Lewis llamó a la relación $\frac{f}{P}$ la actividad (a). La actividad de una sustancia involucra las interacciones

moleculares entre especies iguales y similares. Como la ecuación (2.18) se obtuvo para un cambio isotérmico, la temperatura del estado estándar debe ser la misma que la temperatura del estado de interés. Sin embargo, las composiciones y presiones de los dos estados no es necesario que sean las mismas.

La fugacidad es una “presión corregida” que para el caso de un componente en una mezcla de gases ideales es igual a la presión parcial de ese componente.

Para dos fases I y II la ecuación (2.19) es:

$$\mu - \mu = RT \ln \frac{f}{f} \quad (2.21)$$

$$\mu - \mu = RT \ln \frac{f}{f} \quad (2.22)$$

Sustituyendo las ecuaciones (2.21) y (2.22) en la relación de equilibrio

$$\mu - \mu = \dots = \mu \quad (2.23)$$

se obtiene:

$$\mu + RT \ln \frac{f}{f} = \mu + RT \ln \frac{f}{f} \quad (2.24)$$

La cual es otra forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases.

Si se considera el mismo estado estándar para las dos fases en equilibrio $\mu = \mu$ (con lo cual queda fija la relación entre las fugacidades estándar: $f = f$) y se sustituye en la ecuación (2.24), se obtiene una nueva forma de la ecuación fundamental del equilibrio de fases.

$$f = f \quad (2.25)$$

Esta ecuación expresa que la condición de equilibrio en términos de potenciales químicos puede ser reemplazada, sin pérdida de generalidad, por una ecuación en la cual las fugacidades de cualquier especie deben ser las mismas para todas las fases.

FUNCIONES DE EXCESO Y COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

La definición estricta de una solución ideal requiere que la ecuación:

$$f = R x \quad (2.26)$$

Donde R_i es una constante de proporcionalidad dependiente de la temperatura y presión e independientemente de la composición. Sea válida no sólo a una cierta temperatura y presión de interés, sino también a temperaturas y presiones en su vecindad. Esto lleva al resultado concerniente a los efectos caloríficos y cambios volumétricos en el mezclado de diversas sustancias para la formación de una solución ideal en el sentido de la Ley de Raoult. La formación de una solución ideal ocurre sin evolución o absorción de calor y sin cambio de volumen. Las mezclas de fluidos reales no forman

soluciones ideales aunque las mezclas de líquidos similares generalmente presentan un comportamiento cercano al ideal.

Los términos de corrección que relacionan las propiedades de las soluciones reales con las de las soluciones ideales son llamadas funciones de exceso. Estas propiedades termodinámicas son definidas así porque se supone que están en exceso con respecto a las de una solución ideal, siempre y cuando se conserven las mismas condiciones de temperatura, presión y composición.

La energía de exceso de Gibbs se define:

$$G^E = G(\text{solución real a } T, P \text{ y } X) - G(\text{Solución ideal a las mismas } T, P \text{ y } X) \quad (2.27)$$

Las definiciones para volumen de exceso V^E , entropía de exceso S^E , entalpía de exceso H^E , energía interna de exceso U^E y energía de Helmholtz de exceso A^E son similares. Las relaciones entre estas funciones de exceso y sus derivadas parciales son las mismas que aquellas para las funciones totales.

Las funciones de exceso pueden ser positivas o negativas. Cuando la energía de Gibbs de exceso de una solución es mayor que cero se dice que la solución presenta desviaciones positivas de la idealidad mientras que si es menor que cero se dice que las desviaciones con respecto a la idealidad son negativas.

Las funciones parciales de exceso se definen de una manera análoga a las usadas para las propiedades termodinámicas parciales molares. Si M es una propiedad termodinámica extensiva, entonces la propiedad parcial molar de M con respecto al componente i se define:

$$m = \left(\frac{\partial M}{\partial n} \right) \quad (2.28)$$

De manera similar:

$$m^E = \left(\frac{\partial M^E}{\partial n} \right) \quad (2.29)$$

Del teorema de Euler se tiene:

$$M = \sum n m \quad (2.30)$$

Por analogía:

$$M^E = \sum n m^E \quad (2.31)$$

Para la termodinámica del equilibrio de fases la energía parcial de Gibbs de exceso esta definida por la ecuación;

$$g^E = \left(\frac{\partial G^E}{\partial n} \right) \quad (2.32)$$

Esta es una de las mas importantes de las propiedades parciales molares de exceso ya que esta relacionada directamente con el coeficiente de actividad.

