

**GUIA TEORICA 1: TERMODINAMICA DE SISTEMAS MULTICOMPONENTE
(MEZCLAS GASEOSAS)****Contenidos**

- a) Mezclas gaseosas ideales y reales. Fugacidad y estado tipo. Cantidades de mezcla y de exceso. Ecuaciones de estado (del virial y Van der Waals). Determinación de fugacidades a partir de medidas volumétricas. Fuerzas intermoleculares: ley de estados correspondientes.
- b) Proceso de mezcla. Mezcla ideal, características microscópicas. Propiedades parciales molares. Integración de Euler. Relación de Gibbs-Duhem. Regla de las fases.
- c) Mezclas líquidas ideales y reales, su equilibrio con el vapor. Potencial químico y estados estándar. Leyes de Raoult y Henry. Actividad, desviaciones de la idealidad. Coeficientes de actividad y consistencia termodinámica. Modelos para mezclas líquidas.

Objetivos

- Desarrollar herramientas termodinámicas para describir a los sistemas materiales desde el punto de vista macroscópico, sin ignorar su naturaleza atómico-molecular.
- Extender el formalismo termodinámico a sistemas multicomponente gaseosos y líquidos.
- Emplear modelos moleculares sencillos para adquirir la más acabada comprensión del comportamiento de los sistemas materiales.
- Aplicar los contenidos aprendidos a problemas prácticos.

Introducción y repaso de los postulados que rigen la Termodinámica

La termodinámica es una disciplina que describe y relaciona entre sí las propiedades de la materia macroscópica. Aporta expresiones matemáticas generales a cerca del comportamiento de los sistemas materiales y de los procesos que ellos sufren. De esta manera, puede decirse que todos los procesos físicos y químicos observados en el universo se encuentran sujetos a las leyes y las limitaciones de la termodinámica. La estructura formal de la termodinámica se basa en conceptos tales como la energía y la entropía del sistema, que son introducidos en la primera y segunda ley de la termodinámica. La primera ley enuncia que los sistemas macroscópicos poseen una energía interna, U , que es una cantidad extensiva sujeta al principio de conservación. La conservación de la energía interna, sumado al hecho que los cambios de U en el sistema pueden darse ya sea por transferencias de calor o de trabajo, conduce al primer principio de la termodinámica, que puede escribirse:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1)$$

Bajo esta notación, δQ es positivo cuando el calor es transferido al sistema y δW es positivo cuando el trabajo se aplica sobre el sistema. Notar que estas cantidades son diferenciales inexactos, a diferencia de la energía interna que es una función de estado del sistema.

Un sistema macroscópico posee estados de equilibrio que quedan caracterizados si se conocen sus variables termodinámicas, como ser su energía interna (U), el volumen (V) y el número de moles de las c especies (n_1, n_2, \dots, n_c) en el sistema, que notaremos $\{n_i\}$.

En el límite termodinámico (sistema constituido por un número de partículas lo suficientemente grande), la totalidad de la información termodinámica de un estado de equilibrio está contenida en lo que denominamos una relación fundamental. Usaremos aquí la relación fundamental de la energía interna escrita en función de las variables extensivas del sistema $U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c)$. Esta función U es homogénea de grado 1 (extensiva), continua, diferenciable, y monótonamente creciente con S , $(\partial U / \partial S)_{V, n_1, n_2, \dots, n_c} \geq 0$.¹ Su expresión analítica rara vez se conoce, por lo cual la termodinámica procede haciendo uso de expresiones diferenciales.

Por otro lado, el segundo principio de la termodinámica señala que, en un sistema aislado, las variables no sometidas a vínculos externos evolucionan de manera tal de maximizar la entropía. Este principio introduce una desigualdad en las ecuaciones termodinámicas que permite establecer criterios para la espontaneidad del sistema. Los cambios de entropía pueden dividirse a aquellos debidos a la transferencia de energía térmica (δQ) entre el sistema y el medio ambiente, $d_{\text{ex}}S = \delta Q / T_{\text{MA}}$, y los debidos a procesos internos del sistema, d_iS , como son las reacciones químicas o transferencia de materia entre fases. Así, puede escribirse:

$$dS = d_iS + d_{\text{ex}}S \quad \text{con } d_iS > 0 \quad (2)$$

Equilibrio y estabilidad termodinámica

Combinando las ecuaciones (1) y (2) correspondientes al 1^{er} y 2^{do} principio, se obtiene:

$$dU = T_{\text{MA}} dS - p_{\text{MA}} dV + \sum Y_{\text{MA}} dX - T_{\text{MA}} d_iS \quad (3)$$

