



**VNIVERSIDAD
DSALAMANCA**
CAMPUS DE EXCELENCIA INTERNACIONAL



**MEMORIA DE ACTIVIDADES:
CONVOCATORIA DE AYUDAS DE LA
UNIVERSIDAD DE SALAMANCA A PROYECTOS
DE INNOVACIÓN Y MEJORA DOCENTE.**

CURSO 2015-16

PROYECTO ID2015/0206

TÍTULO DEL PROYECTO:

VISUALIZACIÓN DE SISTEMAS TERMODINÁMICOS EN EL AULA

REFERENCIA:

ID2015/0206

PROFESOR COORDINADOR:

M^a del Mar Canedo Alonso

RELACIÓN DE MIEMBROS DEL EQUIPO:

M^a del Mar Canedo Alonso NIF: 10065738H E-mail: mcanedo@usal.es

José Luis González Hernández NIF: 07784286M E-mail: jlgh93@usal.es

José Luis Usero García NIF: 07803610A E-mail: usero@usal.es

M^a Dolores Merchán Moreno NIF: 07858922Y E-mail: mdm@usal.es

1. INTRODUCCIÓN

El proyecto de Innovación Docente “*Visualización de sistemas termodinámicos en el aula*” surgió con la idea de aglutinar recursos docentes que pudieran ser utilizados en diferentes asignaturas de distintas titulaciones que compartan los mismos contenidos. La Termodinámica es una de las áreas de la Química Física y diversas asignaturas de las titulaciones de Química e Ingeniería Química imparten contenidos correspondientes a la Termodinámica. Entre estas asignaturas se encuentran las siguientes: Química Física (1^{er} Curso del Grado en Ingeniería Química), Termodinámica Aplicada (2^o Curso del Grado en Ingeniería Química) y Química Física II (2^o Curso del Grado en Química). Los profesores involucrados en la docencia de estas asignaturas, M^a Dolores Merchán Moreno (Química Física, Termodinámica Aplicada), José Luis Usero García (Termodinámica Aplicada), José Luis González

Hernández (Química Física II), M^a del Mar Canedo Alonso (Termodinámica Aplicada, Química Física II), han participado en el desarrollo de este proyecto puesto que todas ellas tiene contenidos de Termodinámica. De esta manera se decidió elaborar diverso material docente para ser utilizado tanto en clases de grupo grande, grupo reducido o prácticas de laboratorio de estas asignaturas.

2. OBJETIVOS

El objetivo de este proyecto es la elaboración de material docente para su utilización en diferentes asignaturas del área de Química Física, fundamentalmente aquellas que incluyan contenidos de Termodinámica. El material docente facilita al alumno la comprensión de conceptos y procesos Termodinámicos, puesto que en la mayoría de los casos no es posible simultanear los conceptos teóricos que se explican en el aula con la docencia práctica de los mismos en el laboratorio.

El proyecto va dirigido a estudiantes de las asignaturas: Química Física (1^{er} Curso del Grado en Ingeniería Química), Termodinámica Aplicada (2^o Curso del Grado en Ingeniería Química) y Química Física II (2^o Curso del Grado en Química)., cuyos contenidos forman parte del área de la Termodinámica.

El material docente estará constituido por archivos *Power Point, pdf, etc, ..* donde se incluirá una breve descripción de las consideraciones teóricas fundamentales sobre el tema que se esté tratando. Además se incorporarán simulaciones y animaciones de los procesos termodinámicos que ayuden al alumno a la visualización del mismo y por tanto a una mejor comprensión.

El material docente será utilizado por los profesores tanto en las clases de grupo grande como en las de grupo reducido, pudiendo ser de gran ayuda en la explicación del profesor y para la comprensión de los alumnos, además se podrá utilizar en las prácticas de laboratorio.

Las simulaciones y animaciones que se incorporarán al material docente podrán ser utilizadas en el aula y serán de gran ayuda en las explicaciones teóricas puesto que

se podrá visualizar simultáneamente los procesos termodinámicos que se estén tratando permitiendo además analizar los procesos bajo diferentes condiciones.

El material docente se pondrá a disposición de los estudiantes en la plataforma Studium2, se les proporcionará en las clases, prácticas, etc.. permitiendo el estudio y análisis de los distintos sistemas termodinámicos por parte de los alumnos fuera del aula.

3. ACTIVIDADES REALIZADAS

- Elaboración de material docente por parte de los profesores involucrados que ha sido utilizado en diferentes asignaturas del área de la Química Física. Los recursos docentes incluyen contenidos generales de Termodinámica para que puedan ser utilizados en diferentes asignaturas. El material docente ha sido utilizado tanto en las clases de grupo grande como en las de grupo reducido, así como en las prácticas de laboratorio.

- El material elaborado incluye consideraciones teóricas fundamentales y además se han incorporado simulaciones, animaciones y/o vídeos que permiten la visualización del sistema termodinámico que se está estudiando y de este modo una mejor comprensión por parte del alumno.

- Los conceptos y consideraciones teóricas han sido recopilados en su mayor parte de la bibliografía recomendada al alumno en las correspondientes fichas de las asignaturas y en el caso de utilizar otra fuente bibliográfica se indica convenientemente.

La bibliografía utilizada fundamentalmente es la siguiente:

-Atkins, P.W. *Fisicoquímica*, Panamericana, Madrid (2008).

Levine, I.R. *Fisicoquímica (Vol. I)*, McGraw-Hill, México (2004).

Levine, I.R. *Fisicoquímica (Vol. II)*, McGraw-Hill, México (2004).

Castellan, G.W. *Fisicoquímica*. Fondo educativo Interamericano México 1981

Pérez González, E. *Termodinámica química*. PPU Lleida 1990

- En la convocatoria se solicitó una ayuda de 300 € para adquirir licencias educacionales del software *Model science software. Model ChemLab* que es un programa de simulación de un laboratorio de química. La financiación concedida ha sido de 100 € por lo que no se ha podido adquirir dicho programa. Por este motivo las simulaciones, animaciones, gráficas, etc,.. se han obtenido por otras vías.

- Las simulaciones y animaciones que se han incorporado al material docente, han sido obtenidas de aplicaciones ya existentes que se encuentran disponibles on-line en diversas páginas web de libre acceso. Es posible encontrar numerosos sitios web que contienen recursos educativos que se pueden incorporar al material docente, solo es necesario disponer de conexión a internet en el aula para su utilización en las clases.

- Estos recursos han sido utilizados en el aula, siendo de gran ayuda en las explicaciones teóricas puesto que se han podido visualizar los procesos termodinámicos estudiados permitiendo además analizar los procesos bajo diferentes condiciones.

- En nuestro caso hemos utilizado las simulaciones y animaciones disponibles en diversos sitios web, entre ellos destacamos educaplus.org que contiene recursos interactivos para las diferentes áreas de la Ciencia entre ellas la Química. Procedentes de esta página de libre acceso hemos utilizado simulaciones para el estudio del equilibrio químico, etc...También hemos incorporado numerosas simulaciones y animaciones procedentes del sitio web [PHET INTERACTIVE SIMULATIONS](http://phetinteractive.com) para el estudio de mezclas ideales y no ideales, propiedades coligativas, cinética química, equilibrio, etc,..

- Además se han incorporado vídeos explicativos de diferentes materias que se han encontrado disponibles en <https://www.youtube.com/>, todos ellos de libre acceso.

- En ocasiones se han incorporado gráficas que se han realizado utilizando las aplicaciones proporcionadas por MATLAB®, se trata de un software matemático con un lenguaje de programación propio del que dispone de licencias la Universidad de Salamanca. La utilización de MATLAB ha resultado de gran ayuda en la resolución de

problemas y en el tratamiento de datos, por lo que ha sido utilizado con frecuencia en las clases de grupo reducido y prácticas de laboratorio.

Además se incorporan al material docente bases de datos donde el alumno puede encontrar constantes físicas fundamentales, sistema Internacional (SI) de Unidades, factores de conversión entre unidades de energía, compendio de terminología Química, etc,.. Por ejemplo:

<http://www.iupac.org/>,

<http://physics.nist.gov/cuu/Constants/>,

<http://physics.nist.gov/cuu/Units/index.html>,

<http://webbook.nist.gov/chemistry/>

4. JUSTIFICACIÓN ECONÓMICA

En la convocatoria se solicitó una ayuda de 300 € para adquirir licencias educacionales del software de simulación de un laboratorio de química *Model science software. Model ChemLab*.

La financiación concedida ha sido de 100 € por lo que no se ha podido adquirir dicho programa. Puesto que en las bases de la convocatoria se indica que la financiación concedida deberá destinarse exclusivamente a lo presupuestado en el proyecto, se decidió no hacer uso de la financiación concedida y utilizar recursos on-line de libre acceso para desarrollar el material docente.

