

FÍSICA ESTADÍSTICA

Licenciatura en Física Médica

Curso 2024

Prof. Marisa A. Bab

AD Juan Martín Tenti

Clase 10

CONSTANTE DE EQUILIBRIO, K(T,P)

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

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

Los $\mu_i^0(T,p)$ son los potenciales químicos de los componentes puros a T y p, por lo tanto, asociados a g_i^0 (el cerito de puro).

La sumatoria es un balance energético entre productos y reactivos para $\xi = 1$, $\Delta G_r = \sum_i \nu_i \Delta g_i^0$, podemos reescribir la ley de acción de masas:

$$K(T,p) = e^{-\frac{\Delta G_r}{RT}} \quad \text{con } \Delta G_r = \begin{cases} > 0 \Rightarrow K(T,P) < 1 \text{ prevalecen los reactivos} \\ < 0 \Rightarrow K(T,P) > 1 \text{ prevalecen los productos} \end{cases}$$

Esto lo podemos deducir de la ley de acción de masas.

ECUACIÓN DE VAN'T HOFF :

3

$$A = - \sum v_i \mu_i = - \sum v_i \left(\mu_i^0(T, p) + RT \ln(x_i) \right)$$

Usando la ley de acción de masas:

$$\prod x_{ieq}^{v_i} = e^{-\sum \frac{v_i \mu_i^0(T, p)}{RT}} = K(T, p),$$

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

reemplazando $A = RT \ln \prod x_{ieq}^{v_i} - RT \sum v_i \ln(x_i)$

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

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

$$Q_r = \left. \frac{dQ}{d\xi} \right|_{T, p} = T \left. \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{\xi, P}$$

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

$$Q_r = A + RT^2 \left. \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right|_{\xi, P}$$

En equilibrio $A=0$:

$$Q_r = RT^2 \left. \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right|_p$$

$$\left. \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right|_p = \frac{Q_r}{RT^2} \text{ Ec. de Van't Hoff}$$

Ejemplo:

Consideremos la combustión del propano: $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \leftrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$

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

$$\begin{aligned}\Delta H_r^0 &= 3\Delta h_f^0 CO_2 + 4\Delta h_f^0 H_2O - \Delta h_f^0 C_3H_8 - 5\Delta h_f^0 O_2 \\ &= 3(-393,5KJ) + 4(-285.85KJ) + 1(-103,85KJ) - 1(0)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G_r^0 &= 3\Delta g_f^0 CO_2 + 4\Delta g_f^0 H_2O - \Delta g_f^0 C_3H_8 - 5\Delta g_f^0 O_2 \\ &= 3(-394,4KJ) + 4(-237.1KJ) + 1(-24,4KJ) - 1(0)\end{aligned}$$

Para obtener la constante de equilibrio en condiciones estándar, reemplazamos ΔG_r^0 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:

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

CINÉTICA

El equilibrio es un balance entre las velocidades de las reacciones directa e inversa, fuera de equilibrio hay una velocidad neta. Si pensamos a una reacción química como una colisión inelástica en la que entran los reactivos (productos) y salen los productos (reactivos), liberando (consumiendo) una cierta cantidad de energía (Q_r). Las velocidades de reacción serán proporcionales a las probabilidades de encuentro:

$$v_D = k_D \prod x_i^{-\nu_i} \text{ (reactivos)} \quad y \quad v_I = k_I \prod x_i^{\nu_i} \text{ (productos)}$$

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

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

En equilibrio $v = 0$ y $x_i^{\nu_i} = x_{ieq}^{\nu_i} \Rightarrow 1 - \frac{k_I}{k_D} \prod x_{ieq}^{\nu_i} = 0$

y usando la ley de acción de masas $K(T, p) = \prod x_{ieq}^{\nu_i} \Rightarrow K(T, P) = \frac{k_D}{k_I}$: $v = v_D \left(1 - \frac{1}{K(T, P)} \prod x_i^{\nu_i} \right)$

CINÉTICA

Usando $A = RT \ln \left(\frac{K(T,P)}{\prod x_i^{\nu_i}} \right) \Rightarrow K(t,p) = \prod x_i^{\nu_i} e^{\frac{A}{RT}}$ y $v = v_D \left(1 - \frac{1}{K(T,P)} \prod x_i^{\nu_i} \right)$

Relacionamos con el apartamiento del equilibrio:

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

Fuera de equilibrio:

$$dS = dS_e + dS_i,$$

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

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

Si $A > 0 \Rightarrow \frac{d\xi}{dt} > 0$ 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:

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

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:

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

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:

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

CRITERIO DE ESTABILIDAD

Las energías libres son funciones convexas de los parámetros extensivos y cóncavas de los intensivos:

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

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

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

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

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

CRITERIO DE ESTABILIDAD

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 a T y P constantes y usando 3: $\left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{T, P} = \left. \frac{\partial ((1 - x_B)\mu_A + x_B \mu_B)}{\partial x_B} \right|_{T, P}$

$$\left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{TP} = -\mu_A + (1 - x_B) \left. \frac{\partial \mu_A}{\partial x_B} \right|_{TP} + \mu_B + x_B \left. \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} \right|_{TP} = \mu_B - \mu_A \quad (4)$$

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

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

CRITERIO DE ESTABILIDAD

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

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

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

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

Derivando

$$\left. \frac{\partial \mu_B}{\partial x_B} \right|_{TP} = \left. \frac{\partial g}{\partial x_B} \right|_{T,P} - \left. \frac{\partial g}{\partial x_B} \right|_{T,P} + (1 - x_B) \left. \frac{\partial^2 g}{\partial x_B^2} \right|_{T,P}$$

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

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial N_B^2} \right|_{TPN_A} = \frac{(1 - x_B)^2}{N} \left. \frac{\partial^2 g(T, P, x_B)}{\partial x_B^2} \right|_{T,P} > 0 \quad o \quad \left. \frac{\partial^2 g(T, P, x_B)}{\partial x_B^2} \right|_{T,P} > 0$$

G molar debe ser convexa de la correspondiente fracción molar.

$g(T, P, x_B)$ A T Y P CONSTANTES

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

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

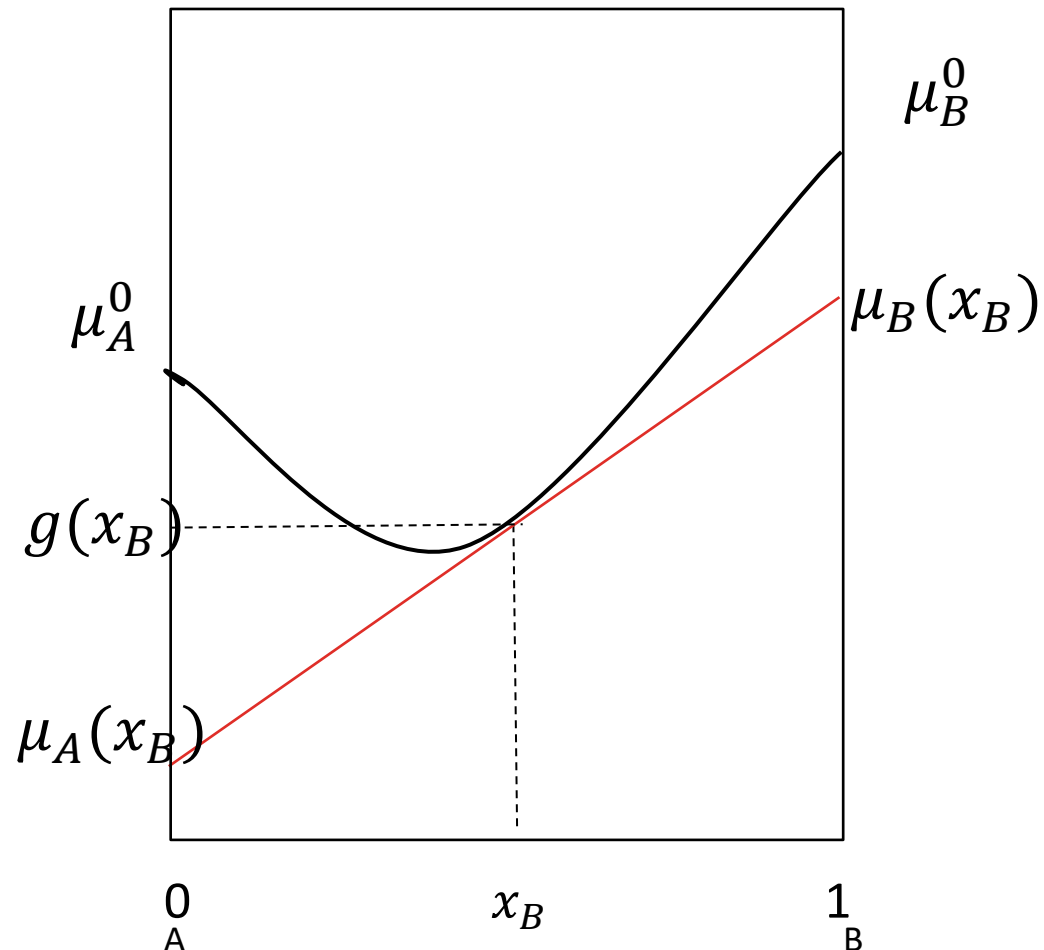
$$g(T, P, x_B) = \mu_B(T, P, x_B) - (1 - x_B) \left. \frac{\partial g(T, P, x_B)}{\partial x_B} \right|_{T, P}$$

Se deducimos 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 en la mezcla.