ecuación en la que se evidencian las condiciones que le impone el medio al sistema ($T_{\text{MA}}, p_{\text{MA}}, \{Y_{\text{MA}}\}$). Es decir, el sistema se observa desde fuera y no está necesariamente en equilibrio térmico ($T_{\text{MA}} \neq T$) ni mecánico (en sistemas de 3 dimensiones, $p_{\text{MA}} \neq p$), y puede también no estar en equilibrio con otro tipo de vínculos con el medio, representados en su conjunto como ($Y \neq Y_{\text{MA}}$). El tercer término de la derecha de la ecuación (3) representa los trabajos distintos del de volumen² que pueden estar presentes en la expresión de W en la ecuación (1). Por ejemplo, en presencia de un trabajo de superficie, Y_{ex} representaría la tensión superficial del sistema, y dX sería el cambio de área. Por razones de claridad, dejaremos de lado por ahora los trabajos distintos del de volumen. Bajo esta condición, y considerando que el sistema y el medio ambiente comparten las variables intensivas (temperatura, presión), la ecuación (3) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$dU = T dS - p dV - T d_iS \quad (4)$$

Si ahora introducimos la desigualdad que impone el segundo principio sobre d_iS , la ecuación anterior se convierte en:

$$dU \leq T dS - p dV$$

¹ Esta derivada es tomada como definición de *temperatura*, $T = (\partial U / \partial S)_{V, n_1, n_2, \dots, n_c}$, en el formalismo de la termodinámica axiomática.

² Cada coordenada de $W \neq W_{\text{vol}}$ es un producto entre una variable intensiva Y_{ex} y el cambio de su variable extensiva conjugada X .

donde la desigualdad indica la evolución espontánea y la igualdad la situación de equilibrio. La ecuación permite inferir que la energía interna siempre disminuirá hasta alcanzar un valor mínimo a (S, V) constantes —siempre que estén habilitados los caminos para hacerlo— siendo:

$$dU_{S,V} \leq 0 \quad (5)$$

La ecuación anterior, en la cual todas las cantidades son del sistema, constituye un criterio (no muy útil) de cambio espontáneo. Como corolario, puede deducirse que $dS_{U,V} \geq 0$, en base a la cual se explica, por ej., el mezclado espontáneo de dos gases ideales en un recipiente a $V = \text{cte}$.

Ahora que sabemos que a (S, V) constantes la situación de equilibrio corresponde a $dU_{S,V} = 0$, veremos cómo se escribe la variación dU en términos de sus variables canónicas. Es decir, que observaremos ahora al sistema desde adentro, ya no su frontera con el medio ambiente. Partiendo del hecho que la relación fundamental $U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c)$ es un diferencial exacto:

$$dU = (\partial U / \partial S)_{V, \{n_i\}} dS - (\partial U / \partial V)_{S, \{n_i\}} dV + \sum_i^c (\partial U / \partial n_i)_{V, S, \{n_{j \neq i}\}} dn_i$$

donde: $p = -(\partial U / \partial V)_{S, n_1, n_2, \dots, n_c}$, $T = (\partial U / \partial S)_{V, n_1, n_2, \dots, n_c}$ y $\mu_i = (\partial U / \partial n_i)_{S, V, \{n_{j \neq i}\}}$.

Reemplazando, queda:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i^c \mu_i dn_i \quad (6)$$

En la ecuación anterior, la suma engloba los términos de “trabajo químico o difusional” originados en cambios ocurridos en las variables $\{n_i\}$, por ejemplo, la existencia de reacciones químicas, transferencia de materia entre fases, equilibrio osmótico a través de una membrana, etc. Tomando en cuenta la igualdad (5) deducimos que, a (S, V) constantes, el equilibrio viene dado por la expresión:

$$\sum_i^c \mu_i dn_i = 0$$

Potenciales termodinámicos

Hemos visto en la sección anterior que la **totalidad** de la información termodinámica de un sistema en equilibrio está contenida en una función $U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c)$. Sin embargo, el hecho de que las variables canónicas de la función U sean las variables extensivas $(S, V, n_1, n_2, \dots, n_c)$ la hace poco práctica.

¿Existirá otra función que también contenga la **totalidad** de la información del sistema, pero cuyas de variables canónicas sean más prácticas,³ tales como T o p ? De hecho, esas funciones existen y se denominan potenciales termodinámicos, por ejemplo: la energía libre de Gibbs $G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_c)$. Los potenciales termodinámicos se definen en términos de funciones de estado (por ejemplo, $G = H - TS$), por lo cual, éstos también comparten esta característica. Nuevamente, es importante marcar acá que dicha función analítica (al igual que la de U) suele desconocerse, a menos que empleemos un modelo molecular para describir el sistema, pero sin embargo su empleo en términos de diferenciales es muy útil.

