

Clase 10: REACCIONES QUÍMICAS

Ley de Acción de Masas (soluciones ideales)

Para gases ideales el potencial químico podemos escribirlo: $\mu_i = \phi_i(T) + RT \ln(p_i)$,

Usando $p_i = \frac{N_i RT}{V} = x_i \frac{NRT}{V} = x_i p$ (ley de Dalton):

$$\mu_i = \phi_i(T) + RT \ln(p) + RT \ln(x_i),$$

Podemos reescribir esta ecuación: $\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln(x_i)$

La condición de equilibrio $A=0$ puede reescribirse:

$$A = \sum v_i \left(\mu_i^0(T, p) + RT \ln(x_{ieq}) \right) = 0 \quad \Rightarrow \quad - \sum v_i \mu_i^0(T, p) = RT \ln \left(\prod x_{ieq}^{v_i} \right)$$

$$\text{Ley de acción de masas: } \prod x_{ieq}^{v_i} = e^{-\sum \frac{v_i \mu_i^0(T, p)}{RT}} = K(T, p),$$

donde $K(T, P)$ es la constante de equilibrio y podemos escribirla:

$$K(T, p) = e^{-\sum \frac{v_i (\phi_i(T) + RT \ln(p))}{RT}} = e^{-\sum \frac{v_i \phi_i(T)}{RT}} e^{-\sum v_i \ln p} = K'(T) p^{-\sum v_i}$$

Los $\mu_i^0(T, p)$ son los potenciales químicos de los componentes puros a T y p y por lo tanto asociados a g_i^0 (el cerito de puro). La sumatoria es un balance energético entre productos y reactivos para el grado de avance 1, $\Delta G_r = \sum v_i \Delta g_i^0$, podemos escribir la ley de acción de masas:

$$K(T, p) = e^{-\frac{\Delta G_r}{RT}}$$

¿Qué nos dice el signo de ΔG_r ? $\Delta G_r = \begin{cases} > 0 & \text{prevalecen los reactivos} \\ < 0 & \text{prevalecen los productos} \end{cases}$

Esto lo podemos deducir de la ley de acción de masas que determina si es mayor a 1 o menor.

Como la afinidad la podemos escribir: $A = -\sum v_i \mu_i = -\sum v_i \left(\mu_i^0(T, p) + RT \ln(x_i) \right)$ y usando la ley de acción de masas: $-\sum v_i \mu_i^0(T, p) = RT \ln \left(\prod x_{ieq}^{v_i} \right) = RT \ln(K(T, p))$ reescribimos

$$A = RT \ln \prod x_{ieq}^{v_i} - RT \sum v_i \ln(x_i)$$
$$A = RT \ln \left(\frac{\prod x_{ieq}^{v_i}}{\prod x_i^{v_i}} \right) \text{ o } A = RT \ln \left(\frac{K(T, p)}{\prod x_i^{v_i}} \right) \quad (2),$$

Recuperando para el equilibrio $A=0$ ya que $x_i = x_{ieq}$.

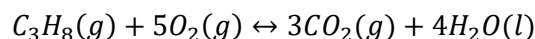
Ecuación de Van't Hoff : nos habla de la variación de la constante de equilibrio K con T.

Usando la A escrita con la ecuación (2)

$$Q_r = T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{\xi, p} = T \left(R \ln \left(\frac{K(T, p)}{\prod x_i^{v_i}} \right) + RT \left. \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right|_{\xi, p} \right) = A + RT^2 \left. \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right|_p$$

En equilibrio $A=0$: $Q_r = RT^2 \left. \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right|_p$ o $\left. \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right|_p = \frac{Q_r}{RT^2}$ Ecuación de Van't Hoff

Ejemplo: calculemos la constante de equilibrio, consideremos la combustión del propano:



Podemos preguntar por el calor para la reacción completa y la energía libre de la reacción directa en condiciones estándar (que se suele denotar con un superíndice 0, no confundir con puro).

$$\Delta H_r^0 = 3\Delta H_f^0 CO_2 + 4\Delta H_f^0 H_2O - \Delta H_f^0 C_3H_8 - 5\Delta H_f^0 O_2$$

$$= 3(-393,5KJ) + 4(-285,85KJ) + 1(-103,85KJ) - 1(0)$$

$$\Delta G_r^0 = 3\Delta G_f^0 CO_2 + 4\Delta H_f^0 H_2O - \Delta H_f^0 C_3H_8 - 5\Delta H_f^0 O_2 = 3(-394,4KJ) + 4(-237,1KJ) + 1(-24,4KJ) - 1(0)$$

¿Cuánto vale la constante de equilibrio en condiciones estándar?