5. RESULTADOS

El material docente que se ha desarrollado en este proyecto consta de archivos *Power Point, pdf, etc, ...* que contienen consideraciones teóricas, gráficas y figuras. Además se incorporarán simulaciones y animaciones de diversos procesos termodinámicos. Se han desarrollado recursos correspondientes a diferentes contenidos a las asignaturas que imparten en el curso 2015/2016 los profesores involucrados en el proyecto. Este material ha sido puesto a disposición de los estudiantes en la plataforma Studium2, o

bien se les ha proporcionado en las clases, prácticas, etc,.. Como muestra proporcionamos tres ejemplos que podrán ser utilizados bien de forma completa o alguno de sus apartados en las asignaturas, Química Física, Termodinámica Aplicada y Química Física II. Los ejemplos I y II contienen los fundamentos teóricos, gráficas, figuras, animaciones, simulaciones y vídeos para facilitar la comprensión de la materia. El ejemplo III consiste en la resolución de un problema mediante la aplicación de MATLAB que se ha llevado a cabo en la clase de grupo reducido.

Ejemplo I: Sistemas de uno o varios componentes en una fase

Ejemplo II: Equilibrio Químico

Ejemplo III: Problema

EJEMPLO I

SISTEMAS DE UNO Y VARIOS COMPONENTES EN UNA FASE.

Disolución → mezcla homogénea, sistema constituido por una sola fase que contiene más de un componente.

La fase puede ser: sólida (aleaciones, ..), líquida (agua de mar, disoluciones en el laboratorio, ...) o gaseosa (aire).

https://phet.colorado.edu/sims/soluble-salts/soluble-salts_es.jnlp

https://phet.colorado.edu/sims/sugar-and-salt-solutions/sugar-and-salt-solutions_es.jnlp

<https://phet.colorado.edu/es/simulation/legacy/soluble-salts>

Medida de la composición

Molaridad →

$$[A] = \frac{\text{moles soluto}}{V_{Disol}}$$

Molalidad →

$$m = \frac{\text{moles soluto}}{\text{kg dte}}$$

Fracción molar →

$$x_A = \frac{n_A}{n_T}$$

https://phet.colorado.edu/sims/molarity/molarity_es.jnlp

<https://phet.colorado.edu/es/simulation/concentration>

1.- MEZCLA IDEAL

Miscibilidad total

Cumplir leyes de Dalton y Raoult

Dalton → $P_{Total} = P_A + P_B$ $x_A = \frac{P_A}{P_{Total}}$

Raoult → $x_A = \frac{P_A}{P_A^*}$

2.- MAGNITUDES TERMODINÁMICAS DE MEZCLA

Mezclamos a p y T constantes, n_1, n_2, \dots, n_k moles de las sustancias 1,2,...k.

Para cualquier magnitud $M \rightarrow$

M^* = valor total de M de los componentes sin mezclar (puros) a T y p

M_i^* = valor molar del componente i puro

$$M^* = \sum_i n_i M_i^*$$

M = valor total de M después de mezclar a T y p

$$M = M(T, p, n_1, n_2, \dots, n_k)$$

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T, n_i} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p, n_i} dT + \sum_i \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{ij}} dn_i$$

$$P, T = \text{ctes} \rightarrow dM = \sum_i \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{ij}} dn_i$$

$$M_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} \rightarrow dM = \sum_i M_i dn_i$$

$$M = \sum_i n_i M_i$$

Cambio en la magnitud M al mezclar los componentes:

$$\Delta M_{mezcla} = M - M^* = \sum_i n_i M_i - \sum_i n_i M_i^* = \sum_i n_i (M_i - M_i^*)$$

$$\Delta M_{mezcla} = \sum_i n_i (M_i - M_i^*)$$

Energía de Gibbs de mezcla $\rightarrow \Delta G_{mezcla}$

Mezclamos a p y T constantes, n_1, n_2, \dots, n_k moles de las sustancias puras 1,2,...k.

$$\Delta G_{mezcla} = \sum_i n_i (G_i - G_i^*) = G_{Final} - G_{Inicial}$$

$$\mu_i \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_{j \neq i}} = G_i$$

$$\mu_i(p, T) = \mu_i^\ominus(P, T) + RT \ln x_i$$

$$\mu_i^\ominus(P, T) = \mu_i^*(P, T)$$

$$G_{Final} = \sum_i n_i (\mu_i^\ominus(P, T) + RT \ln x_i)$$

$$\Delta G_{mezcla} = \sum_i n_i (\mu_i^\ominus(P, T) + RT \ln x_i) - \sum_i n_i \mu_i^\ominus(P, T)$$

$$\Delta G_{mezcla} = \sum_i n_i RT \ln x_i$$

$$n = \sum_i n_i \rightarrow \Delta G_{mezcla} = nRT \sum_i \frac{n_i}{n} \ln x_i$$

$$\Delta G_{mezcla} = nRT \sum_i x_i \ln x_i$$

$x_i < 1 \rightarrow \ln x_i < 0$ $x_i > 0 \rightarrow \Delta G_{mezcla} < 0 \rightarrow$ Proceso de mezcla espontáneo para todo x_i

$x_i = 0$ $x_i = 1 \rightarrow \Delta G_{mezcla} = 0$

Entropía de mezcla $\rightarrow \Delta S_{mezcla}$

$$\Delta S_{mezcla} = \sum_i n_i (S_i - S_i^*)$$

$$dG = VdP - SdT]_P \Rightarrow dG = -SdT]_P \rightarrow d\Delta G_m = -\Delta S_m dT]_P$$

$$\frac{d\Delta G_m}{dT} = -\Delta S_m$$

$$\Delta G_{mezcla} = RTn \sum_i x_i \ln x_i \rightarrow \frac{d\Delta G_m}{dT} = nR \sum_i x_i \ln x_i = -\Delta S_m$$

$$\Delta S_m = -nR \sum_i x_i \ln x_i$$

$x_i < 1 \rightarrow \ln x_i < 0$ $x_i > 0 \rightarrow \Delta S_{mezcla} > 0 \rightarrow$ Mayor entropía en la mezcla \rightarrow Mas desorden

Volumen de mezcla $\rightarrow \Delta V_{mezcla}$

$$V_m = \sum_i n_i (V_i - V_i^*)$$

$$dG = VdP - SdT]_T \Rightarrow dG = VdP]_T \rightarrow d\Delta G_m = \Delta V_m dP]_T$$

$$\left(\frac{d\Delta G_m}{dP}\right)_T = 0$$

Mezcla ideal \rightarrow No hay aumento ni contracción de volumen.

Entalpía de mezcla $\rightarrow \Delta H_{mezcla}$

$$\Delta H_{mezcla} = \sum_i n_i (H_i - H_i^*)$$

$$G = H - TS \rightarrow \Delta G_{mezcla} = \Delta H_{mezcla} - T\Delta S_{mezcla}$$

$$RTn \sum_i x_i \ln x_i = \Delta H_{mezcla} - RTn \sum_i x_i \ln x_i$$

$$\Delta H_{mezcla} = 0$$

Mezcla ideal \rightarrow Sin desprendimiento ni absorción de calor.

Energía interna de mezcla $\rightarrow \Delta U_{mezcla}$

$$\Delta U_{mezcla} = \sum_i n_i (U_i - U_i^*)$$

$$H = U + PV \rightarrow \Delta H_{mezcla} = \Delta U_{mezcla} + P\Delta V_{mezcla}$$

$$\Delta U_{mezcla} = \Delta H_{mezcla} - P\Delta V_{mezcla}$$

$$\Delta U_{mezcla} = 0$$

En el sistema ideal no hay interacciones entre las moléculas que forman la mezcla.

Mezcla binaria A- B

G	A	B
L	A	B

Composiciones de la fase gas $\rightarrow y_A, y_B$ Composiciones del líquido $\rightarrow x_A, x_B$

Presiones parciales $\rightarrow P_A, P_B$ Presión total $\rightarrow P$ Componentes puros $\rightarrow P_A^*, P_B^*$

Ley de Dalton $\rightarrow P = P_A + P_B$ Raoult $\rightarrow x_A = \frac{P_A}{P_A^*}$