El uso de una función u otra (U o G) dependerá de la aplicación en particular. En química, generalmente se usa G . La siguiente ecuación muestra la dependencia de G con sus variables canónicas:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i^c \mu_i dn_i \quad (7)$$

³ En general, las variables intensivas son más fáciles de controlar en el laboratorio.

donde se advierte una nueva definición para el potencial químico: $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,p,\{n_j \neq i\}}$.

Puede advertirse que el conjunto de variables canónicas del potencial termodinámico G tiene **2 cambios** respecto del conjunto de variables canónicas de la relación fundamental U : i) aparece la variable intensiva T en vez de su extensiva conjugada S , y ii) aparece la variable intensiva p en vez de su extensiva conjugada V . Dependiendo de cuáles sean las variables canónicas de una dada función termodinámica, quedan determinadas las condiciones en las que dicha función puede usarse como criterio de espontaneidad. Más aún, la propia definición de una función termodinámica (por ejemplo, el hecho que G se haya definido como $H-TS$) queda unívocamente determinada en base a cuales sean las variables canónicas buscadas. Cada cambio de variables conjugadas: extensiva \rightarrow intensiva se logra a partir de una transformación de Legendre sobre la relación fundamental U .

De igual manera, por ejemplo, otro potencial termodinámico como la energía libre de Helmholtz, $A(T,V,n_1,n_2,\dots,n_c)$, que solo incorpora una única transformación (S por T , dejando V como variable canónica), queda definido como $U-TS$.

De la misma forma que lo hicimos para U en la ecuación (5), usando el 1^{er} y 2^{do} principio de la termodinámica, puede deducirse para la energía de Gibbs que ésta es un mínimo en condiciones de (T,p) constantes: es decir, $dG_{T,p} \leq 0$, donde la igualdad indica la situación de equilibrio y la desigualdad la evolución de un proceso. Nuevamente, usando la ecuación (7) puede deducirse que, a (T,p) constantes, el equilibrio viene dado por la expresión $\sum_i^c \mu_i dn_i = 0$.

Esto significa que las funciones U y G pasan por puntos extremos (mínimos) cuando el estado es de equilibrio, siendo sus primeras derivadas nulas. La condición de mínimo hace que sus respectivas segundas derivadas tengan un signo positivo. Como consecuencia de ello, propiedades como la capacidad calorífica C_V , la compresibilidad adiabática κ_S , y la cantidad $(\partial \mu_i / \partial n_i)_{T,p,n_j \neq i}$ **deben** ser positivas. Esto garantiza, respectivamente, la estabilidad térmica, mecánica y material del estado de equilibrio.

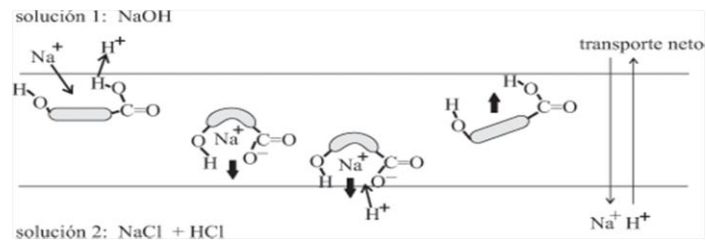
Veamos un ejemplo: Equilibrio osmótico o de membrana

Si se tiene un sistema cerrado formado por varias fases, a (T,p) constantes, digamos que la energía de Gibbs variará de acuerdo con $dG_{T,p} \leq 0$. Si un único componente i puede transferirse entre las dos fases α y β se tiene:

$$dG_{p,T} = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \mu_i^\beta dn_i^\beta \leq 0 \quad (8)$$

lo que implica que si el componente i pasa de la fase α a la β , entonces: $\mu_i^\alpha \geq \mu_i^\beta$. Si son varias las sustancias que pueden transferirse entre las dos fases, el mismo razonamiento conduce a que, para que el proceso sea espontáneo, debe cumplirse: $\sum_i^c (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i^\beta \leq 0$, dado que $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$. Un análisis cuidadoso de estas expresiones indica que la transferencia espontánea puede producir el aumento del potencial químico de un componente dado en alguna fase, siempre y cuando la suma mantenga su signo negativo. Este último concepto se ilustra en el siguiente problema.