Reemplazamos el valor calculado y $T=298K$ en: $K(T, P) = e^{-\frac{\Delta G_r^0}{RT}}$

Si queremos saber la constante de equilibrio a otras temperaturas podemos usar Van't Hoff:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{\partial \ln K}{\partial T} \Big|_p dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{Q_r}{RT^2} dT \Rightarrow K(T_2, P) = K(T_1, P) e^{-\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

Cinética:

El equilibrio es un balance entre las velocidades de la reacciones derecha e inversa, fuera de equilibrio tendremos una velocidad neta. Podemos pensar que una reacción química elemental es la de una colisión inelástica en la que entran los reactivos (productos) y salen los productos (reactivos), liberando (consumiendo) una cierta cantidad de energía (Q_r). Así, escribimos a las velocidades de reacción como proporcionales a las probabilidades de encuentro, es decir:

$$v_D = k_D \prod x_i^{-\nu_i} \text{ considerando solo reactivos}$$

$$v_I = k_I \prod x_i^{\nu_i} \text{ considerando solo productos}$$

donde k_D y k_I son las llamadas *constantes cinéticas*. Estas dependerán de las barreras de potencial que deban superarse para dar lugar a las respectivas reacciones. Entonces:

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = v_D - v_I = v_D \left(1 - \frac{k_I}{k_D} \prod x_i^{\nu_i} \right) \quad (3)$$

En equilibrio $A=0$, $v = 0$ y $x_i^{\nu_i} = x_{ieq}^{\nu_i} \Rightarrow 1 - \frac{k_I}{k_D} \prod x_{ieq}^{\nu_i} = 0$, desde donde obtenemos:

$$K(T, p) = \prod x_{ieq}^{\nu_i} = \frac{k_D}{k_I}$$

Reemplazando en (3): $v = v_D \left(1 - \frac{1}{K} \prod x_i^{\nu_i} \right)$ y usando $A = RT \ln \left(\frac{K(T, P)}{\prod x_i^{\nu_i}} \right) \Rightarrow K(t, p) = \prod x_i^{\nu_i} e^{\frac{A}{RT}}$ podemos relacionar la velocidad de reacción con el con el apartamiento del equilibrio:

$$v = v_D \left(1 - e^{-\frac{A}{RT}} \right)$$

Si este apartamiento es pequeño aproximamos $v \sim \frac{v_D A}{RT}$ (régimen lineal).

Fuera de equilibrio, se genera S, además de la intercambiada con el medio, para un sistema cerrado:

$$dS = dS_e + dS_i = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV + \frac{A}{T} d\xi$$

Donde $dS_e = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T} dV$ corresponde a los intercambios con el medio y $dS_i = \frac{A}{T} d\xi > 0$ a la producción de entropía del proceso fuera de equilibrio.

$$\frac{dS_i}{dt} = \frac{A}{T} \frac{d\xi}{dt} = \frac{Av}{T} > 0$$

Es decir que si $A > 0 \Rightarrow \frac{d\xi}{dt} > 0$ y la reacción avanza en el sentido directo.

Soluciones Binarias

Supongamos un sistema con dos tipos de partículas A y B, la energía libre de Gibbs será:

$$G(T, P, N_A, N_B) = U - TS + PV$$

siendo $N = N_B + N_A$ los números de moles total y de las componentes A y B, respectivamente.

$$dG(T, P, N_A, N_B) = -SdT + VdP + \mu_A dN_A + \mu_B dN_B$$

Usando que es una función de estado, obtenemos la relación de Maxwell:

$$\frac{\partial^2 G}{\partial N_A \partial N_B} = \frac{\partial^2 G}{\partial N_B \partial N_A} \Rightarrow \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial N_B} \right|_{T, P, N_A} = \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial N_A} \right|_{T, P, N_B}$$

Recordando Euler: $U = TS - PV + \mu_A N_A + \mu_B N_B$ obtenemos:

$$G(T, P, N_A, N_B) = \mu_A N_A + \mu_B N_B$$

$$\frac{G(T, P, N_A, N_B)}{N} = \mu_A x_A + \mu_B x_B$$

donde $x_B = \frac{N_B}{N}$, $x_A = \frac{N_A}{N}$ y como $x_B + x_A = 1$ escribimos la energía libre de Gibbs molar:

$$g(T, P, x_B) = (1 - x_B)\mu_A + x_B\mu_B \quad (1),$$

Criterios de estabilidad: ¿Cómo debe ser G respecto de los números de moles?

