

## Física Macroscópica en 15

### Primera Ley

$$\Delta U = q + w \quad (1)$$

Donde  $q$  es el calor entregado al sistema y  $w$  es el trabajo realizado sobre el sistema. En su forma diferencial:

$$dU = dq + dw \quad (2)$$

### Entalpía

Def:

$$H \equiv U + PV \quad (3)$$

(**Ley de Hess.** Se puede tratar a las reacciones como ecuaciones sumándolas, restándolas y multiplicándolas por constantes para armar nuevas reacciones. La el  $\Delta H$  de tal reacción será la suma resta o multiplicación de las entalpías de las reacciones que se usaron.)

Para un proceso a volumen constante se tiene de la primera ley que

$$\Delta U = q_v \quad (4)$$

Para un proceso a presión constante se tiene de la def. de entalpía que

$$\Delta H = q_p \quad (5)$$

Donde  $q_p$  y  $q_v$  son los calores transferidos al sistema a presión y volumen constante respectivamente.

### Capacidades Calóricas

Capacidades Calóricas a presión y volumen constante

$$C_p \equiv \frac{dq_p}{dT} \quad C_v \equiv \frac{dq_v}{dT} \quad (6)$$

De 5 y 4 se tiene que

$$C_p \equiv \frac{\Delta H}{dT} \quad C_v \equiv \frac{\Delta U}{dT} \quad (7)$$

### Ley de los Gases Ideales

$$PV = nRT \quad (8)$$

donde  $n$  es la cantidad de moles de gas y  $R$  es una constante. **Ley de Dalton**  
En una mezcla de gases ideales la presión total es la suma de las presiones parciales (presión si el gas estuviese solo).

## Segunda Ley

Todo ese verso de que no se puede realizar trabajo sin perder algo en el medio..

## Entropía

**Segunda ley:** Existe una función de estado llamada entropía:

$$dS \equiv \frac{dq_{rev}}{T} \quad (9)$$

Donde el subíndice *rev* indica que se calcula para un proceso reversible.

Para procesos

*Reversibles*      *Ireversibles*

$$\oint dS = 0 \quad \oint dS \geq 0 \quad (10)$$

$$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \quad dS = \frac{dq_{rev}}{T} \geq \frac{dq}{T}$$

El cambio de energía para un proceso irreversible será entonces:

$$dU \leq TdS + dw \quad (11)$$

## Criterios de espontaneidad

**Función de Helmholtz**

Para un proceso a temperatura y volumen constante y solo trabajo PV se tiene

$$\begin{aligned} dU &\leq TdS - PdV = TdS + SdT - SdT - PdV \\ &= d(TS) - SdT - PdV \\ d(U - TS) &\leq -SdT - PdV \end{aligned} \quad (12)$$

Entonces si se tiene  $T$  y  $V$  constantes

$$d(U - TS) \leq 0 \quad (13)$$

Se define, entonces, la función de Helmholtz

$$A \equiv U - TS \quad (14)$$

que debe tener un mínimo en equilibrio para un proceso a  $T$  y  $V$  constantes.

**Función de Gibbs**

Para un proceso a temperatura y presión constante y solo trabajo PV se tiene

$$\begin{aligned} dU &\leq TdS - PdV = TdS + SdT - SdT - PdV - VdP + VdP \\ &= d(TS - PV) - SdT - VdP \\ d(H - TS) &\leq -SdT + VdP \end{aligned} \quad (15)$$

temperatura y presión (de manera reversible) en ambos sistemas las variaciones de la energía libre de Gibbs deben ser iguales ( $dG^\alpha = dG^\beta$ ). De manera que teniendo en cuenta que  $nG_m = G$  y la ecuación (27) se tiene:

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_m^\alpha - S_m^\beta}{V_m^\alpha - V_m^\beta} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta H_m}{\Delta T V_m} \quad (40)$$

La última igualdad se desprende del hecho que el proceso es reversible. Esta es la ecuación de **Clausius**.

Si una de las fases es gaseosa y la otra es sólida o líquida  $\Delta V_m \approx V_{gas} \approx RT/P$  (donde se supone que el volumen del gas es mucho mayor que el del sólido o líquido y que el gas se comporta como uno ideal). Se tiene entonces:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} \approx \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad (41)$$

Esta es la ecuación de **Clausius-Clapeyron**.

Si  $\Delta H_m$  es aproximadamente constante la ecuación se integra como:

$$\ln(P_2/P_1) \approx -\frac{\Delta H_m}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (42)$$

## Gases Reales - Ley de Raoult

La presión de vapor de un solvente depende de la concentración del soluto como:

$$P = x_i P^o \quad (43)$$

Donde  $x_i$  es la fracción molar de la cantidad de moles de cualquier especie disuelta.

• La temperatura de ebullición y fusión del solvente también varía con la adición de soluto.

$$\begin{array}{ll} \text{Ebullición} & \text{Fusión} \\ \Delta T_e = K_e m_i & \Delta T_f = K_f m_i \end{array} \quad (44)$$

Donde  $K_e$  y  $K_e$  son las constantes crioscópicas y  $m_i$  es la molalidad (moles de soluto por cada 1000g de solvente).

## Gases Reales - Correcciones a $PV = nRT$

La ecuación de Van der Waals hace la corrección

$$\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad (45)$$

Otra aproximación es la ecuación del virial:

$$PV_m = RT \left( 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \frac{D(T)}{V_m^3} + \dots \right) \quad (46)$$

Entonces si se tiene  $T$  y  $P$  constantes

$$d(H - TS) \leq 0 \quad (16)$$

Se define, entonces, la función de Gibbs

$$G \equiv H - TS \quad (17)$$

que debe tener un mínimo en equilibrio para un proceso a  $T$  y  $P$  constantes.