Problema 1: En el esquema siguiente se muestra el mecanismo de un sistema modelo que podría funcionar como bomba de sodio (Science 172, 377,1971).



Consta de dos compartimientos de 1 L que se encuentran bien agitados, separados entre sí por una membrana permeable a iones, que contiene una solución del antibiótico monensina en hexanol. Al comienzo de la experiencia ambos compartimientos tienen la misma concentración de ion Na^+ pero distinto pH (solución 1: NaOH 0.1 M; solución 2: NaCl 0.1 M y HCl 0.1 M). Se observa que en la interfaz con la solución 1 (pH alcalino) el antibiótico cede un protón y cambia de conformación. En esta nueva conformación puede alojar un ion Na^+ como en una *jaula* y transportarlo a través de la membrana. Cuando el complejo llega a la otra interfaz, el antibiótico se neutraliza por el medio ácido de la solución 2. Esto produce un nuevo cambio en la conformación del antibiótico, volviendo a la conformación original y liberando Na^+ en el compartimiento 2.

- Justifique en base a ecuaciones termodinámicas por qué resulta espontáneo el transporte neto de Na^+ (contra gradiente) desde la solución 1 a la 2.
- Estime la concentración final de Na^+ en ambas soluciones para una situación ideal.
- ¿Por qué en la situación real $c_2(\text{Na}^+) - c_1(\text{Na}^+)$ es menor que la calculada en b)?
- Repita la estimación hecha en b) si se cambia la solución 1 por NaCl 0.1 M.
- En términos prácticos, ¿qué proceso aporta la energía libre que requiere la bomba para funcionar?

Proceso de mezcla. Mezcla ideal, características microscópicas.

Los sistemas multicomponente no se distinguen termodinámicamente de los sistemas de un único componente, siempre y cuando sus composiciones no se modifiquen. Cuando las composiciones son variables relevantes, debido a que cambian durante el proceso considerado (por ejemplo: una reacción química), todas las funciones termodinámicas dan cuenta de esa variación. Resulta entonces importante calcular el *cambio* de las propiedades termodinámicas que se refieren al proceso de mezcla. Para una mezcla binaria de N_1 moléculas (1) y N_2 moléculas (2) ese cambio en la propiedad X se define como: $\Delta_{\text{mix}}X = X_{N_1+N_2} - X_{N_1} - X_{N_2}$.

En particular, veremos primeramente el caso paradigmático de la mezcla de gases ideales, que resulta un proceso espontáneo aunque se mantengan invariantes T , V y p . Debido a las características de los gases ideales, el proceso de mezcla no involucra variación de la energía del sistema, pero sí un aumento de entropía. Esto se debe a que cuando los gases se encuentran mezclados, las moléculas de ambas especies pueden acceder a un mayor espacio. Puede deducirse que para una mezcla de 2 gases ideales: $\Delta_{\text{mix}}S / k_B = -N_1 \ln x_1 - N_2 \ln x_2 > 0$.

Problema 2: Considere un sistema cerrado compuesto por 2 subsistemas separados por un diafragma, a p y T . Uno de los subsistemas contiene la especie (1) en un volumen V_1 y el otro contiene la especie (2) en un volumen V_2 . Ambas especies se comportan como gases ideales.

- Calcule la entropía del sistema. Si remueve el diafragma que separa ambos subsistemas y permite que ambos gases se mezclen, ¿cuál será la entropía y la temperatura final?
- Usando una membrana semipermeable, idee un proceso reversible para retornar al sistema a su estado original. Calcule el cambio de entropía de este proceso, verificando así el resultado de la parte a).
- ¿Qué pasaría si (1) y (2) son la misma especie?

Aplicando herramientas de la mecánica estadística al proceso de mezcla de gases ideales, pueden obtenerse expresiones para el potencial químico del componente i y para el potencial químico tipo $\mu_i^0(T)$ que sólo muestra dependencia con la temperatura.

Propiedades molares parciales.

Debido a que en la práctica muchos procesos ocurren a (p,T) constante, resulta de utilidad expresar en esas condiciones: la *contribución* que hace al cambio de una propiedad extensiva X un *dado* componente de la mezcla. Surge así la definición de una propiedad molar parcial X_i del componente i :

$$X_i = (\partial X / \partial n_i)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (9)$$

Por ejemplo, verificar que el potencial químico del componente i , definido anteriormente a partir de la ecuación (7), es la energía libre de Gibbs molar parcial de dicho componente.