Recordemos que las energías libres son funciones convexas de los parámetros extensivos y cóncavas de los intensivos, entonces:

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial N_A^2} \right|_{TPN_B} > 0 \quad \text{y} \quad \left. \frac{\partial^2 G}{\partial N_B^2} \right|_{TPN_A} > 0$$

¿Cómo escribo la condición de concavidad para N_B en función de la fracción molar de B, x_B ?

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial N_B^2} \right|_{TPN_A} = \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial N_B} \right|_{TPN_A} = \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} \right|_{TP} \frac{\partial x_B}{\partial N_B} > 0$$

$$\frac{\partial x_B}{\partial N_B} = \frac{N_A}{(N_A + N_B)^2} = \frac{N_A}{N^2} = \frac{x_A}{N} = \frac{1 - x_B}{N}$$

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial N_B^2} \right|_{TPN_B} = \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} \right|_{TP} \frac{1 - x_B}{N} > 0 \quad (2)$$

Para $\left. \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} \right|_{TP}$ debemos considerar Gibbs-Duhem $-SdT + VdP + N_A d\mu_A + N_B d\mu_B = 0$

A T y P constantes: $N_A d\mu_A + N_B d\mu_B = 0$

$$(1 - x_B)d\mu_A + x_B d\mu_B = 0 \quad \text{o} \quad (1 - x_B) \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial x_B} \right|_{TP} + x_B \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} \right|_{TP} = 0 \quad (3)$$

Derivando (1) a T y P constantes:

$$\left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{T, P} = \left. \frac{\partial ((1 - x_B)\mu_A + x_B\mu_B)}{\partial x_B} \right|_{T, P}$$

$$\left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{TP} = -\mu_A + (1 - x_B) \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial x_B} \right|_{TP} + \mu_B + x_B \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} \right|_{TP}$$

Usando 3:

$$\left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{TP} = \mu_B - \mu_A \quad (4)$$

De (1) y (4) podemos obtener los potenciales químicos en función de la concentración:

$$g(T, P, x_B) = (1 - x_B)\mu_A + x_B \left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{TP} + x_B \mu_A$$

$$\mu_A(T, P, x_B) = g(T, P, x_B) - x_B \left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{TP} \quad (5)$$

$$g(T, P, x_B) = (1 - x_B) \left(\mu_B - \left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{TP} \right) + x_B \mu_B$$

$$\mu_B(T, P, x_B) = g(T, P, x_B) + (1 - x_B) \left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{T, P} \quad (6)$$

Derivando (6) y luego reemplazando en (2):

$$\begin{aligned} \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} \right|_{TP} &= \left. \frac{\partial g}{\partial x_B} \right|_{T, P} - \left. \frac{\partial g}{\partial x_B} \right|_{T, P} + (1 - x_B) \left. \frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2} \right|_{T, P} \\ \left. \frac{\partial^2 G}{\partial N_B^2} \right|_{TPN_A} &= \frac{(1 - x_B)^2}{N} \left. \frac{\partial^2 g(T, P, x_B)}{\partial x_B^2} \right|_{T, P} > 0 \\ & \left. \frac{\partial^2 g(T, P, x_B)}{\partial x_B^2} \right|_{T, P} > 0 \end{aligned}$$

De esta forma, el criterio de estabilidad relacionado al número de moles del soluto establece que la energía libre de Gibbs molar debe ser convexa de la correspondiente fracción molar.

Analicemos la energía libre $g(T, P, x_B)$ a T y P constantes. De las expresiones (5) y (6):

$$g(T, P, x_B) = \mu_A(T, P, x_B) + x_B \left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{T, P}$$

$$g(T, P, x_B) = \mu_B(T, P, x_B) - (1 - x_B) \left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{T, P}$$

Se deduce que los cruces de la recta tangente a $g(x_B)$ en x_B con los ejes $x_B = 0$ y $x_B = 1$ dan los potenciales químicos de las componentes de la mezcla.

¿El grafico presenta inestabilidades?

¿El sistema es homogéneo en todo el intervalo de composiciones?

Este comportamiento puede observarse en mezclas

gaseosas. Si fueran soluciones líquidas podemos decir que son miscibles en todas sus proporciones.

