

Clase 42 20 octubre 2014

Título de la nota

20/10/2014

Sustancias puras

De acuerdo a la tercera ley de la Termodinámica una sustancia

pura como cristal perfecto tiene una entropía de cero en el 0K

La entropía absoluta de una sustancia a cualquier temperatura superior a

0K es siempre positiva esto quiere decir que si se habla de potencial

químico

$$G = U + PV - TS = H - TS$$

$$dA = du + pdu + vdp - Tds - sdt$$

$$dG = \delta Q - \delta W + pdu + vdp - Tds - sdt$$

$$dG = \cancel{Tds} - \cancel{pdu} + vdp + \cancel{pdu} - \cancel{Tds} - sdt$$

$$dG = vdp - sdt \quad (\text{sistemas cerrados})$$

si se intercambia masa

$$G = f(p, T, n)$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p} dn$$

Un cambio de estado se suscita a T y P ctes por lo tanto

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} dn$$



potencial químico

por lo tanto este potencial tendrá diferente comportamiento si se cambia la T y la P .

si fuera una sustancia pura $T = cte$ $P^0 = 1 \text{ atm}$ y de $P_2 = P$

$$dG = V dp = \int_1^2 dG = \int_1^P V dp = G - G^0 = V(P - 1)$$

para sólidos y líquidos

$$G = G^{\circ} + V(P-L) \quad \text{como } V \text{ es pequeño } \quad V(P-L) \rightarrow 0$$

para gases

$$G = G^{\circ} + nRT \ln \frac{P}{1}$$

$$\frac{G}{n} = \frac{G^{\circ}}{n} + RT \ln P = \mu = \mu_0 + RT \ln P \rightarrow \text{potencial químico}$$

$$\Delta \mu = RT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

Si en un cambio de estado la transferencia de masa es una variable

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} dn_i$$

a T y $P = \text{ctes}$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} dn_i$$

$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i \quad \text{es decir} \quad G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 \quad (\text{para mezclas o cambios de Fase})$$

$$dG = \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

Si se igualan

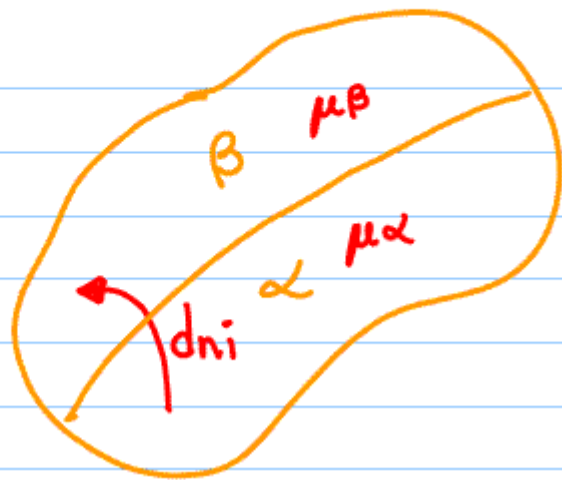
$$dG = \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i + \sum_{i=1}^n \mu_i dn_i$$

$$dG = \sum_{i=1}^n n_i d\mu_i \quad \text{y es claro que para que exista equilibrio}$$

$$\sum_{i=1}^n n_i d\mu_i = 0 \quad \text{por lo tanto}$$

(cambio de estado o mezcla binaria)

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$



Sistema termodinámico con 2 regiones α y β (transferencia de masa)

$$dG^\alpha = \mu^\alpha (-dni) \quad \text{y} \quad dG^\beta = \mu^\beta (dni)$$

dni moles abandonan la zona α y dni moles llegan a la zona β

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dni$$

esto es $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$ por lo tanto $dG < 0$ (espontáneo)

el componente i fluye espontáneamente desde la región donde el potencial químico es mayor a la región donde el potencial químico es menor y se igualan

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad \text{en cuyo caso } dG = 0 \quad (\text{equilibrio})$$