Para obtener la relación entre la energía parcial de exceso de Gibbs y el coeficiente de actividad se parte de la definición de fugacidad (2.19)

$$\mu - \mu^o = RT \ln \frac{f}{f^o} \quad (2.19)$$

La cual permite escribir;

$$g_i - g_i^o = RT (\ln f_i - \ln f_i^o) \quad (2.33)$$

Donde:

$$g_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} = \mu_i \quad (2.34)$$

Por definición,

$$g^E \equiv -g_i + g_i^o \quad (2.35)$$

Sustituyendo g_i^o en la ecuación (1.31)

$$g^E = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o} \quad (2.36)$$

La fugacidad del componente i en una solución líquida.

$$\hat{f}_i = a_i f_i^o \quad (2.37)$$

Se relaciona con la fracción molar x_i a través del coeficiente de actividad γ_i que se define como:

$$\gamma_i \equiv \frac{a_i}{x_i} \quad (2.38)$$

Donde a_i es la actividad.

El coeficiente de actividad a cualquier composición depende de la elección del estado estándar f_i^o y su valor numérico no tiene significado a menos que se especifique f_i^o .

Para una solución ideal $f_i^L = R x_i$, $\gamma_i = 1$ y $a_i = x_i$, al fijar la fugacidad del estado estándar $f_i^o = R$, se tiene en la ecuación (2.36).

$$g^E = RT \ln \left(\frac{f_i}{R x_i} \right) = RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^o x_i} \right) = RT \ln \left(\frac{a_i}{x_i} \right) = RT \ln \gamma_i$$

Si se sustituye $g^E = RT \ln \gamma_i$, en la ecuación (2.30) se obtiene la relación para la energía molar de exceso de Gibbs:

$$g^E = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (2.39)$$

Existe una propiedad termodinámica de gran versatilidad que nos permite relacionar propiedades termodinámicas como el calor y la entropía o definir otros como el potencial químico a las condiciones

del estado de un sistema con respecto a la espontaneidad de los mismos; esta propiedad es la denominada energía libre de Gibbs.

3.-PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

El volumen molar parcial de una sustancia es una mezcla de composición general puede definirse en términos del incremento de volumen acaecido cuando 1 mol de la sustancia se añade a una muestra indefinidamente grande de la solución.

Si n_A es la cantidad de sustancia añadida y ΔV el incremento de volumen observado, entonces:

$$\Delta V = V(x_A, x_B)n \quad (3.1)$$

Donde $V(x_A, x_B)n$ es el volumen molar parcial de A cuando la solución tiene una composición descrita por las fracciones mol x_A y x_B .

La definición de volumen molar parcial ha dependido de la constancia de la composición original de la solución. El sistema se considera tan grande, que la adición de A no cambia las fracciones mol excepto en una cantidad infinitesimal. La misma constancia puede asegurarse si la muestra es finita, pero la adición de A está limitada a una cantidad infinitesimal entonces:

$$\Delta V = V(x_A, x_B)dn \quad (3.2)$$

Cuando se añade una cantidad dn_A a una solución de composición x_A, x_B el volumen cambia en $V(x_A, x_B)dn_A$. De la misma forma, cuando dn_B de B se añade, el volumen cambia en una cantidad $V(x_A, x_B)dn_B$. El cambio global cuando se añaden cantidades infinitesimales tanto de A como de B a la solución a temperatura y presión constantes es por tanto,

$$dV = V(x_A, x_B)dn_A + V(x_A, x_B)dn_B \quad (3.3)$$

V es una función de estado que depende de las cantidades de A y B. Así pues, dV es una diferencial exacta que escribimos:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right) dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right) dn_B \quad (3.4)$$

comparando la ecuación (3.4) con la ecuación (3.3) se tiene:

$$V(x_A, x_B) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right) \quad V(x_A, x_B) = \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right) \quad (3.5)$$

El concepto de cantidad molar parcial es extensible a cualquiera de las funciones termodinámicas de estado. Una de ellas es la función molar de Gibbs, o el potencial químico:

$$\mu = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right) \quad \mu = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right) \quad (3.6)$$