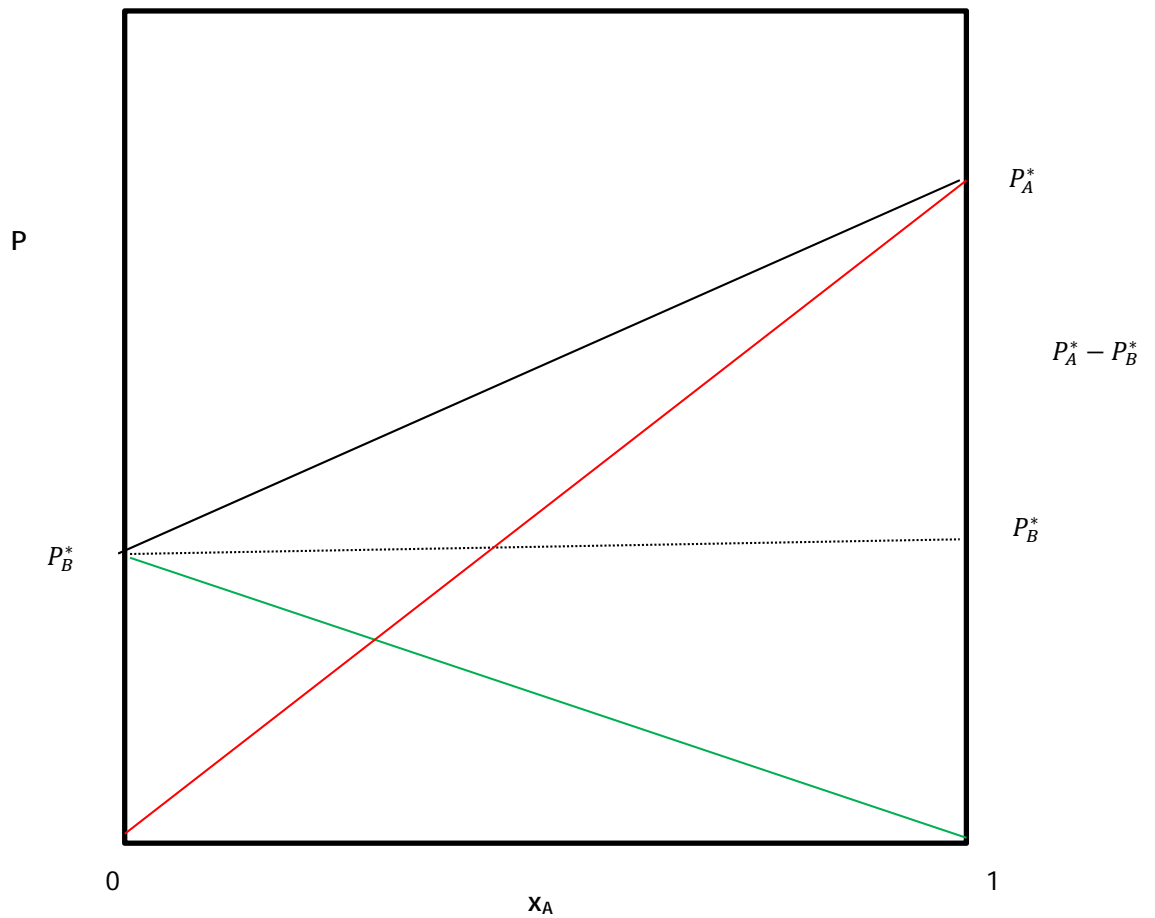
Variación de la P (total de la mezcla) vs la composición del líquido.

Si A es más volátil que B $\rightarrow P_A^* > P_B^*$

$$P = x_A P_A^* + x_B P_B^* = x_A P_A^* + (1 - x_A) P_B^*$$

$$P = P_B^* + x_A (P_A^* - P_B^*)$$

$P_B^* \Rightarrow$ Ordenada en el origen $(P_A^* - P_B^*) \Rightarrow$ pendiente



Línea negra $\rightarrow P = P_B^* + x_A (P_A^* - P_B^*)$

Línea roja $\rightarrow P_A = x_A P_A^*$

Línea verde $\rightarrow P_B = x_B P_B^*$

3.- PROPIEDADES COLIGATIVAS

Sistema de dos fases con más de un componente:

- Soluto: Componente minoritario, consideramos que se encuentra en muy pequeña cantidad para mantener la idealidad. No volátil para que en el vapor solo se encuentre el disolvente.

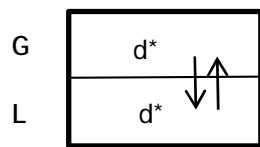
- Disolvente: Componente mayoritario.

Propiedades coligativas:

- Dependen del número de partículas de soluto presentes y no de su naturaleza.

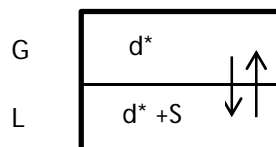
- Son consecuencia de la reducción del potencial químico del disolvente líquido como resultado de un soluto.

T, P_d*



a)

T, P_d



b)

a) Sustancias condensadas:

$$\mu_{S/L}^*(P^*, T) = \mu_{S/L}^\circ(P^\circ, T)$$

$\mu_{S/L} \rightarrow$ Insensible a los cambios moderados de presión \rightarrow

$$\mu_{d(L.puro)}^*(P_d, T) = \mu_{d(L.puro)}^\circ(P_d, T)$$

$$\mu_{d(L.puro)}^*(P_d, T) = \mu_{d(L.puro)}^*(P_d^*, T)$$

b) Disolución, soluto + disolvente: μ de un líquido volátil en una disolución líquida

ideal $\rightarrow \mu_{i,Dis.Liq}(P, T) = \mu_{i,Liq.puro}^\circ(P, T) + RT \ln x_i$

$$\mu_{d,(Dis.Liq)}(P_d, T) = \mu_{d,(Liq.puro)}^\circ(P_d, T) + RT \ln x_d$$

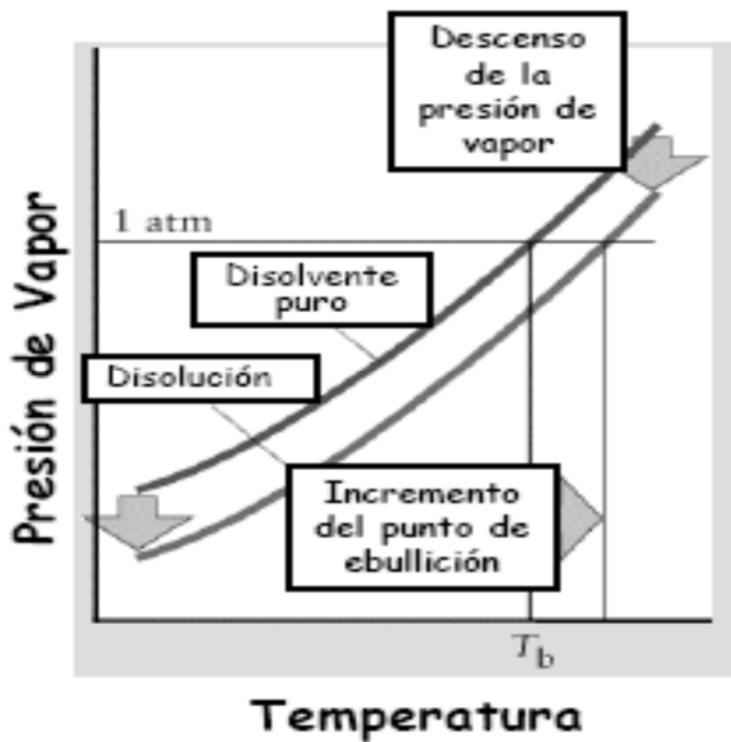
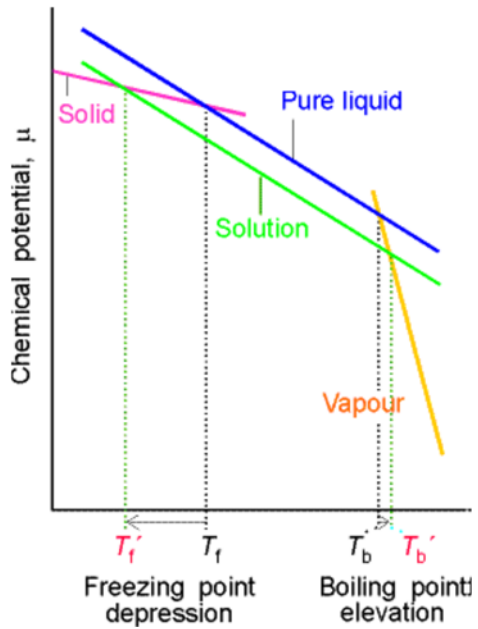
Teniendo en cuenta lo dicho en el apartado a):

