

(Desarrolle sus respuestas y complementalas con comentarios. Cuide la presentación. Sin calculadora.)

### Relaciones útiles:

$$dE = TdS - PdV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i, \quad E = TS - PV + \sum \mu_i N_i, \quad PV = NkT$$

### I Disociación de moléculas diatómicas.

Consideramos la reacción de disociación, con forma genérica  $A_2 \rightleftharpoons A + A$ .

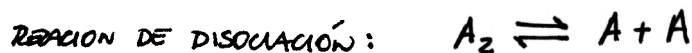
- (1pt) Explique qué son los  $\nu_i$  en la ecuación de reacción  $\sum_{i=1}^K \nu_i A_i = 0$ , y particularice al caso de la disociación de  $A_2$  con la convención que  $\nu_i < 0$  corresponde a los productos.
- (1pt) Muestre que el potencial termodinámico que determina el estado de equilibrio a  $P$  y  $T$  constantes es  $G = U - TS + PV$ . Escriba explícitamente  $dG(T, P, \{N_i\}) = 0$  para deducir la ley de masa-acción generalizada  $\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i = 0$ .
- (1pt) Demuestre la relación de Gibbs-Duhem:  $SdT - VdP + \sum_{i=1}^K N_i d\mu_i = 0$ , y integre a  $T$  constante para demostrar que, en el caso de un gas ideal y para una sola especie  $A$ ,  $\mu_i(T, P_2) = \mu_i(T, P_1) + kT \ln(P_2/P_1)$ . Esta relación también es válida en el caso de una mezcla de  $K$  especies porque cada una se puede ver como sistema parcial: se puede escribir la relación de Gibbs-Duhem para cada especie por separado,  $S_i dT - V dP_i + N_i d\mu_i = 0$ , y en ese caso  $\mu_i = \mu_i(T, P_i)$ , en que  $P_i$  es la presión parcial del gas ideal  $A_i$ .
- (1pt) Particularice la ley de masa-acción al caso de gases ideales:

$$\prod_i X_i^{\nu_i} = K(P, T) = \exp\left(-\frac{1}{kT} \sum \nu_i \mu_i(P, T)\right)$$

en que  $X_i = P_i/P$  es la concentración relativa de la especie  $A_i$ , y  $P_i$  es su presión parcial.

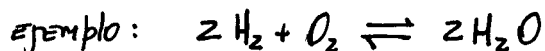
- (2pt) Sea  $N_1$  el número de átomos  $A$ , y  $N_2$  el número de moléculas  $A_2$ . El grado de disociación  $\alpha = N_1/2N_0$  es la razón de los números de moléculas disociadas  $N_1/2$  y de moléculas en ausencia de disociación  $N_0 = N_2 + N_1/2$ .
  - Demuestre que  $\alpha = 1/\sqrt{1 + 4K(P, T)}$  si los dos gases son ideales.
  - Se puede calcular que  $K(P, T) \propto P \exp(\epsilon_0/T)/\sqrt{T}$  donde  $\epsilon_0 = 2\epsilon_1 - \epsilon_2 > 0$  es la energía de disociación de  $A_2$ . Bosqueje la función  $\alpha(T)$  destacando los casos límites. Comente.

## I DISOCIACIÓN DE MOLECULAS DIATÓMICAS.



1.  $\nu_i$  SON LOS COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS DE LA ECN. DE REACCIÓN:  $\sum_{i=1}^K \nu_i A_i$

$a_1 A_1 + a_2 A_2 \rightleftharpoons b_1 B_1 \rightarrow a_1$  PARTÍCULAS DE ESPECIE  $A_1$  REACCIONAN CON  $a_2$  PARTÍCULAS DE  $A_2$  PARA FORMAR  $b_1$  PARTÍCULAS DE  $B_1$ .



↳ EN EL CASO DE LA REACCIÓN DE DISOCIACIÓN TENEMOS QUE 1 PARTÍCULA DE  $A$  REACCIONA CON 1 PARTÍCULA DE  $A$  PARA FORMAR 1 PARTÍCULA DE  $A_2$  (MOLECULA).  
EN FORMA ALGEBRAICA: (PERO COMO ESTUDIAMOS LA "DISOCIACIÓN", ES EL CASO INVERSO).

$$-1 \cdot A + -1 \cdot A + 1 \cdot A_2 = 0 \quad \text{DONDE } \nu_i < 0 \text{ CORRESPONDEN A LOS PRODUCTOS.}$$

2. POTENCIAL TERMODINÁMICO QUE DET. EL EQUILIBRIO A  $P$  Y  $T$  CONSTANTES:

↳ CORRESPONDE A APLICAR LA T. DE LEGENDRE A LA ENERGÍA ( $U$ ) PARA TRABAJAR CON  $P, T$  Y  $N$  EN VEZ DE  $S$  Y  $V$ .

