

Segunda Ley para Reacciones Químicas

De la desigualdad de Clausius se tiene que a T constante:

$$dS^{Sist} - dq^{Sist}/T \geq 0 \quad \text{o} \quad TdS - dq \geq 0$$

A presión constante, $(dq)_P = dH$, entonces $TdS - dH \geq 0$ o $dH - TdS \leq 0$ o $dG \leq 0$.

La temperatura y la presión son las variables más fáciles de medir, por lo que la variación de G es conveniente expresarla en términos de estas mediante:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad \text{y a su vez,} \quad dU = dQ + dW = TdS - PdV \quad \text{entonces}$$

$$dH = TdS + VdP \quad \text{y como} \quad dG = dH - TdS - SdT, \quad \text{se tiene:} \quad dG = VdP - SdT, \quad \text{en términos de T y P.}$$

Por otra parte, se puede plantear que G es G(T,P, n1, n2, ...)

Y en consecuencia:

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \left[\frac{\partial G}{\partial n_1} \right]_{T,P,n_{i \neq 1}} dn_1 + \left[\frac{\partial G}{\partial n_2} \right]_{T,P,n_{i \neq 2}} dn_2 + \dots$$

Si se comparan las expresiones, se encuentra que $\left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_{T,n} = V$, $\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_{P,n} = -S$ y la tercera

derivada parcial que corresponde a la Energía Libre de Gibbs molar parcial se conoce como el potencial químico del componente:

$$\left[\frac{\partial G}{\partial n_j} \right]_{T,P,n_{i \neq j}} = \mu_j \quad \text{Corresponde a la variación de G cuando se adicionan o desaparece una}$$

cantidad diferencial de componente j manteniendo constantes T, P y las moles de los demás componentes.

$$dG = VdP - SdT + \sum_j \mu_j dn_j$$

Para reacciones químicas $dn_j = \nu_j d\varepsilon_r$, entonces $dG = VdP - SdT + \sum_j \nu_j \mu_j d\varepsilon_r$.

Como ε_r es independiente de los componentes (j), se puede sacar de la sumatoria, quedando el término $\sum_j \nu_j \mu_j$ como influyente en la variación de G. Para un sistema en equilibrio, $dP = dT =$

$d\varepsilon_r = 0$, pero también se cumple que la suma es cero, sirviendo para calcular el estado de equilibrio: $\sum_j \nu_j \mu_j = 0$

Ya que el potencial químico es G parcial molar, se tiene que, de la definición de fugacidad:

$$d\mu_j = dG_j^o = RT d \ln \hat{f}_j \quad \text{a T cte.}$$

Si se integra a T constante la ecuación desde G del estado estándar hasta el estado del componente j en solución, se tiene:

$$\mu_j - G_j^o = RT \ln \frac{\hat{f}_j}{f_j^o} = RT \ln \hat{a}_j \quad \text{entonces:} \quad \mu_j = G_j^o + RT \ln \hat{a}_j$$

$$\sum_j \nu_j \mu_j = 0 = \sum_j \nu_j (G_j^o + RT \ln \hat{a}_j) = \sum_j \nu_j G_j^o + \sum_j \nu_j RT \ln \hat{a}_j = \sum_j \nu_j G_j^o + RT \sum_j \ln \hat{a}_j^{\nu_j}$$

$$RT \ln \prod_j \hat{a}_j^{\nu_j} = -\sum_j \nu_j G_j^o = -\Delta G_R^o \quad \text{o} \quad \prod_j \hat{a}_j^{\nu_j} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^o}{RT}\right)$$

Para Gases:

La fugacidad del componente i en la mezcla se relaciona con el componente puro mediante el coeficiente de fugacidad:

$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P$ y la fugacidad estándar para gases es un bar o una atmósfera, la actividad queda:

$$\hat{a}_i = \hat{\phi}_i y_i \frac{P}{1 \text{ bar}}$$

Considerando que no hay asociaciones en la fase gas, el coeficiente de fugacidad se puede considerar como la unidad, entonces el potencial químico queda:

$$\mu_i = G_i^o + RT \ln \hat{a}_i = \mu_i = G_i^o + RT \ln(y_i P)$$

El criterio de equilibrio queda: $\sum_i \nu_i \mu_i = 0 = \Delta G_R^o + RT \sum_i \nu_i \ln(y_i P)$

$$\Delta G_R^o + RT \sum_i \nu_i \ln(y_i^{\nu_i} P^{\nu_i}) = \Delta G_R^o + RT \ln\left(P^{\sum_i \nu_i} \prod_i y_i^{\nu_i}\right) = 0$$

$$\prod_i y_i^{\nu_i} = P^{-\sum_i \nu_i} \exp\left(\frac{-\Delta G_R^o}{RT}\right)$$

Para líquidos:

La fugacidad del componente i en la mezcla líquida se relaciona con la fugacidad del componente puro mediante el coeficiente de actividad:

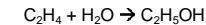
$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^o \quad \text{y la actividad queda:} \quad \hat{a}_i = \gamma_i x_i \frac{f_i}{f_i^o}$$

La relación de fugacidades entre el estado estándar y el de componente puro a temperatura constante es prácticamente uno para líquidos, y para mezclas líquidas donde no hay grandes desviaciones de la idealidad el coeficiente de actividad también es cercano a uno, por lo que en muchas ocasiones es válido decir:

$$\hat{a}_i = x_i \quad \text{Con lo cual la condición de equilibrio queda:} \quad \prod_i x_i^{\nu_i} = \exp\left(\frac{-\Delta G_R^o}{RT}\right)$$

Ejemplo:

Calcular la relación entre las composiciones en el equilibrio para la reacción de hidratación del etileno para producción de etanol en fase gaseosa a una atmósfera y 298 K:



$$\Delta G_R^o = -168490 - 68430 - (-228572) = -8348 \text{ J/mol}$$

$$\exp\left(\frac{-\Delta G_R^o}{RT}\right) = \frac{8348}{(8.314)(298.15)} = 3.3677 = \frac{y_{EtOH}}{y_{Et} y_w} P^{\Delta \nu}$$