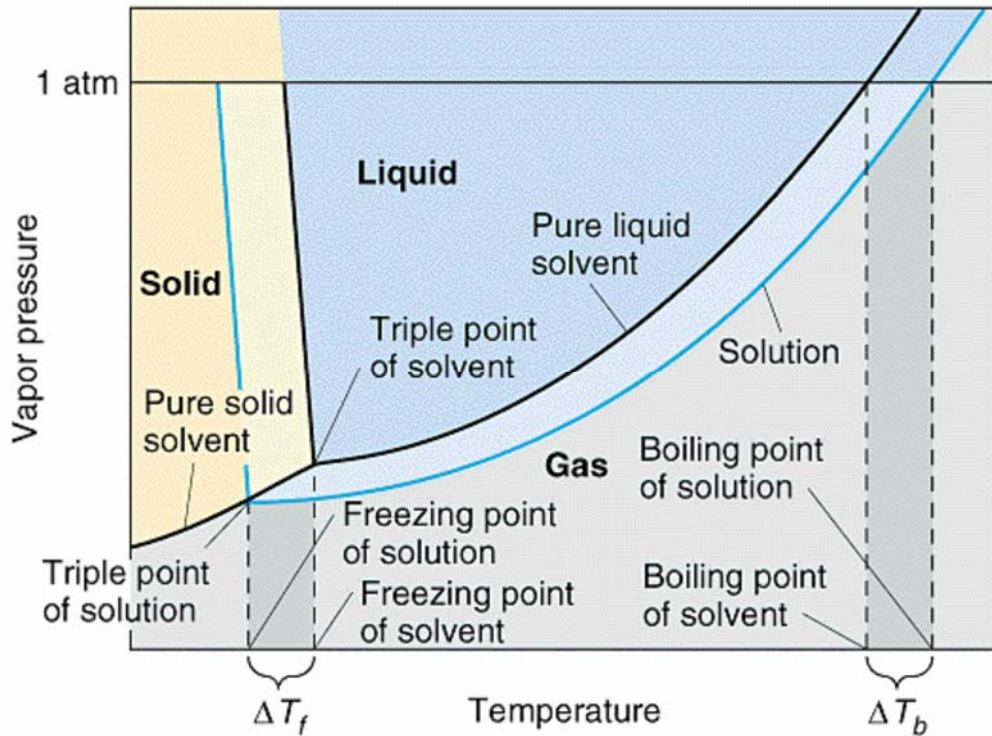
$$\mu_{d,(Dis.Liq)}(P_d, T) = \mu_{d(L.puro)}^*(P_d^*, T) + RT \ln x_d$$

$x_d < 1 \rightarrow \ln x_d < 0, x_d < 0, R > 0, T > 0, \rightarrow RT \ln x_d < 0$

$$\mu_{d(L.puro)}^* > \mu_{d,(Dis.Liq)}$$

Al disolver un soluto en una disolución el potencial químico disminuye.





3.1.- Descenso de la presión de vapor

Por el simple hecho de disolver, la presión de vapor del disolvente desciende. Descenso

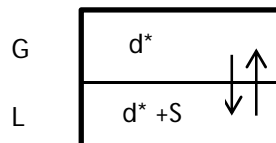
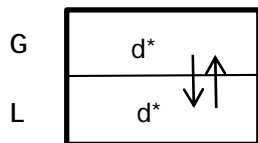
relativo $\rightarrow \frac{\Delta P_d}{P_d^*}$

P_d^* = Presión de vapor del disolvente puro.

P_d = Presión de vapor del disolvente en la disolución

T, P_d^*

T, P_d



$$P_d < P_d^*$$

Disolventes ideales $\rightarrow x_d = \frac{P_d}{P_d^*}$

$$x_s = 1 - x_d = 1 - \frac{P_d}{P_d^*} = \frac{P_d^* - P_d}{P_d^*} \rightarrow x_s > 0 \Rightarrow P_d^* > P$$

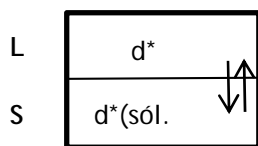
Descenso de la presión de vapor \rightarrow Propiedad coligativa, depende de la concentración de soluto.

<http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/propOfSoln/vp3.html>

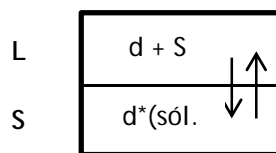
3.2.- Descenso crioscópico

a) Disolución ideal moderadamente diluida.

P, T_f^*



P, T_f



$$T_f < T_f^*$$

Equilibrio $\rightarrow \mu_{d(Dis.Liq)}(P, T_f) = \mu_{d(Sól.puro)}^*(P, T_f)$

$$\mu_{d(L.puro)}^*(P, T_f) + RT \ln x_d = \mu_{d(Sól.puro)}^*(P, T_f)$$

$$\ln x_d = \frac{\mu_{d(Sól.puro)}^*(P, T_f) - \mu_{d(L.puro)}^*(P, T_f)}{RT}$$

$$-\Delta\mu_f = -\mu_{d(L.puro)}^*(P, T_f) + \mu_{d(Sól.puro)}^*(P, T_f)$$

$$\ln x_d = -\frac{1}{R} \frac{\Delta\mu_f}{T}$$

$$\frac{d \ln x_d}{dx_d} = -\frac{1}{R} \frac{d \frac{\Delta\mu_f}{T}}{dx_d} = -\frac{1}{R} \frac{d(\Delta\mu_f/T)}{dT} \frac{dT}{dx_d}$$

Gibbs-Helthmotz $\rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}$

$$\frac{d(\Delta\mu_f/T)}{dT} = \frac{d(\Delta\bar{G}_f/T)}{dT} = -\frac{\Delta\bar{H}_f}{T^2}$$

$$\frac{d \ln x_d}{dx_d} = -\frac{1}{R} \left(-\frac{\Delta \bar{H}_f}{T^2} \right) \frac{dT}{dx_d}$$

$$d \ln x_d = +\frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} dT \rightarrow dT = \frac{RT^2}{\Delta \bar{H}_f} d \ln x_d$$

$$\int_{x_d=1}^{x_d} d \ln x_d = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta \bar{H}_f}{RT^2} dT \rightarrow \ln \frac{x_d}{1} = \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} \left(-\frac{1}{T} \right)_{T_f^*}^{T_f}$$

$$\ln \frac{x_d}{1} = \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) \rightarrow \ln x_d = \frac{\Delta \bar{H}_f}{R} \left(\frac{T_f - T_f^*}{T_f^* T_f} \right)$$

- Propiedad coligativa, depende de la concentración de soluto.
- Descenso $\rightarrow \Delta \bar{H}_f > 0, x_d < 1 \Rightarrow \ln x_d < 0 \rightarrow T_f < T_f^* \Rightarrow$ DESCENSO

b) Disoluciones ideales muy diluidas

Molalidad $\rightarrow m = \frac{\text{moles soluto}}{\text{kg dte}}$

Si tenemos 10^3 g de disolvente y n_s moles de soluto $\rightarrow m = \frac{n_s}{1 \text{ kg dte}} = n_s$

$m = n_s \rightarrow$ En número no en unidades

Relación $x_d = f(m)$ para obtener expresión de $T_f = f(m)$

$$n_d = \frac{10^3 \text{ g}}{M_d}$$

$$x_d = \frac{n_d}{n_T} = \frac{10^3/M_d}{\frac{10^3}{M_d} + n_s} = \frac{10^3/M_d}{\left(\frac{10^3}{M_d} + m\right)} \frac{(M_d/10^3)}{(M_d/10^3)}$$

$$x_d = \frac{1}{\left(1 + m \frac{M_d}{10^3}\right)}$$

$$\ln x_d = \ln 1 - \ln \left(1 + m \frac{M_d}{10^3}\right) = -\ln \left(1 + m \frac{M_d}{10^3}\right)$$

$$d \ln x_d = \frac{d \left(-\ln \left(1 + m \frac{M_d}{10^3}\right) \right)}{dm} = -\frac{(M_d/10^3)}{\left(1 + m \frac{M_d}{10^3}\right)} dm$$

$$dT = \frac{RT^2}{\Delta\bar{H}_f} d\ln x_d \rightarrow dT_f = \frac{RT_f^2}{\Delta\bar{H}_f} d\ln x_d$$

$$dT_f = \frac{RT_f^2}{\Delta\bar{H}_f} \left(-\frac{(M_d/10^3)}{\left(1 + m \frac{M_d}{10^3}\right)} \right) dm = -\frac{RT_f^2}{\Delta\bar{H}_f} \left(\frac{(M_d/10^3)}{\left(1 + m \frac{M_d}{10^3}\right)} \right) dm$$

Aproximación para disoluciones muy diluidas:

$$\left(1 + m \frac{M_d}{10^3}\right) \approx 1 \text{ Cuando } m \rightarrow 0$$

$$\text{Cuando } m \rightarrow 0 \quad T_f \approx T_f^*$$

$$(dT_f)_{m \rightarrow 0} = \left(-\frac{M_d R (T_f^*)^2}{10^3 \Delta\bar{H}_f} dm \right)_{m \rightarrow 0}$$

$$\left(\frac{dT_f}{dm}\right) = -\frac{M_d R (T_f^*)^2}{10^3 \Delta\bar{H}_f} = -K_C$$

$$\left(\frac{dT_f}{dm}\right) \rightarrow \text{pendiente de la curva } T_f \text{ vs } m$$

K_C = Constante crioscópica, depende exclusivamente de la naturaleza del dsolvente

$$K_C = \frac{M_d R (T_f^*)^2}{10^3 \Delta\bar{H}_f}$$

$$\text{Unidades} \rightarrow K_C = \frac{g \text{ mol}^{-1} \text{ cal } K^{-1} \text{ mol}^{-1} (K)^2}{10^3 (g/kg) \text{ cal } \text{ mol}^{-1}} = K \text{ kg } \text{ mol}^{-1}$$

$$dT_f = -K_C dm$$

$$\int_{T_f^*}^{T_f} dT_f = - \int_{m=0}^m K_C dm \rightarrow (T_f - T_f^*) = -K_C m$$