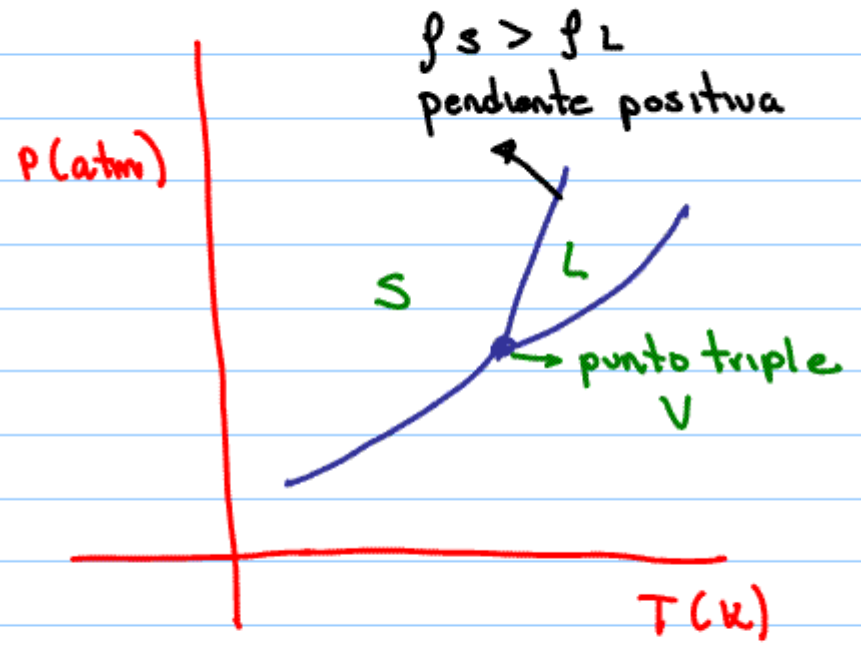
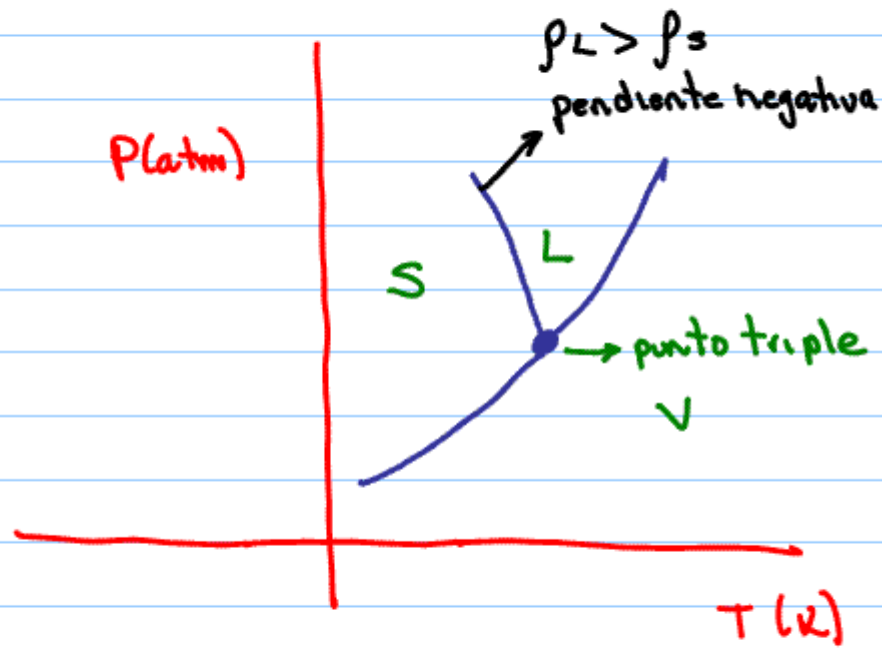
las zonas α y β pueden ser homogéneas o heterogéneas

