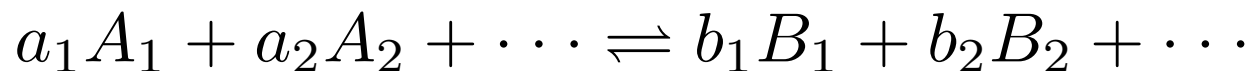


# Clase 20

# Ley de Acción de Masas

- Cuando derivamos la ecuación de Clausius-Clapeyron para determinar la forma exacta que siguen las transiciones de fase en el espacio de las variables de estado, asumimos un sistema con solo una especie de partículas ( $K=1$ ).
- Si tenemos un sistema en equilibrio termodinámico con distintas especies de partículas, las que pueden sufrir reacciones químicas, las distintas especies estarán presentes en distintas concentraciones, y esto puede afectar las condiciones en que suceden las transiciones de fase del sistema.
- Partamos por estudiar como podemos calcular la concentración de una especie de partículas en un sistema general. Supongamos que tenemos distintas especies que pueden reaccionar químicamente por medio de la siguiente ecuación de reacción:



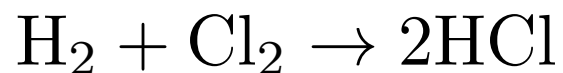
# Ley de Acción de Masas

- En un gas ideal monoatómico ( $K=1$ ) la energía potencial química de las partículas (e.g. la energía de enlace molecular) puede ser ignorada ya que las partículas no reaccionan químicamente. Por lo tanto consideramos que solo la energía termal (i.e. la energía cinética) de las partículas contribuye a la energía interna del sistema. Tenemos que:

$$U = \frac{3}{2}NkT$$

- Pero si tuvieramos una mezcla distintas especies de gases ideales que puedan reaccionar químicamente, debiéramos considerar la energía de los enlaces químicos en la energía interna ya que ésta puede ser liberada durante las reacciones químicas.

- Por ejemplo, la siguiente reacción en un sistema:



implica un cambio en la energía interna de:  $\Delta U = -93 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}(\text{HCl})}$

# Ley de Acción de Masas

- Esto se debe a que la energía de enlace molecular de dos moles de HCl es más baja que la energía de enlace en un mol de H<sub>2</sub> más un mol de Cl<sub>2</sub>:

$$\Delta U = 2\epsilon_{\text{HCl}} - \epsilon_{\text{H}_2} - \epsilon_{\text{Cl}_2}$$

- Para poder describir este tipo de sistema con múltiples especies que pueden reaccionar químicamente debemos actualizar nuestra definición de energía interna de forma de incluir la energía de enlace. Definimos la energía interna como la suma de la energía interna de las distintas especies:

$$U = \sum_{i=1}^K U_i(N_i, T, P_i)$$

en donde si las especies se comportan como gases ideales:

$$U_i(N_i, T, P_i) = N_i\epsilon_i + \frac{3}{2}N_i kT$$

- Esta definición de la energía interna de una especie incluye un término que es la energía total de enlaces moleculares en cada especie.

# Ley de Acción de Masas

- Para cada especie de gas ideal en el sistema se cumple:

$$P_i V = N_i k T \quad \text{con} \quad P = \sum_{i=1}^K P_i \quad ; \quad N = \sum_{i=1}^K N_i$$

- En la Clase 13 usamos la ecuación de Euler y la relación de Gibbs-Duhem para calcular el potencial químico  $\mu(\mathbf{P}, \mathbf{T})$  de un gas ideal en función de la presión y la temperatura, obteniendo:

$$\mu(P, T) = kT \left[ \frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/3} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right) \right]$$

- Si repetimos la misma derivación para una especie de partículas usando esta nueva definición de la energía interna es fácil mostrar que se obtiene:

$$\mu_i(P_i, T) = \epsilon_i + kT \left[ \frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P_i} \right) \right) \right]$$

# Ley de Acción de Masas

- Si definimos la concentración  $X_i$  de la especie  $i$  como:  $X_i = \frac{N_i}{N}$
- Entonces tenemos que:

$$\frac{P_i}{P} = \frac{\frac{N_i kT}{V}}{\frac{NkT}{V}} = \frac{N_i}{N} = X_i$$

- Y que:

$$\frac{P_0}{P_i} = \frac{P_0}{P} \frac{P}{P_i} = \frac{P_0}{P} \frac{1}{X_i}$$

- Por lo tanto:

$$\mu_i(P_i, T) = \epsilon_i + kT \left[ \frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P} \frac{1}{X_i} \right) \right) \right]$$