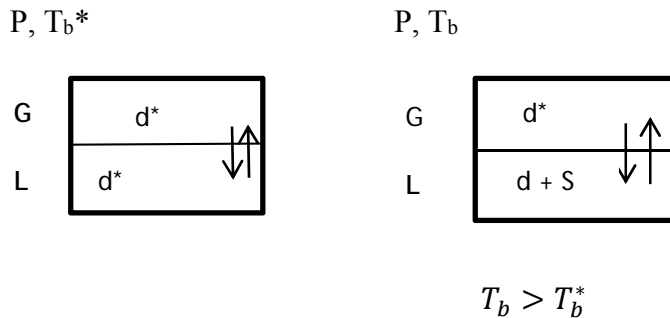
$$T_f^* - T_f = K_C m \rightarrow \Delta T_f = K_C m \rightarrow \text{ESCENSO } T_f^* > T_f$$

Aplicación medidas crioscópicas \rightarrow Determinar M_s

$$m = \frac{n_s}{kg \text{ dte}} = \frac{W_s/M_s}{W_d/10^3}$$

$$\Delta T_f = T_f^* - T_f = K_C m = K_C \frac{W_s 10^3}{W_d M_s}$$

3.3.- Ascenso ebulloscópico



Equilibrio $\rightarrow \mu_{d(Dis.Liq)}(P, T_b, x_d) = \mu_{d(gas)}^*(P, T_b)$

$$\mu_{d(Líquido)}^*(P, T_b) + RT \ln x_d = \mu_{d(gas)}^*(P, T_b)$$

Líquido \rightarrow Vapor (Vaporización, Si $P=1$ atm \rightarrow ebullición)

$$\Delta \mu_{vaporización} = \mu_{d(gas)}^*(P, T_b) - \mu_{d(líquido)}^*(P, T_b)$$

$$\ln x_d = \frac{\mu_{d(gas)}^*(P, T_b) - \mu_{d(líquido)}^*(P, T_b)}{RT} = \ln(1 - x_s)$$

$$\ln x_d = \frac{\bar{G}_g - \bar{G}_l}{RT_b} = \frac{\Delta \bar{G}_{vap}}{RT_b} = \ln(1 - x_s)$$

$$\Delta \bar{G}_{vap} = \Delta \bar{H}_{vap} - T_b \Delta \bar{S}_{vap}$$

$$\ln(1 - x_s) = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{RT_b} - \frac{\Delta \bar{S}_{vap}}{R}$$

$x_s = 0 \rightarrow T_b^* \rightarrow$ Pto de ebullición del disolvente puro

$$\ln 1 = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{RT_b^*} - \frac{\Delta \bar{S}_{vap}}{R}$$

Restando $\rightarrow \ln(1 - x_s) = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R} \left[\frac{1}{T_b} - \frac{1}{T_b^*} \right]$

$$\ln(1 - x_s) = \ln x_d = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R} \left[\frac{T_b^* - T_b}{T_b T_b^*} \right]$$

Disolución moderadamente diluida

$x_d < 1 \rightarrow \ln x_d < 0 \quad \Delta \bar{H}_{vap} > 0 \rightarrow T_b > T_b^*$ **ASCENSO**

- Si la cantidad de soluto es pequeña $\rightarrow x_s \ll 1 \rightarrow \ln(1 - x_s) \approx -x_s$

$$x_s = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R} \left[\frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b} \right]$$

$$T_b \approx T_b^* \Rightarrow \frac{1}{T_b^*} - \frac{1}{T_b} \approx \frac{T_b - T_b^*}{(T_b^*)^2} \approx \frac{\Delta T_b}{(T_b^*)^2}$$

$$x_s = \frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{R} \frac{\Delta T_b}{(T_b^*)^2}$$

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta \bar{H}_{vap}} x_s$$

$$m = \frac{n_s}{kg \text{ dte}} = \frac{W_s/M_s}{W_d/10^3} \rightarrow \frac{W_s}{M_s} = m \frac{W_d}{10^3}$$

$$x_s = \frac{n_s}{n_s + n_d} = \frac{W_s/M_s}{W_s/M_s + W_d/M_d}$$

$$x_s = \frac{m \frac{W_d}{10^3}}{m \frac{W_d}{10^3} + W_d/M_d} = \frac{\frac{m}{10^3}}{\frac{m}{10^3} + 1/M_d} = \frac{1}{1 + \frac{10^3}{mM_d}} \approx \frac{1}{\frac{10^3}{mM_d}} = \frac{mM_d}{10^3}$$

$$\Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2}{\Delta \bar{H}_{vap}} \frac{mM_d}{10^3} \rightarrow \Delta T_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_d}{10^3 \Delta \bar{H}_{vap}} m$$

$$K_E = \frac{R(T_b^*)^2 M_d}{10^3 \Delta \bar{H}_{vap}} \text{ Constante ebulloscópica } K \text{ kgmol}^{-1}$$

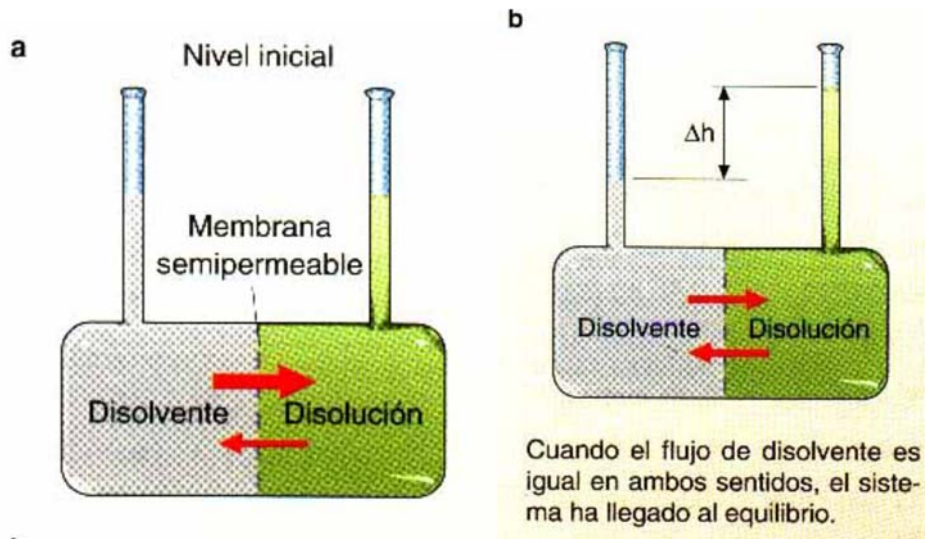
$$\Delta T_b = K_E m$$

<http://www.chem.iastate.edu/group/Greenbowe/sections/projectfolder/flashfiles/pr opOfSoln/colligative.html>

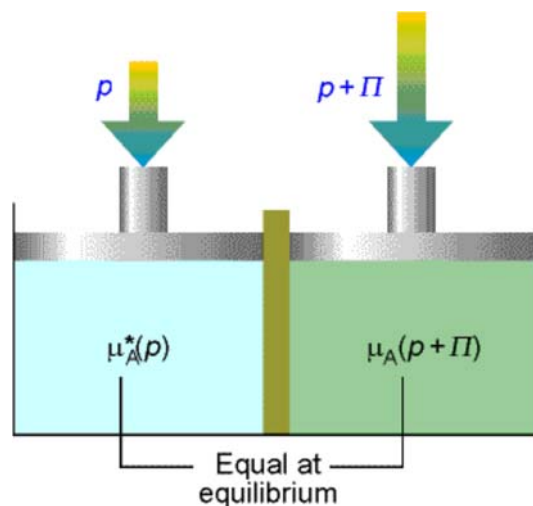
http://qf1_web.webs.uvigo.es/qf1_ebulloscopia.htm

<https://www.youtube.com/watch?v=fepRvmQ6U0>

3.4.- PRESIÓN OSMÓTICA



- Inicialmente $P_I = P_D$, $T_I = T_D = T$
- Existe una presión hidrostática (ρgh)
- Membrana semipermeable, sólo pasa el disolvente. Al pasar disolvente puro de la izquierda a la derecha, el líquido asciende en el tubo de la derecha \rightarrow Aumenta la presión en la cámara (ρgh).



- Equilibrio $\rightarrow \mu_{d,I} = \mu_{d,D}$
- Presiones en el equilibrio de la cámara izquierda y derecha $\rightarrow P, P + \pi$

– π = Presión osmótica, presión adicional que es necesario aplicar a la disolución para que μ_d en la disolución sea igual a μ_d^* de manera que se alcance el equilibrio para el disolvente a través de la membrana que separa la disolución del disolvente puro.