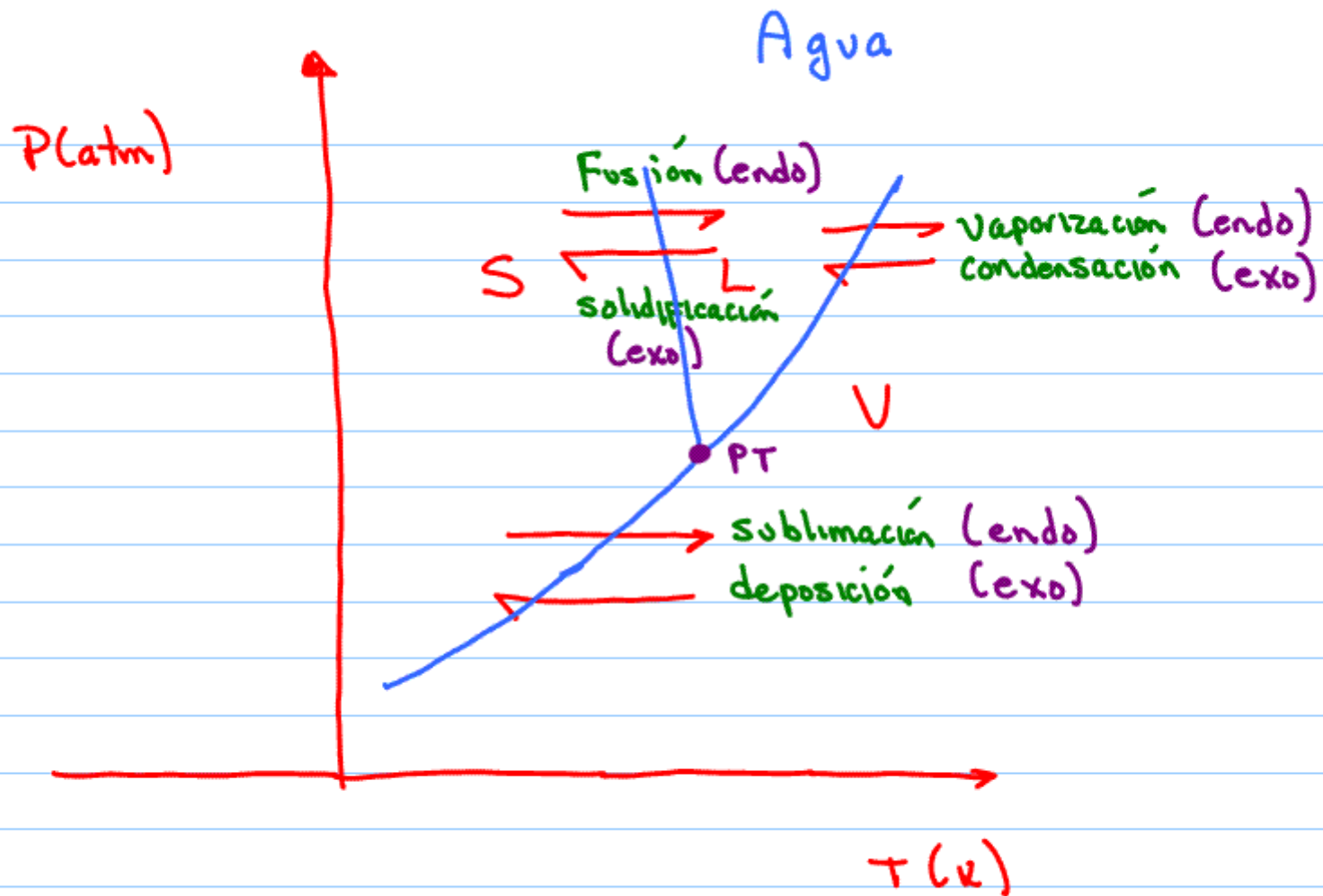
para una mezcla $\mu_i = \bar{\mu}_i^0 + RT \ln f_i$ (gases reales)

↓
depende de la Temperatura

$$f_i = \bar{\mu}_i P_i$$

en un diagrama de Fases sencillo (sustancia pura)





del diagrama anterior se observa:

- 1) relación lineal en el equilibrio $S \rightarrow L$ con respecto a la presión ✓
- 2) relación logarítmica en el equilibrio $S \rightarrow V$ y $L \rightarrow V$ con respecto a la presión ✓
- 3) un punto triple donde convergen 3 zonas (S, L, V)
- 4) Los procesos endotérmicos requieren calor
- 5) Los procesos exotérmicos liberan calor

por lo tanto en las 3 Fases de sustancia pura al graficar

μ vs T $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P$ se obtendrá

$$\left(\frac{\partial \mu \text{ sólido}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S} \text{ sólido}$$

es decir

$$\left(\frac{\partial \mu \text{ líquido}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S} \text{ líquido}$$

$$\bar{S}_V \gg \bar{S} \text{ liq} > \bar{S} \text{ sólido}$$

$$\left(\frac{\partial \mu \text{ vapor}}{\partial T}\right)_P = -\bar{S} \text{ vapor}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_{\text{sólid}}}{\partial T}\right)_P > \left(\frac{\partial \mu_{\text{liq}}}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_{\text{vap}}}{\partial T}\right)_P$$