# Ley de Acción de Masas

- O equivalentemente:

$$\mu_i(P_i, T) = \epsilon_i + kT \left[ \frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right) \right] + kT \ln X_i$$

$$\mu_i(P_i, T) = \mu_i(P, T) + kT \ln X_i$$

- Por lo tanto podemos calcular el potencial químico de una especie en una mezcla de gases ideales usando el potencial químico de el gas en estado puro (i.e.  $X_i=1$ ) y la concentración de la especie en la mezcla.
- Esta ecuación es válida tanto para gases ideales como para mezclas de solventes en soluciones muy diluidas. Las soluciones que cumplen con esta ecuación se llaman soluciones ideales.

# Ley de Acción de Masas

- Si demandamos que el sistema esté en equilibrio termodinámico (y por ende en equilibrio químico) tenemos que cumplir con la condición de equilibrio que vimos en la Clase 18:

$$\sum_i a_i \mu_i(P_i, T) = \sum_j b_j \mu_j(P_j, T)$$

- Reemplazando tenemos que:

$$\sum_i a_i \mu_i(P, T) - \sum_j b_j \mu_j(P, T) = kT \left( \sum_j b_j \ln X_j - \sum_i a_i \ln X_i \right)$$

- Tomando la exponencial de ambos lados:

$$\exp \left( \frac{1}{kT} \left( \sum_i a_i \mu_i(P, T) - \sum_j b_j \mu_j(P, T) \right) \right) = \frac{X_{B_1}^{b_1} X_{B_2}^{b_2} \dots}{X_{A_1}^{a_1} X_{A_2}^{a_2} \dots}$$



# Ley de Acción de Masas

- El lado izquierdo de esta ecuación solo depende de **P** y **T** y es independiente de las concentraciones. A presión y temperatura constante es una constante. Definimos la **constante de equilibrio  $K(P,T)$**  como:

$$K(P, T) = \exp \left( \frac{1}{kT} \left( \sum_i a_i \mu_i(P, T) - \sum_j b_j \mu_j(P, T) \right) \right)$$

- De forma que tenemos:

$$\frac{X_{B_1}^{b_1} X_{B_2}^{b_2} \dots}{X_{A_1}^{a_1} X_{A_2}^{a_2} \dots} = K(P, T)$$

- Esta es la llamada **ley de acción de masas**, que determina las concentraciones de equilibrio de todas las especies (reactantes y productos) involucradas en la ecuación de reacción, dada la presión y la temperatura de la mezcla.

# Ley de Acción de Masas

- Para conocer la función **K(P,T)** solo es necesario determinarla experimentalmente en un estado de referencia **P<sub>0</sub>, T<sub>0</sub>**. Usando:

$$\mu_i(P, T) = \epsilon_i + kT \left[ \frac{\mu_0}{kT_0} - \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right) \right]$$

y después de un poco de algebra se puede mostrar que:

$$K(P, T) = K(P_0, T_0) \exp \left( -\Delta\epsilon \left( \frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) \right) \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left( \frac{P_0}{P} \right) \right]^{\sum_j b_j - \sum_i a_i}$$

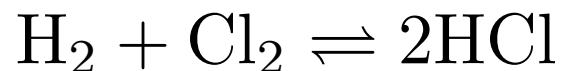
donde:

$$\Delta\epsilon = \sum_j b_j \epsilon_j - \sum_i a_i \epsilon_i$$

- Por lo tanto si conocemos la constante de equilibrio para el estado de referencia, la podemos calcular para cualquier otro estado.

# Ley de Acción de Masas

- La forma en la que  $K$  depende de la presión depende de los coeficientes estequiométricos de la reacción. Por ejemplo para la reacción:



- Tenemos:

$$\sum_j b_j - \sum_i a_i = 2 - 1 - 1 = 0$$

y las concentraciones de equilibrio son independientes de la presión. Si por el contrario tuviéramos la siguiente reacción:



- Tenemos:

$$\sum_j b_j - \sum_i a_i = 2 - 1 - 3 = -2$$

- En este caso  $K \propto P^2$  y si la presión aumenta, la concentración de amoníaco (productos) aumenta con respecto a las del nitrógeno e hidrógeno (reactantes.)

# Ley de Acción de Masas

- La forma en la que  $K$  depende de la temperatura  $T$  depende de el valor de  $\Delta\epsilon$ . En esta última reacción  $\Delta\epsilon < 0$  por lo tanto:

$$K \propto \exp \left( -\Delta\epsilon \left( \frac{1}{kT} - \frac{1}{kT_0} \right) \right) \left( \frac{T_0}{T} \right)^5$$

y la concentración de los productos disminuye con respecto a la de los reactantes al aumentar la temperatura.