- Pasa disolvente a la disolución \rightarrow Existe un aumento de P hidrostática

$$\mu_{d(Dis.Liq)}(P + \pi, T, x_d) = \mu_d^*(P, T)$$

$$\mu_d^*(P + \pi, T) + RT \ln x_d = \mu_d^*(P, T)$$

$$\mu_d^*(P + \pi, T) - \mu_d^*(P, T) = -RT \ln x_d$$

$$d\mu_{S/L} = \bar{V}_{S/L}^* dP \rightarrow \int_P^{P+\pi} d\mu_d^* = \int_P^{P+\pi} \bar{V}_d^* dP \quad \bar{V}_d^* = cte$$

$$\mu_d^*(P + \pi, T) - \mu_d^*(P, T) = \bar{V}_d^*(P + \pi - P) = \pi \bar{V}_d^*$$

$$\mu_d^*(P + \pi, T) - \mu_d^*(P, T) = -RT \ln x_d \rightarrow \pi \bar{V}_d^* = -RT \ln x_d$$

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_d^*} \ln x_d$$

Disolución ideal \rightarrow Solo aproximación $\bar{V}_d^* = cte$

Suponemos disolución ideal muy diluida

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_d^*} \ln(1 - x_s) = -\frac{RT}{\bar{V}_d^*} (-x_s) = \frac{RT}{\bar{V}_d^*} x_s = \frac{RT}{\bar{V}_d^*} \left(\frac{n_s}{n_s + n_d} \right)$$

Disolución muy diluida $n_s \ll n_d \rightarrow n_s + n_d \approx n_d$

$$\pi = \frac{RT n_s}{\bar{V}_d^* n_d}$$

Ecuación de Morse

$$V_{total} = n_s \bar{V}_s + n_d \bar{V}_d$$

Primera aproximación \rightarrow Si $n_s \bar{V}_s < n_d \bar{V}_d$ Disolución muy diluida

$$V_{total} = n_d \bar{V}_d$$

Segunda aproximación $\rightarrow \bar{V}_d^* = \bar{V}_d \rightarrow V_{total} = n_d \bar{V}_d^* = V_d$

$$\pi = \frac{RT n_s}{\bar{V}_d^* n_d} = \frac{RT n_s}{V_{total}}$$

$$c = \frac{n_s}{V_{total}}$$

$$\pi = cRT$$

Ecuación de Van't Hoff

<http://www.iqb.es/cbasicas/fisio/cap04/movies/osmosis.htm>

<https://www.youtube.com/watch?v=oONjIH39uUw>

<https://www.youtube.com/watch?v=6Rd2bEp380w&feature=related>

https://www.google.es/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=5&cad=rja&uact=8&ved=0ahUKEwiFgsqivM_NAhVBXRoKHemeCrQQtwIIMzAE&url=https%3A%2F%2Fwww.youtube.com%2Fwatch%3Fv%3D_fepRvmQ6U0&usg=AFQjCNFIZ5ngjta1gAKwZURW6KQI1MIhQ

EJEMPLO II

EQUILIBRIO QUÍMICO

1.- CONSIDERACIONES TEÓRICAS SOBRES CINÉTICA QUÍMICA

Cinética Química estudia la velocidad con que transcurren las reacciones químicas y los factores de los que depende la velocidad:

$$v = f(\text{concentraciones, Temperatura, pH, P, I, catalizadores, ...})$$

Esta información permite determinar los **mecanismos de reacción**, objetivo último de la Cinética Química.

Bibliografía específica

IUPAC → International Union of Pure and Applied Chemistry

<http://www.iupac.org/>

IUPAC Gold Book (Gold Book, Version 2.3.2, 2012-08-19). Compendio de terminología Química

Laidler, K.J. Symbolism and terminology in chemical kinetics. *Pure Appl. Chem.* 1981; **53(3)**: 753-770.

Laidler, K.J. A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics. *Pure Appl. Chem.* 1996; **68(1)**: 149-192.

SIMULACIONES

<https://phet.colorado.edu/es/simulation/reactants-products-and-leftovers>

https://phet.colorado.edu/sims/reactions-and-rates/reactions-and-rates_es.inlp

<http://www.chm.davidson.edu/vce/kinetics/ReactionRates.html>

<https://sites.google.com/site/ctinteractives/>

http://www.almaden.ibm.com/st/computational_science/ck/msim/

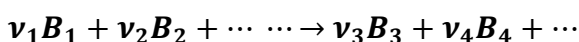
http://sites.atiscapione.com.br/planetaquimica/simuladores/cinetica_quimica/cinetica_quimica.htm

<https://phet.colorado.edu/es/simulation/legacy/reversible-reactions>

<https://www.youtube.com/watch?v=zNM9w68UVaw>

https://www.youtube.com/watch?feature=player_embedded&v=Qow4VmTdwsE

1.1.- REACCIÓN QUÍMICA (IUPAC)



B_j = especies químicas que intervienen en la reacción.

n_s = número de especies involucradas.

k = constante de velocidad de la reacción.

ν_j = coeficiente estequiométrico de la especie B_j en la reacción.

$\nu_j < 0$ para las especies que actúan como reactivos en la reacción.

$\nu_j > 0$ para las especies que actúan como productos en la reacción.

$$0 = \sum_{j=1}^{n_s} \nu_j B_j$$

1.2.- VELOCIDAD DE REACCIÓN

1.2.1. Velocidad de desaparición de un reactivo

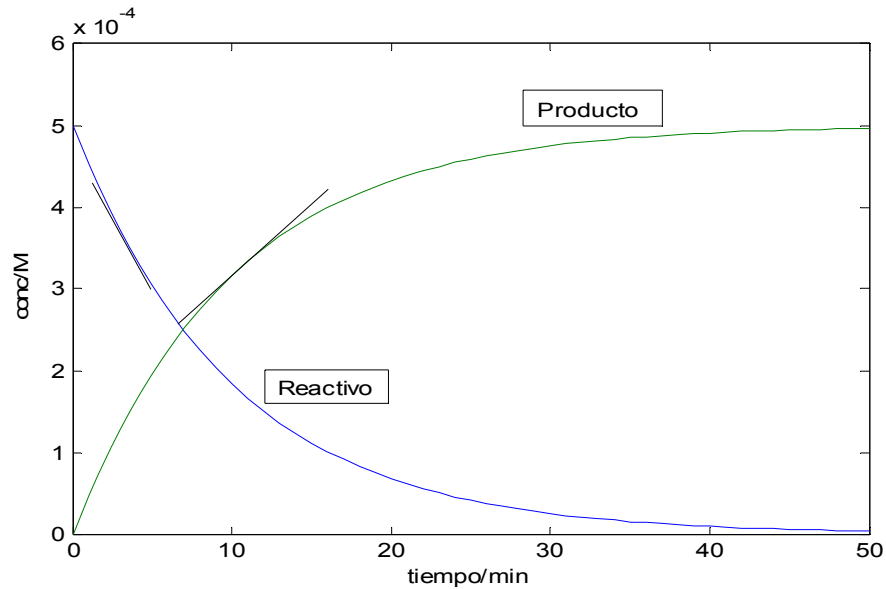
$$v_{B_i} = - \frac{d[B_i]}{dt} \quad \frac{d[B_i]}{dt} < 0 \quad \rightarrow \quad v_{B_i} > 0$$

1.2.2. Velocidad de aparición de un producto

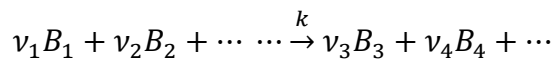
$$v_{B_i} = \frac{d[B_i]}{dt} \quad \frac{d[B_i]}{dt} > 0 \quad \rightarrow \quad v_{B_i} > 0$$

Velocidad instantánea \rightarrow pendiente de la tangente a la curva $[A_i]/t$

$$\frac{d[B_i]}{dt} > 0 \quad v_{B_i} > 0$$



1.2.3. Relación entre distintas velocidades



$$\frac{n_{B_i}}{n_{B_j}} = \frac{\nu_i}{\nu_j} \quad \frac{1}{\nu_i} n_{B_i} = \frac{1}{\nu_j} n_{B_j} \quad \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_{B_i}}{dt} = \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_{B_j}}{dt}$$

1.2.4. Definición general:

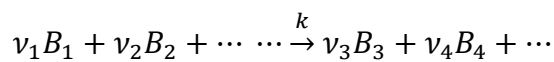
$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_{B_i}}{dt}$$

$\nu_i < 0$ reactivos $\nu_i > 0$ productos

Definición intensiva $\rightarrow v = \frac{v}{V} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_i} \frac{dn_{B_i}}{dt}$

Si $V = \text{cte} \rightarrow v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[B_i]}{dt}$

1.3.- Variable grado de avance (ξ)



$t=0$ $n_{1,0}$ $n_{2,0}$ $n_{3,0}$ $n_{4,0}$

$t=t$ $n_{1,0} + \xi \nu_1$ $n_{2,0} + \xi \nu_2$ $n_{3,0} + \xi \nu_3$ $n_{4,0} + \xi \nu_4$

$n_{j,0}$ = número de moles iniciales de la especie j

n_j = número de moles de la especie j a tiempo t

ξ = grado de avance de la reacción (moles)

ξ = Número de ciclos de reacción \rightarrow El número de veces que ν_1 moles de B_1 reaccionan con ν_2 moles de B_2 para dar ν_3 moles de B_3 y ν_4 moles de B_4 .