## Ecuaciones de Gibbs y Potencial Químico

En general si no se exige la constancia de  $T$  y  $P$  o  $V$  se tiene, para un proceso reversible:

$$dU = TdS - PdV \quad (18)$$

$$dH = TdS + VdP \quad (19)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (20)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (21)$$

Si se tiene un sistema de una fase con distintas sustancias con concentraciones  $n_i$

$$G = G(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots) \quad (22)$$

(Solo aparecen  $T$  y  $P$  porque fueron elegidos por conveniencia entre las tres variables  $T, P, V$  de las cuales solo dos son independientes.)

La diferencia total de  $G$

$$dG = \frac{dG}{dT} dT + \frac{dG}{dP} dP + \sum_i \frac{dG}{dn_i} dn_i \quad (23)$$

De (20) se ve que  $\frac{dG}{dT} = -S$  y  $\frac{dG}{dP} = V$ . Definiendo el potencial químico como  $\mu_i = \frac{dG}{dn_i}$  se tiene :

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (24)$$

Asimismo se encuentra que todas las ecuaciones de Gibbs quedan de la forma:

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (25)$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (26)$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i \quad (27)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (28)$$

## Potencial Químico - Más -

• Para un sistema de una sola componente y fase  $dG = -SdT + VdP + \mu dn$  y  $G_m n = G$  ( $G_m$  energía de Gibbs molar,  $n$  concentración). Diferenciando con respecto a  $n$  ambas expresiones se tiene:

$$G_m = \mu \quad (29)$$

• A temperatura constante ( $dT = 0$ ) en un sistema (gas ideal) de una componente de la ecs. (8),(20) y (29) se tiene

$$dG_m = d\mu = V_m dP = \frac{RTdP}{P} \quad (30)$$

Integrando entre  $P^o$  (presión normal) y  $P$  se tiene

$$\mu = \mu^o(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^o}\right) \quad (31)$$

Esto vale también para sistemas de muchas componentes (Ver Levine Vol I pg. 176)

• Se define la actividad como  $a_i = \exp(\mu_i - \mu^o)/RT$  por lo que, para cualquier sustancia, se tiene :

$$\mu = \mu^o(T) + RT \ln(a_i) \quad (32)$$

## Equilibrio Químico

En equilibrio se tiene que  $dG$  o  $dH$  tienen que anularse. Los términos  $dT$ ,  $dV$  y  $dP$  se anulan respectivamente para cada uno de los casos. La condición de equilibrio químico es entonces:

$$\sum_i \mu_i dn_i = 0 \quad (33)$$

• Para un sistema de muchas fases se debe sumar sobre todas las fases ( $\sum_{i,\alpha} \mu_i^\alpha dn_i^\alpha = 0$  siendo  $\mu_i^\alpha$  el potencial químico de la componente  $i$  en la fase  $\alpha$ .)

• Para un sistema de dos fases ( $a$  y  $b$ ) y una componente se tiene  $\mu^a dn^a + \mu^b dn^b = 0$  y  $dn^a = -dn^b$  entonces

$$\mu^a = \mu^b \quad (34)$$

• Si se tiene una reacción con coeficiente estequiométricos  $\nu_i$  (los de los reactivos son positivos y los de los productos negativos) la variación en la cantidad de moles de cada sustancia será  $dn_i = \nu_i d\xi$  donde  $\xi$  es un parámetro que indica la evolución de la reacción. De (33) se ve que la condición de equilibrio se transforma en:

$$\sum_i \mu_i \nu_i = 0 \quad (35)$$

Para un gas ideal se usa la ecuación (31) junto con la nueva condición de equilibrio para obtener

$$\begin{aligned} \sum_i \mu_i^\alpha \nu_i &= -\Delta G^o = -RT \sum_i \nu_i \ln(P_i/P^o) \\ K_p &\equiv \exp(-\Delta G^o/RT) = \prod_i (P_i/P^o)^{-\nu_i} \end{aligned} \quad (36)$$

Donde se definió la constante de equilibrio  $K_p$ .

## Pilas - Ecuación de Nerst

La ecuación de equilibrio para una un pila reversible es:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = -n\mathcal{F}\varepsilon \quad (37)$$

Donde  $n$  es la cantidad de electrones transferidos en la reacción tal cual se la escribe,  $\mathcal{F} = N_a e^-$  la constante de faraday (carga del electrón por el número de avogadro) y  $\varepsilon$  es la diferencia de potencia entre los electrodos (Ver Levine Vol II Sección 14).

Usando la ecuación (32) se obtiene (igual que como se hizo para  $K_p$ ):

$$\begin{aligned} \varepsilon &= -\frac{\Delta G^o}{n\mathcal{F}} = -\frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \\ \varepsilon &= \varepsilon^o - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln\left(\prod_i a_i^{\nu_i}\right) \end{aligned} \quad (38)$$

Esta es la ecuación de Nerst.

## Cinética Química

La velocidad de una reacción esta dada por:

$$-\frac{d[A_j]}{dt} = k \prod_i [A_i]^{p_i} \quad (39)$$

Donde  $k$  es la contante de la reacción,  $\sum p_i$  es el orden de la reacción. Los coeficientes  $k$  y  $p_i$  son determinados experimentalmente o por medios de la mecánica estadística.

## Gases Reales - Clausius-Clapeiron

Sea un sistema de dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ). La energía libre de Gibbs en una y otra fase (misma  $T$  y  $P$ ) debe ser igual. Asimismo si se hace el mismo cambio en