Ahora veremos que μ_A y μ_B pueden interpretarse como el cambio en la función de Gibbs de una muestra grande del sistema cuando se añade 1 mol de A o B o como los coeficientes que dan el cambio de la función de Gibbs en un sistema que contiene n_A de A y n_B de B, etc. Cuando se añaden cantidades infinitesimales de A y B y las otras variables intensivas (presión y temperatura) son constantes:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (3.7)$$

Las cantidades molares parciales permiten establecer el volumen total, la función de Gibbs total, etc. de una mezcla de composición arbitraria. Por ejemplo, si los volúmenes molares parciales a una composición x_A, x_B son $V_{A,M}$ y $V_{B,M}$, entonces el volumen total de una muestra contiene una cantidad n_A de A y n_B de B. (Con $x_A = \frac{n_A}{n}$ y $x_B = \frac{n_B}{n}$; $n = n_A + n_B$) es:

$$V = n_A V_{A,M}(x_A, x_B) + n_B V_{B,M}(x_A, x_B) \quad (3.8)$$

o simplemente

$$V = n_A V_{A,M} + n_B V_{B,M} \quad (3.9)$$

donde $V_{A,M}$ y $V_{B,M}$ son los volúmenes molares parciales a la composición especificada.

Considere un volumen de la solución de composición especificada y deje que sea tan grande que sus fracciones mol no cambian, se añada la cantidad de A y B que se añada. Agregue una cantidad n_A de A; el volumen varía $n V(x_A, x_B)$; entonces añada una cantidad n_B de B y el volumen se modifica en $n V(x_A, x_B)$.

El cambio total viene dado por $n_A V_{A,M} + n_B V_{B,M}$. La muestra tiene un volumen mayor. Pero las proporciones de A y de B son todavía las mismas. Ahora extraiga de este volumen agrandando una muestra que contenga una cantidad n_A de A y otra n_B de B. El volumen de esta muestra es $V = n_A V_{A,M} + n_B V_{B,M}$. Debido a que V es función de estado, la misma muestra podría haberse preparado mezclando simplemente las cantidades apropiadas de A y B; por tanto, hemos demostrado la validez de la ecuación (3.9).

El mismo argumento se aplica a cualquier otra cantidad molar parcial. Así pues, la función de Gibbs par una muestra que contenga una cantidad n_A de A, n_B de B, etc., viene dada por:

$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + \dots = \sum n_i \mu_i \quad (3.10)$$

Las cantidades molares parciales se determinan por el método de intersecciones. Una propiedad mas de las cantidades molares parciales tiene implicaciones importantes. Suponga que las concentraciones varían en pequeñas cantidades:

Entonces de acuerdo con la ecuación (3.9), el volumen del sistema parecería variar tanto por el cambio de n_i como por el cambio de $V_{j,m}$ (ellos también dependen de la concentración). Expresando

algebraicamente, esto significa que una alteración general del V (a temperatura y presión constantes) viene dado por:

$$dV = n_A dV_A + V_A dn_A + n_B dV_B + V_B dn_B$$

Como puede verse diferenciando la ecuación (3.9), pero ya hemos visto que:

$$dV = V_A dn_A + V_B dn_B$$

Si estas dos ecuaciones han de ser congruentes (deben ser iguales porque V es función de estado) se deduce que

$$n_A dV_A = -n_B dV_B \quad (3.11)$$

En otras palabras los volúmenes molares parciales no pueden cambiar independientemente uno de otro. Si por alguna razón $V_{A,m}$ aumenta entonces $V_{B,m}$ de acuerdo con la ecuación debe disminuir. Esto puede verse en la figura 3.1; aumentos en el volumen molar parcial de un componente son fielmente reflejados en disminuciones en el otro y viceversa.

La misma línea de razonamiento es aplicable a las funciones de Gibbs molares parciales. La ecuación (3.10) implica entonces que

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (3.12)$$

Esta es la ecuación de Gibbs Duhem que relaciona el cambio en potencial químico de los componentes de un sistema a temperatura y presión constantes.

Los volúmenes y entropías molares son marcadamente positivos, pero las cantidades molares parciales no necesitan serlo.