ξ' = grado de avance de la reacción (moles/L)

$\xi\nu_j$ = n° de moles que reaccionan de la especie j

Durante una reacción química el cambio en el número de moles, Δn , de cada sustancia es proporcional a su coeficiente estequiométrico ν , siendo la constante de proporcionalidad la misma para todas las especies y se denomina avance de la reacción, extensión de la reacción o grado de avance (ξ).

Teniendo en cuenta la relación estequiométrica entre el número de moles y el coeficiente estequiométrico:

$$\frac{n_i}{n_j} = \frac{\nu_i}{\nu_j} \qquad \frac{1}{\nu_i} n_i = \frac{1}{\nu_j} n_j$$

Cambio en el número de moles \rightarrow relacionado directamente con los coeficientes estequiométricos:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i}$$

Cada término se relaciona con el grado de avance de la reacción, representado por el cambio en el número de moles de las especies químicas, como todos los términos son iguales se puede identificar mediante una sola cantidad $d\xi$ definida para representar el avance de la reacción:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi$$

Por tanto la relación entre un cambio diferencial dn_i en el número de moles y $d\xi$:

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$\xi \rightarrow$ Grado de avance (unidades= moles) caracteriza la extensión o el avance al que llega una reacción.

$dn_i = v_i d\xi \rightarrow$ Representa cambios de ξ con respecto a los cambios en el número de moles de los compuestos presentes en la reacción química.

$$0 \leq \xi \leq \xi_{\text{máxima}}$$

$$\int_{n_{i,0}}^{n_i} dn_i = \int_0^{\xi} v_i d\xi$$

$$n_i = n_{i,0} + v_i \xi$$

$$\Delta n = n_i - n_{i,0} = v_i \xi$$

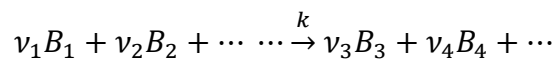
Características de la variable grado de avance (ξ)

Solo reactivos sin reaccionar $\rightarrow \xi = 0$

Cuando ha reaccionado una determinada cantidad $\rightarrow \xi$

Máximo valor depende de la cantidad de reactivos $\rightarrow \xi_{\text{máxima}}$

$$0 \leq \xi \leq \xi_{\text{máxima}}$$



$$t=0 \quad n_{1,0} \quad n_{2,0} \quad n_{3,0} \quad n_{4,0}$$

$$t=t \quad n_{1,0} + \xi v_1 \quad n_{2,0} + \xi v_2 \quad n_{3,0} + \xi v_3 \quad n_{4,0} + \xi v_4$$

$n_{j,0}$ = número de moles iniciales de la especie j

n_j = número de moles de la especie j a tiempo t

ξ = grado de avance de la reacción (moles)

ξ' = grado de avance de la reacción (moles/L)

$t=t \rightarrow \xi = \xi$

$\xi = 1 \rightarrow$ Han reaccionado $v_1 B_1$ moles con $v_2 B_2$ moles para dar $v_3 B_3$ y $v_4 B_4$.

$\xi = \xi \rightarrow$ Han reaccionado ξv_1 de B_1, \dots

Remanente $n_{1,0} + \xi v_1$ ($v_1 < 0$)

$$n_1 = n_{1,0} + \xi v_1 = n_{1,0} - |v_1| \xi$$

.....

$$n_3 = n_{3,0} + \xi v_3 = n_{3,0} + |v_3| \xi$$

$\xi v_j = n^\circ$ de moles que reaccionan de la especie j

$$n_j = n_{j,0} + \xi \nu_j$$

Reactivos $\rightarrow n_1 = n_{1,0} - |\nu_1| \xi$

Productos $\rightarrow n_3 = n_{3,0} + |\nu_3| \xi$

Reacción acabada $\rightarrow \xi_{\text{máxima}}$

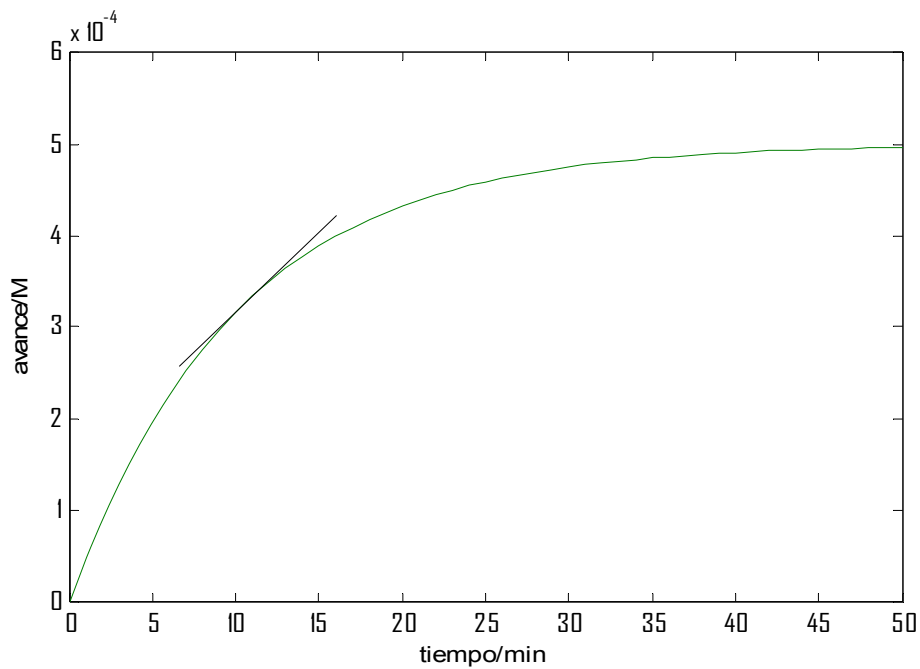
Reactivo limitante $\rightarrow n_j = 0 = n_{j,0} + \nu_j \xi_{\text{máxima}} \rightarrow \xi = \frac{n_{j,0}}{\nu_j}$

$$\frac{dn_j}{dt} = \nu_j \frac{d\xi}{dt}$$

$$v = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{d\xi'}{dt}$$

Definición general de velocidad de reacción (IUPAC)

$$v = \frac{d\xi'}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{V} \frac{1}{\nu_j} \frac{dn_j}{dt}$$



2.- CRITERIOS DE EQUILIBRIO QUÍMICO

SIMULACIONES

<https://phet.colorado.edu/es/simulation/legacy/reversible-reactions>

<http://blog.educastur.es/eureka/2%C2%BA-bac-quim/equilibrio/>

<http://salvadorhurtado.wikispaces.com/file/view/cocox.swf>

<https://www.youtube.com/watch?v=LdAXm6OHfp8>

Simulación del establecimiento del equilibrio químico utilizando una hoja de cálculo:

<http://www.analesdequimica.es/index.php/AnalesQuimica/article/viewFile/870/1121>

Criterio termodinámico general de equilibrio

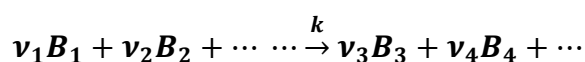
Proceso espontáneo $\rightarrow dG < 0]_{P,T}$

Criterio de equilibrio $\rightarrow dG = 0]_{P,T}$

2.1.- Criterios de equilibrio químico

<http://www.educaplus.org/game/energia-libre-de-gibbs>

<http://www.educaplus.org/game/variacion-de-la-entalpia>



2.1.1.- Reacción reversible

$$dG_{Total} = \sum_{i=1}^c \mu_i dn_i]_{P,T}$$

$$\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_{i=1}^c \mu_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right)_{P,T}$$

$$n_i = n_{i,0} + \xi \nu_i$$

$$\left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \nu_i$$

$$\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_{i=1}^c \mu_i \nu_i$$

Cumple el criterio general de equilibrio

Espontáneo →

$$\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_{i=1}^c \mu_i \nu_i < 0$$

Equilibrio →

$$\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_{i=1}^c \mu_i \nu_i = 0$$

$$\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \sum_{i=1}^c \mu_i \nu_i = + \sum_{i=1}^c |v_{prod}| \mu_i - \sum_{i=1}^c |v_{react}| \mu_i$$

$$\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} = \widetilde{\Delta G}$$

$\widetilde{\Delta G}$ = Incremento variable con ξ y que su definición es la pendiente $\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T}$

No es el cambio real de G en el sistema Δ significa $\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T}$

dG → Cambio infinitesimal en la energía de Gibbs de la reacción debido al cambio de ξ desde ξ hasta $\xi + d\xi$