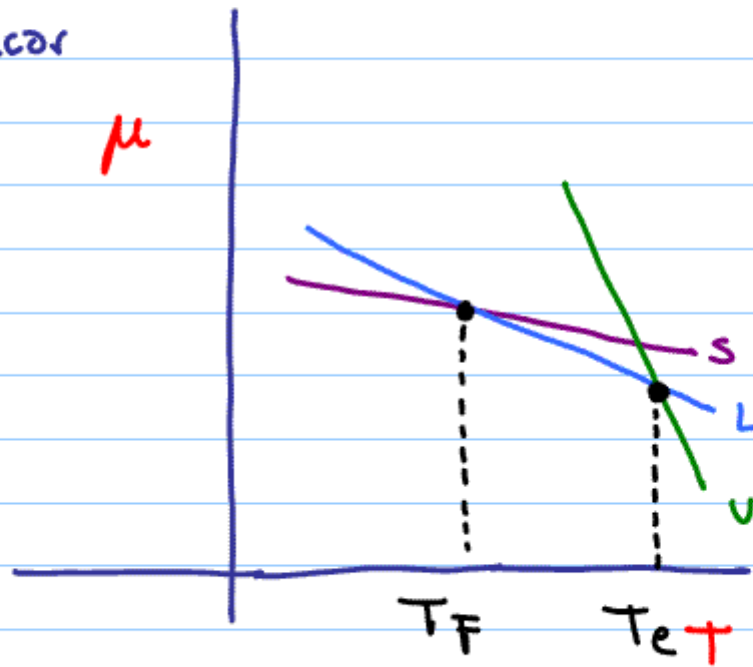
al graficar

μ

$P = \text{cte} = 1 \text{ atm}$

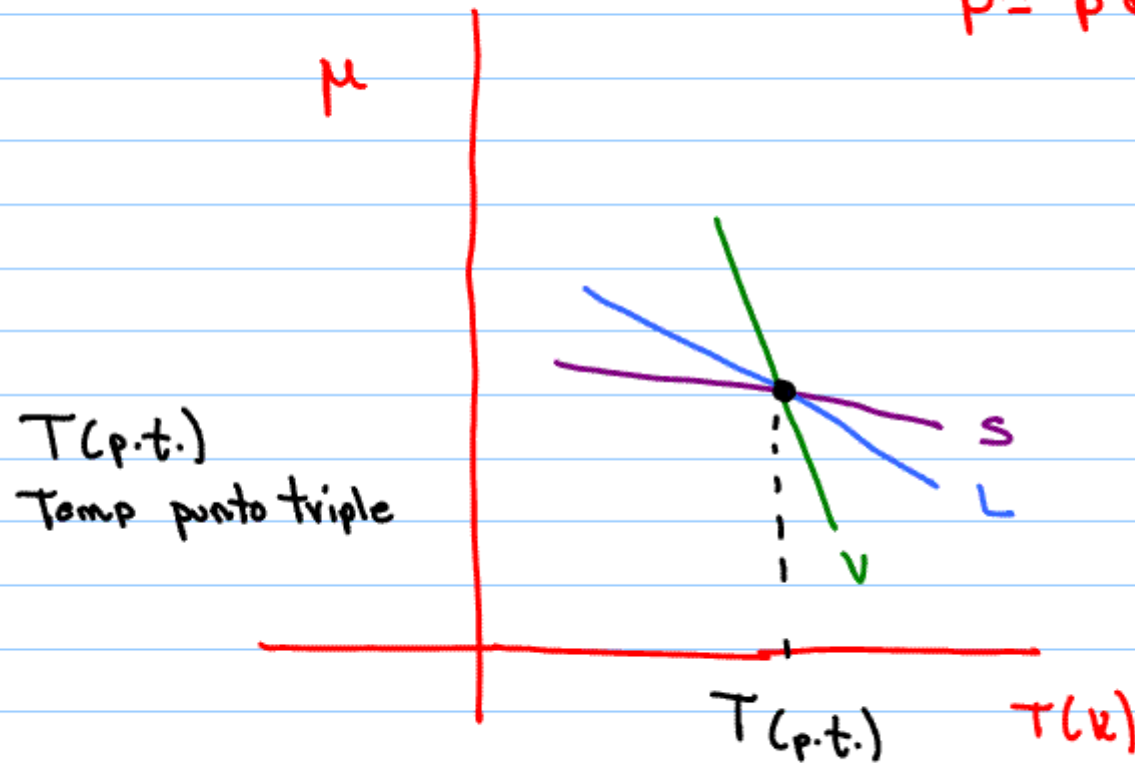
$T_F = T_{\text{Fusión}}$

$T_e = T_{\text{Ebullición}}$



para el punto triple

$p = p$ del punto triple



por lo tanto es posible deducir una ecuación que relacione un cambio de Fase

$$L \rightarrow V \quad T, P \text{ (ctes)}$$

$$\mu_V = \mu_L$$

$$d\mu_V = d\mu_L$$

$$d\mu_V = \bar{V}_V dp - \bar{S}_V dT$$

$$d\mu_L = \bar{V}_L dp - \bar{S}_L dT \quad \text{igualando}$$

$$\bar{V}_V dp - \bar{S}_V dT = \bar{V}_L dp - \bar{S}_L dT \quad \text{arreglando}$$

$$\bar{V}_V dp - \bar{V}_L dp = \bar{S}_V dT - \bar{S}_L dT$$

$$(\bar{V}_V - \bar{V}_L) dp = (\bar{S}_V - \bar{S}_L) dT$$

$$(\bar{V}_V - \bar{V}_L) dp = (\Delta \bar{s}_{\text{vap}}) dT$$

$$\bar{V}_V \gg \bar{V}_L$$

$$(\Delta \bar{V}_{\text{vap}}) dp = (\Delta \bar{s}_{\text{vap}}) dT$$

$$\Delta \bar{V}_{\text{vap}} = \bar{V}_{\text{vap, gas}}$$

$$= \frac{RT}{P}$$

$$\overline{\Delta S}_V = \frac{\overline{\Delta H}_V}{T}$$

$$\left(\frac{RT}{P}\right) dp = \frac{\overline{\Delta H}_V}{T} dT$$

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dp}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\overline{\Delta H}_V}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\overline{\Delta H}_V}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

donde $P_1 = 1 \text{ atm}$

$T_1 = T_{NE} = \text{Temp. Normal de Ebullición}$