- Ahora, veamos como cambios en las concentraciones pueden afectar las transiciones de fase de un sistema.

# Concentración y Curva de Evaporación

- Veamos como se ve afectada la curva de evaporación de una solución frente a cambios en las concentraciones de las especies que la componen.

- Para soluciones ideales tenemos que el potencial químico de una especie de partículas en función de la concentración es:

$$\mu_i(P, T, X_i) = \mu_i(P, T, X_i = 1) + kT \ln X_i$$

- Este cambio en el potencial químico se traduce en un cambio en la presión a la cual conviven las fases líquidas y gaseosas a una cierta temperatura.

Consideremos una solución líquida que convive con su fase gaseosa en la cual ha sido disuelta una substancia no volátil (i.e. que no se evapora y que por lo tanto solo habita en la fase líquida).

- Tal como cuando derivamos la ecuación de Clasius-Clapeyron, tenemos que si el sistema está en equilibrio:

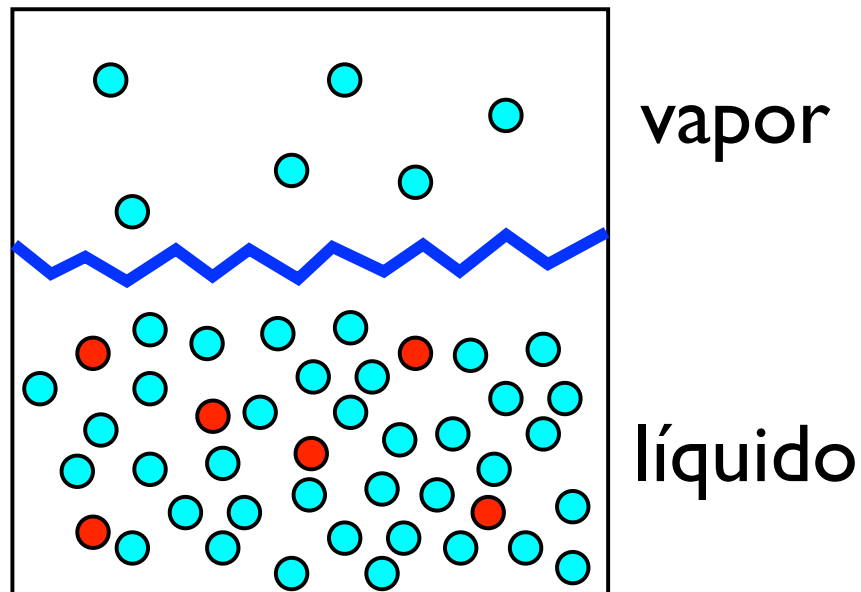
$$\mu_v(P, T) = \mu_{li}(P, T)$$

# Concentración y Curva de Evaporación

- Definiendo la concentración de la especie principal que conforma la solución líquida:

$$X_{li} = \frac{N_{li}}{N_{li} + N_{sub}}$$

donde  $N_{sub}$  es el número de partículas de la sustancia no volátil que ha sido disuelta y  $N_{li}$  es el número de partículas en la fase líquida de la sustancia principal que compone la solución.



# Concentración y Curva de Evaporación

- Tenemos que:

$$\mu_{li}(P, T, X_{li}) = \mu_{li}(P, T, X_{li} = 1) + kT \ln X_{li}$$

- Por lo tanto si conviven el vapor y el líquido en equilibrio tenemos:

$$\mu_v(P, T) = \mu_{li}(P, T, X_{li} = 1) + kT \ln X_{li}$$

- Por lo tanto a temperatura constante un cambio en la concentración **dX<sub>li</sub>** debe ir acompañado necesariamente de un cambio en la presión **dP** de modo que la igualdad siempre se cumpla. Si **T=cte** tenemos:

$$\left. \frac{\partial \mu_v}{\partial P} \right|_T dP = \left. \frac{\partial \mu_{li}}{\partial P} \right|_T dP + kT \frac{dX_{li}}{X_{li}}$$