SE OBTIENE EL LLAMADO POTENCIAL DE GIBBS O ENERGÍA LIBRE DE GIBBS  $G$ :

$$G = U - TS + pV \Rightarrow dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

SI ES UNA MEZCLA DE  $K$  ESPECIES SE GENERALIZA:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i$$

EN EL EQUILIBRIO  $G = G_{\min} \Rightarrow \left. dG \right|_{\text{equilibrio}} = 0$ , LUEGO A  $T$  Y  $P$  CONSTANTES ESTO SE CUMPLE SI:

$$\sum_{i=1}^K \mu_i dN_i = 0$$

; INTRODUCIMOS UNA ESCALA COMÚN:

$$dN_i = \bar{\nu}_i dN$$

DONDE  $\bar{\nu}$  ES UNA CONSTANTE Y  $dN$  UNA VARIACIÓN DE NÚMEROS DE PARTÍCULAS.

$$\Rightarrow \bar{\nu} dN \sum_{i=1}^K \mu_i \bar{\nu}_i = 0 \Rightarrow$$

$$\sum_{i=1}^K \mu_i \bar{\nu}_i = 0$$

### 3. DEMOSTRACIÓN DE LA RELACIÓN DE GIBBS-DUHEN:

DEBEMOS PARTIR DE LA PRIMERA LEY PARA CAMBIOS REVERSIBLES DE ESTADO

ASUMIMOS:

↳ SISTEMA QUE CONTIENE  $K$  ESPECIES (COMPONENTES QUÍMICOS)

↳ CADA ESPECIE CON UN # DETERMINADO DE PARTÍCULAS CON SU CORRESPONDIENTE POTENCIAL QUÍMICO  $\mu_i$ .

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i \quad U = U(S, V, \dots, N) \quad (1)$$

↳ ANALIZAMOS UN INCREMENTO "PEQUEÑO" EN LA ENERGÍA DEL SISTEMA

$$\alpha = 1 + \epsilon \quad \text{CON} \quad \epsilon \ll 1$$

$$U[(1+\epsilon)S, (1+\epsilon)V, \dots] = U + \frac{\partial U}{\partial S} \epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \epsilon V + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_K} \epsilon N_K \quad \text{PERO,}$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p \quad \frac{\partial U}{\partial N_i} = \mu_i$$

$$\Rightarrow U[(1+\epsilon)S, \dots] = U + \epsilon U = U + \epsilon \left[ TS - pV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i \right] \quad \text{↳ RELACIÓN DE EULER}$$

ECN DE EULER:

$$U = TS - pV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i$$

$$\Rightarrow dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i + SdT - Vdp + \sum_{i=1}^K N_i d\mu_i \quad (2)$$

COMPARAMOS (1) Y (2):

↳

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^K N_i d\mu_i = 0$$

RELACIÓN DE GIBBS-DUHEN

INTEGREMOS ESTA RELACIÓN A  $T$  CONSTANTE Y PARA UNA SOLA ESPECIE  $A$

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0 \Rightarrow d\mu(p, T) = - \frac{S(p, T)}{N} dT + \frac{V(p, T)}{N} dp \quad \text{(TOTE)}$$

PERO,  $V(T, p) = \frac{NkT}{p}$  ← AQUÍ HACEMOS LA DISTINCIÓN PARA GASES IDEALES.

$$\Rightarrow \mu(p_1, T) \Big|_{p_1}^{p_2} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{NkT}{N} \frac{dp}{p} = kT \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)$$

$$\Rightarrow \mu_i(T, p_2) = \mu_i(T, p_1) + kT \ln(p_2/p_1)$$

ESTA RELACIÓN TAMBIÉN ES VÁLIDA EN EL CASO DE UNA MEZCLA DE  $K$  ESPECIES PORQUE CADA UNA SE PUEDE VER COMO UN SIST. PARCIAL: SE PUEDE ESCRIBIR LA RELACIÓN DE GIBBS-DUHEM POR SEPARADO Y EN ESE CASO  $\mu_i = \mu_i(T, p_i)$  EN QUE  $p_i$  ES LA PRESIÓN PARCIAL DEL GAS  $A_i$ .