¿El grafico presenta inestabilidades?

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

El comportamiento se observa en mezclas gaseosas. Si fueran soluciones líquidas serían miscibles en todas sus proporciones.



SISTEMAS BINARIOS PARCIALMENTE MISCIBLES:

En soluciones líquidas o solidas (¿saben que es una solución solida?) puede observarse una región de inmiscibilidad y en consecuencia coexistencia de fases, que pueden diferir en la composición y/o en la estructura cristalina. Analicemos el caso de un sistema que presenta una $g(x_B)$ con dos mínimos:

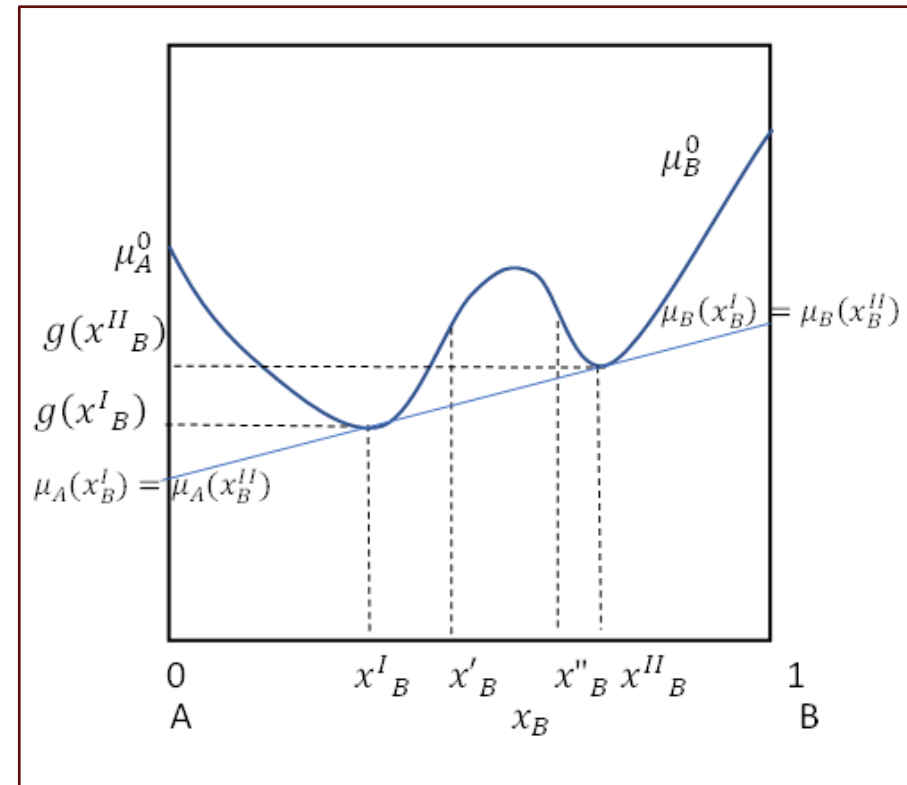
La región $x'_B < x_B < x''_B$ es inestable.

Las regiones $x_B < x^I_B$ y $x_B > x^{II}_B$ son estables.