Para entender el significado de una propiedad parcial, puede pensarse lo siguiente: si se agrega, a (p,T) constante, 1 mol del componente i a una cantidad muy grande del sistema multicomponente, de manera que se pueda desprestigiar cualquier alteración de la concentración, la propiedad molar parcial X_i mide la variación producida en la cantidad X . Además de su dependencia con p y T , las cantidades parciales también cambian con la composición. A dilución infinita, cuando las moléculas de soluto i se encuentran rodeadas exclusivamente por moléculas del solvente, estas propiedades parciales son sensibles a los cambios generados en la estructura de solvatación alrededor de la molécula i . Por ejemplo, una contracción de volumen generada al introducir un soluto i en un dado solvente, $V_i < 0$, da cuenta de una fuerte interacción atractiva entre ambas moléculas.

Integración de Euler.

Si una función de estado es extensiva (como X), debe cumplir lo siguiente:

$$kX(u,v,x,y) = X(u,v,kx,ky)$$

donde (u,v,\dots) son las variables intensivas (como son p y T) y (x,y,\dots) son las extensivas. Es decir, que si se modifican todas las variables extensivas del sistema en un factor k , manteniendo constante las variables intensivas, todas las propiedades del sistema $\{X\}$ variarán en el mismo factor k . Como consecuencia de esta propiedad absolutamente general puede demostrarse, para el caso particular en que (u,v) sea (p,T) y (x,y) sea (n_1,n_2) , que:

$$X(p,T,n_1,n_2) = n_1 [\partial X(p,T,n_1,n_2) / \partial n_1]_{p,T,n_2} + n_2 [\partial X(p,T,n_1,n_2) / \partial n_2]_{p,T,n_1}$$

donde los factores entre corchetes son las propiedades molares parciales de ambos componentes. La demostración anterior recibe el nombre de “integración” de Euler. Como ejemplo de la ecuación anterior daremos el caso del volumen y de la energía libre de Gibbs:

$$V(p,T,n_1,n_2) = n_1 V_1(p,T,x_1) + n_2 V_2(p,T,x_2) \quad (10)$$

$$G(p,T,n_1,n_2) = n_1 \mu_1(p,T,x_1) + n_2 \mu_2(p,T,x_2) \quad (11)$$

Problema 3:

- Las propiedades molares parciales son propiedades intensivas o extensivas?
- ¿Por qué en una mezcla binaria las variables asociadas a la propiedad molar parcial X_1 son (p, T, x_1) , mientras que la propiedad original X depende de las variables (p, T, n_1, n_2) ?

Problema 4: Si hay un único componente, ¿cómo escribiría la ecuación 11?

Las propiedades molares parciales pueden determinarse experimentalmente midiendo la propiedad termodinámica molar asociada, en función de la composición de la mezcla. Debido a que el método de cálculo involucra efectuar una derivada con los datos –ver definición (9)– las mediciones deben ser muy precisas.

Problema 5 : A (p, T) constante, proponga un método gráfico simple para estimar las propiedades molares parciales m_1 y m_2 en una mezcla binaria, a partir de valores medidos de la propiedad termodinámica molar $m(T, p, x_1)$ vs. la composición.

Problema 6:

- Encuentre la expresión para la entropía molar parcial de una mezcla gaseosa ideal: $S_i^{\text{ideal}}(T, p, \{x_i\})$.
- Aplique el mismo procedimiento para dar también con las expresiones de: $V_i^{\text{ideal}}(T, p, \{x_i\})$, $H_i^{\text{ideal}}(T, p, \{x_i\})$ y $G_i^{\text{ideal}}(T, p, \{x_i\})$.

Ecuación de Gibbs-Duhem y Regla de las Fases

La ecuación de Gibbs-Duhem demuestra que las propiedades parciales de un componente de la mezcla no pueden variar independientemente con la composición, sino que deben hacerlo en función de los valores que éstas adoptan para el otro componente. En el caso del potencial químico, la expresión de Gibbs-Duhem surge al diferenciar la ecuación (11) —ecuación integrada de G — y comparar el resultado con la ecuación (7). Consecuentemente, a (p, T) constante, se obtiene para G :

$$\sum n_i d\mu_i = 0 \quad (12)$$

que por ejemplo relaciona la variación de las propiedades parciales del soluto y el solvente en una mezcla binaria. También pueden obtenerse relaciones de este tipo para otras propiedades molares parciales, tales como los V_i , esta vez usando la expresión integrada (10), dando:

$$\sum n_i dV_i = 0 \quad (13)$$

La ecuación de Gibbs-Duhem es aplicable a cada fase del sistema, y tiene como consecuencia restringir **en uno** el número de variables independientes *por cada fase* en el equilibrio.