#### 4. PARTICULARIZACIÓN DE LA LEY DE ACCIÓN-MASSA AL CASO DE GASES IDEALES:

→ UTILIZAMOS LOS RESULTADOS DE LA PARTE 2) Y LA PARTE 3).

$$\sum_{i=1}^K \mu_i \nu_i = 0 \quad \text{y} \quad \mu_i(T, p_i) = \mu_i(p, T) + \kappa T \ln(p_i/p)$$

→  $\sum_{i=1}^K \mu_i(p_i, T) \nu_i = 0$  DEFINIMOS:  $\chi_i = \frac{N_i}{N} = \frac{p_i}{p}$  "CONCENTRACIÓN RELATIVA"

$$\sum_{i=1}^K [\mu_i(p, T) + \kappa T \ln \chi_i] \nu_i = 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^K [\mu_i \nu_i + \kappa T \ln \chi_i \nu_i] = 0$$

$$\Rightarrow \sum_{i=1}^K \mu_i(p, T) \nu_i + \sum_{i=1}^K \kappa T \ln \chi_i \nu_i = \sum_{i=1}^K \mu_i(p, T) \nu_i + \kappa T \ln \left[ \prod_{i=1}^K \chi_i^{\nu_i} \right] = 0$$

$$\Rightarrow \ln \prod_{i=1}^K \chi_i^{\nu_i} = -\frac{1}{\kappa T} \sum_{i=1}^K \mu_i(p, T) \nu_i$$

$$\Rightarrow \prod_{i=1}^K \chi_i^{\nu_i} = \exp \left\{ -\frac{1}{\kappa T} \sum_{i=1}^K \mu_i(p, T) \nu_i \right\} = K(p, T)$$

#### 5. SEA $N_1$ EL # DE ÁTOMOS A Y $N_2$ EL # DE MOLÉCULAS $A_2$

GRADO DE DISOCIACIÓN:

$$\alpha = N_1 / 2N_0$$

$$N_0 = N_2 + N_1/2 \quad (\text{MOLÉCULAS EN AUSENCIA DE DISOCIACIÓN})$$

a) PARTIMOS DE LA LEY DE MASA ACCIÓN: (CASO DE LA DISOCIACIÓN)

$$K(p, T) = \prod_{i=1}^K \chi_i^{\nu_i} = \chi_1^{-1} \chi_1^{-1} \chi_2^1 = \frac{\chi[A_2]}{\chi[A] \chi[A]} = \frac{N_2/N}{N_1/N \cdot N_1/N} = \frac{N_2 N}{N_1^2}$$

(los productos son los 2 átomos de A)  
→ (DISOCIACIÓN)

$$(\chi_i = \frac{N_i}{N}) \quad \uparrow$$

$$\text{PERO } N = N_1 + N_2 \Rightarrow$$

$$K(p, T) = \frac{N_2(N_1 + N_2)}{N_1^2}$$

SIN EMBARGO, QUEREMOS DEMOSTRAR:

$$\alpha = 1 / \sqrt{1 + 4K(p, T)}$$

EL GRADO DE DISOCIACIÓN SE DEFINE COMO:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{N_1}{2N_0} = \frac{N_1}{2(N_2 + \frac{N_1}{2})} \\ &= \frac{N_1}{(N_1 + 2N_2)} = \left[ \frac{N_1^2}{(N_1 + 2N_2)^2} \right]^{1/2} = \left[ \frac{N_1^2}{N_1^2 + 4N_1N_2 + 4N_2^2} \right]^{1/2} \\ &= \left[ \frac{1}{1 + 4\frac{N_2}{N_1} + 4\frac{N_2^2}{N_1^2}} \right]^{1/2} = \left[ \frac{1}{1 + 4\frac{N_2(N_1 + N_2)}{N_1^2}} \right]^{1/2} \\ &= \left[ \frac{1}{1 + 4K(p,T)} \right]^{1/2}\end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + 4K(p,T)}}}$$

GRADO DE DISOCIACIÓN PARA  
EL CASO DE GAS IDEAL.

b)  $K(p,T) \propto \frac{P_{exp}(\epsilon_0/T)}{\sqrt{T}}$        $\epsilon_0 = 2\epsilon_1 - \epsilon_2 > 0$       ENERGÍA DE DISOCIACIÓN DE  $A_2$ .

Grado de Disociación para gases ideales,  
las distintas curvas corresponden a distintas energías de disociación