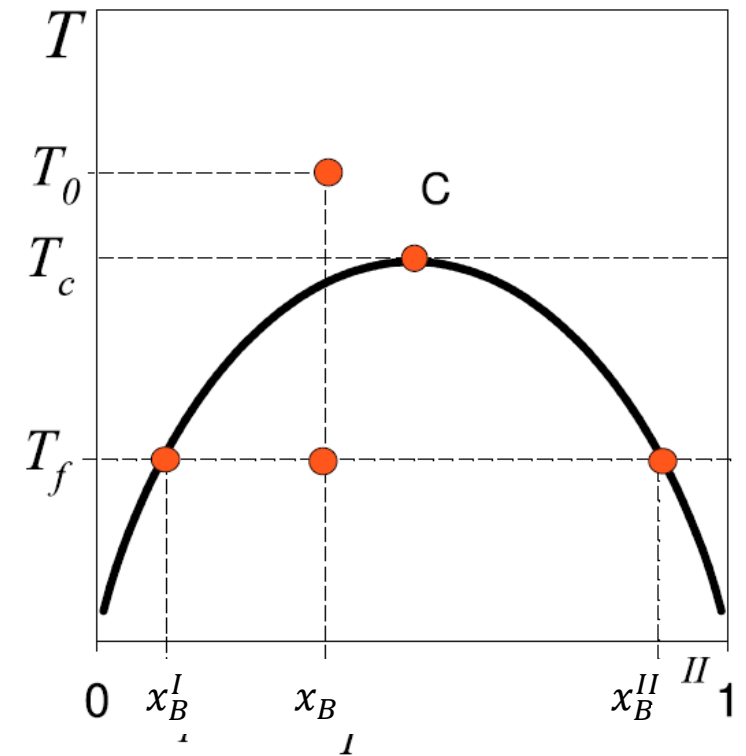
Las regiones $x^I_B < x_B < x'_B$ y $x''_B < x_B < x^{II}_B$ son metastables

Entre x^I_B y x^{II}_B el sistema presenta dos fases en coexistencia. La tangente común en los puntos x^{II}_B y x^I_B , $g(x_B)$ determina la igualdad de los potenciales químicos de las componentes de cada fase y las correspondientes composiciones:

$$\mu_A(x^I_B) = \mu_A(x^{II}_B); \quad \mu_B(x^I_B) = \mu_B(x^{II}_B)$$



- $\Delta x_B = x_B^{II} - x_B^I$, juega el rol de V o S en las transiciones tipo sólido-líquido o líquido-gas, transición de primer orden.
- El intervalo de inmiscibilidad se reduce al aumentar la temperatura. Se puede presentar un punto crítico en el cual se anula la discontinuidad.
- Diagrama $T-x_B$ a presión constante: si partimos de $T > T_c$ el sistema será homogéneo y soluble en todo el intervalo de composiciones. Para $T < T_c$ se separa en dos fases (líquidas) con composiciones dependientes de la temperatura.
- Este comportamiento no puede ser observado en gases, ¿por qué? ¿Cómo es el gráfico de energía libre de Gibbs versus x_B para la temperatura indicadas?
- ¿Cómo sería para una solución donde los líquidos son inmiscibles en todas las proporciones?



Hay otros diagramas que presentan distintos estados, por ejemplo, soluciones que pueden estar en estado gaseoso o líquido, veremos un ejemplo en la práctica.

¿CUÁL ES EL VALOR DE $g(x_B)$ EN UNA MEZCLA?

En las regiones de homogeneidad:

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

En la región de coexistencia:

$$g^{coex}(T, P, x_B) = C^I g^I(x_B^I) + C^{II} g^{II}(x_B^{II}) \text{ con}$$

$$C^I = \frac{N^I}{N} = \frac{N_A^I + N_B^I}{N}, \quad C^{II} = \frac{N^{II}}{N} = \frac{N_A^{II} + N_B^{II}}{N}, \text{ las fracciones de cada fase y cumplen:}$$

$$C^I + C^{II} = 1.$$

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

$$g^{II}(T, P, x_B^{II}) = (1 - x_B^{II})\mu_A(x_B^{II}) + x_B^{II}\mu_B(x_B^{II})$$

$$\text{con: } \frac{N_B^I}{N^I} + \frac{N_A^I}{N^I} = x_B^I + x_A^I = 1$$

$$\text{Idem para la fase II: } x_B^{II} + x_A^{II} = 1.$$

REGLA DE LA PALANCA

Globalmente el sistema tiene una fracción molar de la componente B x_B :

$$x_B = \frac{N_B^I + N_B^{II}}{N} = \frac{N_B^I}{N^I} \frac{N^I}{N} + \frac{N_B^{II}}{N^{II}} \frac{N^{II}}{N}$$

$$x_B = x_B^I C^I + x_B^{II} C^{II}$$

$$x_B = x_B^I C^I + x_B^{II} (1 - C^I) = (x_B^I - x_B^{II}) C^I + x_B^{II}$$

Desde donde se puede obtener la regla de la palanca:

$$C^I = \frac{x_B^{II} - x_B}{x_B^{II} - x_B^I}$$

$$C^{II} = \frac{x_B - x_B^I}{x_B^{II} - x_B^I}$$



FIN
CLASE 10