Así resulta que si tenemos un sistema de 1 fase con c componentes, el número de variables es $(c + 2)$. Ver, por ejemplo, en la ecuación (7), la expresión de dG posee $(c + 2)$ términos (uno por cada componente más, en este caso, la temperatura y la presión). Sin embargo, no todas ellas son independientes. Si tomamos en cuenta la restricción impuesta por la expresión de Gibbs-Duhem, este sistema podrá tener $(c + 2) - 1$ variaciones independientes.

Si ahora consideramos que el sistema tiene 2 fases en coexistencia, conteniendo los mismos c componentes en cada una de ellas, el número de variables $(c + 2)$ no cambiará, debido a que la condición de equilibrio de fases garantiza que éstas no cambien, debido a las siguientes

igualdades: $T' = T''$, $p' = p''$, $\mu_1' = \mu_1''$, ... , $\mu_c' = \mu_c''$. Sin embargo, en este caso, existen 2 restricciones de Gibbs-Duhem, una por cada fase, y esto lleva el número de variables independientes a $(c + 2) - 2$.

En términos generales, cuando el sistema posea F fases en coexistencia, el número de variables independientes, o número de grados de libertad termodinámicos, GL , será $GL = c + 2 - F$.

Mezclas gaseosas ideales y reales. Potencial químico, fugacidad y estado tipo.

Como dijimos, el potencial químico de un componente i en una mezcla de gases ideales puede escribirse:

$$\mu_i(T, p, x_i) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln p_i / p^\theta \quad (14)$$

ecuación que surge de combinar los efectos de la presión y la composición sobre el potencial químico, e integrar usando la definición de presión parcial $p_i = p x_i$.

La forma habitual de proceder para describir el comportamiento de un sistema que no es ideal, consiste en mantener la forma matemática de las ecuaciones que se usan para describir a los sistemas ideales y calcular las desviaciones de los sistemas reales respecto de los primeros. Así, para una mezcla de gases reales, el potencial químico de cada componente se describe reemplazando su presión parcial por una cantidad conocida como fugacidad f_i .

$$\mu_i(T, p, \{x_i\}) = \mu_i^\theta(T) + RT \ln f_i(T, p, \{x_i\}) / p^\theta \quad (15)$$

donde $\{x_i\}$ representa el *conjunto* de las fracciones molares en la mezcla. Es decir, toda la complejidad del sistema multicomponente recae en conocer cómo se comporta f_i . La ecuación anterior tiene una condición adicional, que resulta importante al momento de efectuar la integración: a la presión tipo, p^θ , el sistema se comporta en forma ideal. La integración $\int_{p^\theta}^p \dots dp$

que conduce a la ecuación (15) debe partir de la presión p , disminuirla hasta que la mezcla se comporte de forma ideal, y luego continuar por un camino *propio del comportamiento ideal* hasta p^θ . Por esta razón, para definir correctamente el potencial químico de una mezcla debe existir una ley de idealidad. Por lo tanto, se debe conocer el estado en el que el sistema real se comporta como ideal; ese estado se llama *estado de referencia*. En el caso de mezcla de gases, el estado de referencia corresponde a una presión muy baja. A la presión p^θ , los gases reales no tienen por qué comportarse como ideales, por lo que el estado θ es un estado hipotético del sistema que no tiene por qué tener existencia real.

Problema 7: Grafique el potencial químico de un componente en función de la concentración c , en un sistema real y en uno ideal. Indique el estado tipo θ , $\mu_i^\theta = [\mu_i(p^\theta)]^{\text{id}}$, $[\mu_i(p^\theta)]^{\text{real}}$ y $[\mu_i(p_i)]^{\text{real}}$.

Determinación de fugacidades

La fugacidad de un gas puede escribirse como la presión parcial de ese gas multiplicada por un factor de corrección que tiene en cuenta la no idealidad de su comportamiento denominado coeficiente de fugacidad φ_i :

$$f_i(T, p, \{x_i\}) = p_i \varphi_i(T, p, \{x_i\}) \quad (16)$$

Ahora, toda la complejidad del sistema recae sobre el coeficiente de fugacidad. Para determinar experimentalmente los coeficientes de fugacidad, éstos deben relacionarse con propiedades medibles, como son las propiedades molares parciales. Por ejemplo, haciendo uso de una propiedad de los potenciales termodinámicos que garantiza la equivalencia de sus derivadas cruzadas, puede deducirse para el caso de G la siguiente relación:

$$(\partial\mu_i / \partial p)_{T, \{n_i\}} = (\partial V / \partial n_i)_{T, p, n_{j \neq i}} = V_i \quad (17)$$

surge la relación buscada:

$$d\mu_i = RT \, d \ln f_i = V_i \, dp$$

Restando ($RT \, d \ln p$) a ambos miembros de la ecuación anterior, e integrando desde una presión muy baja, tal que el gas se comporte idealmente ($f_i = p_i$), hasta p , da como resultado:

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln f_i / p_i = \int_{p \rightarrow 0}^p (V_i - RT / p) \, dp \quad (18)$$

que resulta muy similar a la fórmula empleada para calcular coeficientes de fugacidad en el caso de un gas puro:

$$RT \ln \varphi^* = RT \ln f / p = \int_{p \rightarrow 0}^p (V^* - RT / p) \, dp = \int_{p \rightarrow 0}^p (Z^* - 1) \, d \ln p \quad (19)$$

donde $Z = pV/RT$ se denomina factor de compresibilidad. Las ecuaciones (18) y (19) ofrecen un medio para determinar fugacidades a partir de datos volumétricos.

Modelos para mezclas de gases reales

Ecuaciones de estado mecánicas del virial y Van der Waals

Otra manera de determinar coeficientes de fugacidad y así conocer el comportamiento del sistema es a partir del uso de ecuaciones de estado, parametrizadas a partir de medidas experimentales hechas sobre en los componentes puros y en mezclas en condiciones restringidas, suponiendo luego que la validez del modelo puede extenderse a otras condiciones. Una de las ecuaciones de estado usadas, debido a su interés teórico, para describir mezclas binarias es la ecuación del virial. Esta formulación tiene en cuenta las desviaciones de la idealidad considerando progresivamente las interacciones entre dos, tres,... moléculas:

$$\frac{pV_m}{RT} = Z = 1 + \frac{\bar{B}_{\text{mix}}(T)}{V_m} + \frac{\bar{C}_{\text{mix}}(T)}{V_m^2} + \dots$$

donde V_m es el volumen molar de la mezcla, y el segundo coeficiente del virial molar viene dado por la siguiente regla de mezcla, válida para una mezcla binaria:

$$\bar{B}_{\text{mix}} = x_1^2 B_{11} + 2x_1 x_2 B_{12} + x_2^2 B_{22} = x_1 B_{11} + x_1 x_2 \Delta_{12} + x_2 B_{22} \quad \Delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$$

donde B_{11} , B_{12} y B_{22} dan cuenta de las interacciones entre pares de moléculas 1-1, 1-2 y 2-2. El uso de un modelo como el del virial, que posee una formulación analítica simple, en conjunto con las relaciones termodinámicas vistas anteriormente, da resultados cuantitativos para las propiedades que describen la mezcla. Por ejemplo, puede deducirse una expresión analítica para el potencial químico del componente (1) en función de los parámetros del modelo:

$$\mu_1 = \mu_1^0 + RT \ln p_1 / p^0 + p(B_{11} + x_2^2 \Delta_{12})$$

Problema 8: Encuentre la expresión del volumen molar parcial de uno de los componentes de una mezcla gaseosa binaria que obedece la ecuación de estado del virial.

Tambien existe una ecuación de estado del virial explícita en p .

Otro modelo de importancia para describir el comportamiento de mezclas es el modelo de Van der Waals. Es de las llamadas ecuaciones de estado cúbicas, debido a que la funcionalidad de la presión vs. el volumen molar de la mezcla esta dada por un polinomio de grado 3:

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$$

donde a es un parámetro que da cuenta de las interacciones atractivas entre moléculas y b es un parámetro de covolumen, que es la forma de introducir las interacciones repulsivas.

Este tipo de ecuaciones de estado representan los cambios de fase líquido-vapor de manera continua, aunque las transiciones de primer orden debieran presentar discontinuidad en la primera derivada. Es por ello que esta ecuación de estado debe emplearse conjuntamente con el llamado método de construcción de Maxwell de iguales áreas. Esta restricción de base termodinámica permite determinar los volúmenes de las fases vapor y líquida en equilibrio. Partiendo de la igualdad de potenciales químicos cuando coexisten las fases α y β :

$$\mu^\beta - \mu^\alpha = \int_\alpha^\beta V dp = 0$$

y teniendo en cuenta que $d(pV) = p dV + V dp$, se llega a la relación de áreas iguales que da utilidad práctica a la ecuación de estado de Van der Waals:

$$p_{\text{vap}}(V^\beta - V^\alpha) = \int_\alpha^\beta p dV$$

Problema 9: Emplee la ecuación de estado de Van der Waals para representar una isoterma p vs. V para una sustancia pura. Tome, por ejemplo, datos de tablas de los parámetros a y b correspondientes al CO_2 , y grafique una isoterma a la temperatura T para la cual se cuente, además, con datos experimentales. Identifique en el gráfico la presión de vapor de dicha sustancia, el volumen molar del vapor y del líquido. Compare dichos valores con los datos de tablas.