Ejercicio, calcular la Temperatura de ebullición del agua cuando la presión del ambiente es de 590 mm de Hg ($\Delta \tilde{H}_v = 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}}$)

Respuesta $\Delta \bar{H}_v = (\Delta \tilde{H}_v) (PF)$

$$\Delta \bar{H}_v = \left(540 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \right) \left(\frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} \right) = 9720 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$T_1 = 373.15 \text{ K}$$

$$P_1 = 760 \text{ mmHg}$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

ecuación de Clausius - Clapeyron

Despejar T_2

$$\frac{\left[\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \right]}{\frac{\Delta \bar{H}_V}{R}} = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$$

$$\left\{ \frac{\left[\ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right) \right]}{\frac{\Delta \bar{H}_V}{R}} - \frac{1}{T_1} \right\} = -\frac{1}{T_2}$$

$$T_2 = - \frac{1}{\left\{ \frac{\ln(P_2/P_1)}{\frac{\Delta \bar{H}_V}{R}} - \frac{1}{T_1} \right\}}$$

$$T_2 = - \frac{1}{\left\{ \frac{\ln(590 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg})}{\frac{9720 \text{ cal/mol}}{1.9889 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}}} - \frac{1}{373.15 \text{ K}} \right\}}$$

$$T_2 = - \frac{1}{\left[\frac{-0.2531}{9837.1235} - \frac{1}{373.15} \right]}$$

$$T_2 = - \frac{1}{\left[-5.2324 \times 10^{-5} - 2.67988 \times 10^{-3} \right]}$$

$$T_2 = 366.0054 \text{ K} = 92.85 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Si la presión disminuye el punto de ebullición también disminuye