# Concentración y Curva de Evaporación

- La relación de Gibbs-Duhem nos dice que:

$$d\mu = -\frac{S}{N}dT + \frac{V}{N}dP$$

- Por lo que si **dT=0** y **v=V/N**, tenemos que:

$$\left. \frac{\partial \mu}{\partial P} \right|_T = v$$

- Por lo tanto:

$$\left. \frac{dP}{dX_{li}} \right|_T = \frac{kT}{(v_v - v_{li})X_{li}}$$



# Concentración y Curva de Evaporación

- Utilizando la aproximación  $\mathbf{v}_v \gg \mathbf{v}_{li}$ , asumiendo que el vapor se comporta como un gas ideal, y recordando que el sistema está en equilibrio mecánico ( $\mathbf{P}_v = \mathbf{P}$ ) tenemos que:

$$\left. \frac{dP}{dX_{li}} \right|_T = \frac{kT}{v_v X_{li}} = \frac{N_v kT}{V X_{li}} = \frac{P}{X_{li}}$$

$$\left. \frac{dP}{P} \right|_T = \left. \frac{dX_{li}}{X_{li}} \right|_T$$

- Integrando entre un estado  $\mathbf{P}_0$  correspondiente a la presión de evaporación cuando  $\mathbf{X}_{li} = 1$  (o sea cuando  $\mathbf{N}_{sub} = 0$ , o el líquido no está contaminado) y  $\mathbf{P}$ .

$$\frac{P}{P_0} = \frac{X_{li}}{1} = 1 - X_{sub}$$

# Concentración y Curva de Evaporación

- Por lo tanto la presión de evaporación a a una temperatura fija (i.e. a lo largo de una isoterma) disminuye cuando aumenta la concentración de la sustancia contaminante:

$$P = P_0(1 - X_{sub})$$

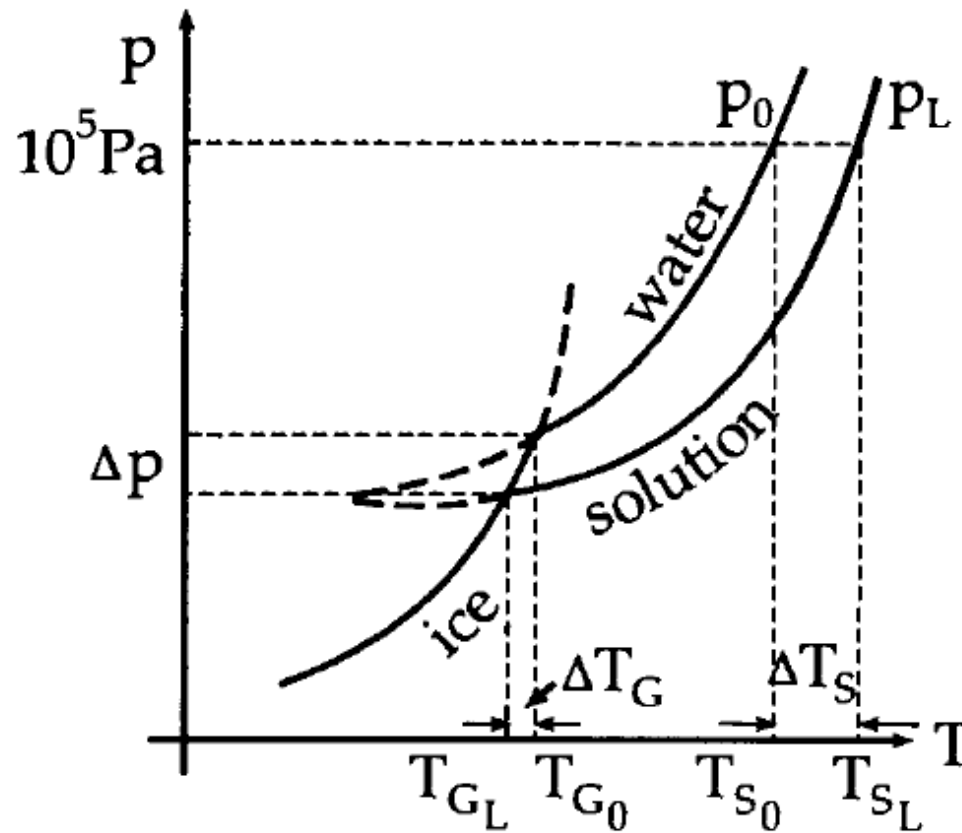
- Si definimos:

$$\Delta P = P_0 - P(T, X_{li}) = P(T, 1) - P(T, X_{li})$$

- Tenemos:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = X_{sub}$$

# Concentración y Curva de Evaporación



- Un aumento en la concentración de la sustancia contaminante se traduce entonces en una disminución de la presión de evaporación a **T=cte**, o equivalentemente en un aumento de la temperatura de evaporación a **P=cte**. También implica una disminución de la presión y temperatura del punto triple.