Si bien los resultados cuantitativos derivados del modelo no son muy buenos, el modelo tiene vigencia debido a que, a pesar de su simplicidad, predice cualitativamente la casi totalidad de tipos de diagramas de fase de mezclas binarias que existen en la naturaleza.

La extensión del modelo de Van der Waals a mezclas binarias se hace habitualmente empleando las siguientes reglas de mezcla:

$$a = \sum_{i,j=1,2} x_i x_j a_{ij} \quad a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad b = \sum_{i=1,2} x_i b_i$$

No resulta sencillo derivar el coeficiente de fugacidad según la ecuación de van der Waals a partir de la ecuación (18). Para facilitar las cuentas, es necesario cambiar la variable de integración de p a V , ya que es el volumen la variable canónica de la ecuación de van der Waals. Para hacerlo, se plantea la igualdad de las derivadas segunda de A en vez de usar las de G —como en la ecuación (17). Es así que puede escribirse que:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial V} \right)_{T, \{n_j\}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, \{n_j \neq i\}}$$

llegándose a la ecuación buscada:

$$d\mu_i = RT d \ln f_i = - (\partial p / \partial n_i)_{T,V,n_j \neq n_i} dV$$

De manera similar a lo hecho antes, se resta ($RT d \ln V$) a ambos miembros y se integra desde un volumen V hasta la condición de gas ideal ($V \rightarrow \infty$), dando como resultado la ecuación siguiente:

$$RT \ln \varphi_i = RT \ln Z + \int_V^{V \rightarrow \infty} [(\partial p / \partial n_i)_{T,V,n_j \neq n_i} + RT / V] dV \quad (20)$$

en base a la que puede obtenerse la expresión de van der Waals para el coeficiente de actividad:

$$RT \ln \varphi_1 = \frac{b_1}{V-b} - \ln(Z - \frac{pb}{RT}) - \frac{2(x_1 a_{11} + x_2 a_{12})}{RTV}$$

Cantidades de mezcla.

La estrategia para expresar las propiedades de las mezclas consiste en pensar que ellas pueden escribirse en términos de las propiedades de los componentes puros, con algún término de corrección que exprese la diferencia de interacciones en la mezcla respecto a las presentes en los componentes puros:

$$\Delta_{\text{mix}} X = X(p, T, \{x_i\}) - \sum_i n_i X_i^* \quad (21)$$

Si las propiedades de una mezcla pueden expresarse totalmente sobre la base de propiedades de los componentes puros, se dice que la mezcla es *ideal*. Según esta definición, una mezcla de gases ideales siempre será ideal (tal como se mencionó anteriormente). Esto es debido a que, en el marco del modelo de gases ideales, el comportamiento de cada componente de la mezcla no ve afectado por el del resto. Sin embargo, también podrá comportarse como una mezcla ideal (gaseosa o líquida) aquella con componentes no ideales, pero que presenten gran similitud entre ellos. Una consecuencia de lo anterior es que en una mezcla ideal vale:

$$\Delta_{\text{mix}}^{\text{id}} V = 0 \quad \Delta_{\text{mix}}^{\text{id}} H = 0 \quad \Delta_{\text{mix}}^{\text{id}} S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

Problema 10: A partir de la definición de propiedades de mezcla dada en la ecuación (21), muestre que para una mezcla binaria de gases reales vale:

$$\Delta_{\text{mix}} G = n_1 RT \ln f_1 / f_1^* + n_2 RT \ln f_2 / f_2^*$$

Cantidades exceso.

Asimismo, las propiedades de mezcla pueden escribirse como una parte de mezcla ideal (en la cual sólo se precisa información de los componentes puros) sumada a una parte de *exceso*:

$$\Delta_{\text{mix}} X = \Delta_{\text{mix}}^{\text{id}} X + X^{\text{ex}}$$

Problema 11: Muestre que los efectos de la presión y la temperatura sobre el coeficiente de fugacidad son:

$$\left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial p} \right)_{T,n} = \frac{V^{\text{ex}}}{RT} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \ln \varphi}{\partial T} \right)_{p,n} = -\frac{H^{\text{ex}}}{RT^2}$$