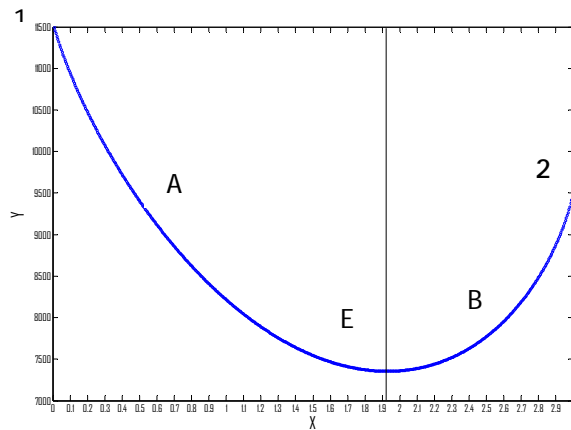
$\widetilde{\Delta G}$ → No es el cambio de G del sistema al ocurrir la reacción sino la velocidad de cambio de G con respecto a ξ

$$G_{Total} = \sum_{i=1}^c n_i \mu_i \Rightarrow n_i = f(\xi) \Rightarrow G_{Total} = \varphi(\xi)$$

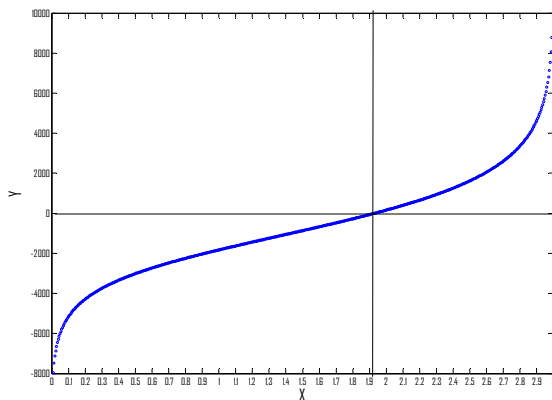
$$G_{Total} = \sum_{i=1}^c n_i \mu_i$$

Reacciones reversibles → para $\xi < \xi_{m\acute{a}xima}$ llegan al equilibrio

G vs ξ ($Y = G / \text{cal}$ $X = \xi / \text{mol}$)



$\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right) vs \xi$



1 \rightarrow $G_{\text{Reactivos}}$

Tramo A \rightarrow Desde 1 hasta E pendiente < 0 . Espontánea en el sentido formulado.

$$\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} < 0$$

2 \rightarrow $G_{\text{Productos}}$

Tramo B → Desde E hasta 2 pendiente > 0. Espontánea en el sentido contrario.
Pendiente de magnitud menor.

$$\left(\frac{\partial G_{total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} > 0$$

E → Equilibrio

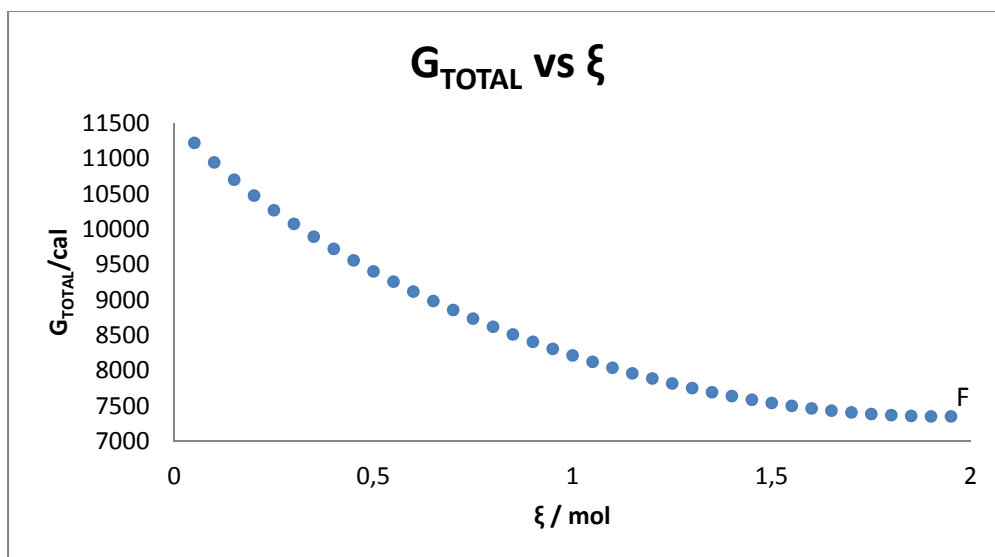
$$\left(\frac{\partial G_{total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} = 0$$

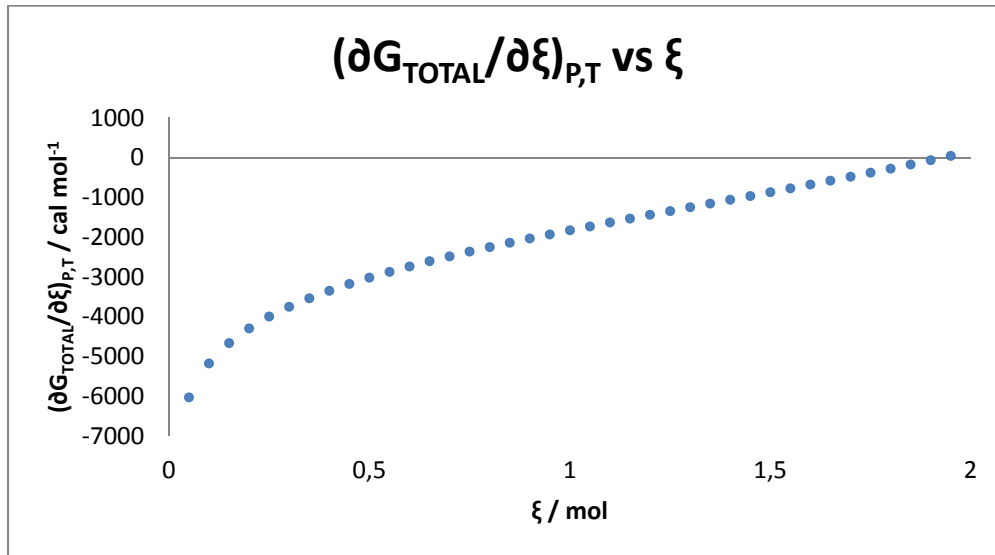
$$\xi_{min} = \xi_{P.Inflexión}$$

Reacción reversible que alcanza el equilibrio en un punto intermedio entre 0 y $\xi_{máxima}$.

2.1.2.- Reacción Irreversible

No hay mínimo → No existe equilibrio





F → No sigue reacción porque no hay valor mayor de ξ máxima → Se agotan los reactivos

No es equilibrio →

$$\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} \neq 0$$

En cualquier punto es espontánea →

$$\left(\frac{\partial G_{Total}}{\partial \xi}\right)_{P,T} < 0$$

2.2.- CONSTANTE DE EQUILIBRIO

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^\circ(P, T) + RT \ln a_i$$

$$\tilde{\Delta G} = \sum_{i=1}^c \mu_i \nu_i = \sum_{i=1}^c (\mu_i^\circ(P, T) + RT \ln a_i) \nu_i$$

$$\Delta G = \sum \mu_i^\circ \nu_i + \sum \nu_i RT \ln a_i$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum \nu_i \ln a_i = \Delta G^\circ + RT \sum \ln(a_i)^{\nu_i}$$

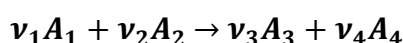
$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT(\ln(a_1)^{\nu_1} + \ln(a_2)^{\nu_2} + \dots) = \Delta G^\circ + RT \ln(a_1)^{\nu_1} (a_2)^{\nu_2} \dots$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i (a_i)^{v_i} = \Delta G^\circ + RT \ln Q_i$$

v_i = coeficiente estequiométrico de la especie i en la reacción.

$v_i < 0$ para las especies que actúan como reactivos en la reacción (denominador).

$v_i > 0$ para las especies que actúan como productos en la reacción (numerador).



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q_i$$

$$Q_i = \frac{(a_3)^{v_3} (a_4)^{v_4}}{(a_1)^{v_1} (a_2)^{v_2}}$$

En el equilibrio $Q_i = K_{TD}$ Constante termodinámica de equilibrio

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K_{TD}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{TD}$$

$$K_{TD} = e^{-\Delta G^\circ / RT}$$

$$K_{TD} = \prod_i (a_i)^{v_i} \Rightarrow \text{ADIMENSIONAL}$$

2.2.1.- GASES IDEALES + LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

Gases ideales $\rightarrow a_i = f_i = P_i$

Sól. y líq $\rightarrow a_{s/l} = 1$ (No contribuyen aunque participen en la reacción)

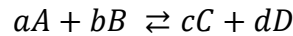
a) GASES IDEALES

$$K_{TD} = \prod_i (a_i)^{v_i} = \prod_i \left(\frac{P_i}{1 \text{ atm}} \right)^{v_i} = K_P$$

$$x_i = \frac{n_i}{n_T} = \frac{P_i}{P_T} \Rightarrow P_i = \frac{n_i}{n_T} P_T$$

$$K_P = \prod_i \left(\frac{P_i}{P^\circ} \right)^{v_i} = \prod_i (n_i)^{v_i} \left(\frac{P_T}{n_T P^\circ} \right)^{\Delta v_i} = K_{n_i} \left(\frac{P_T}{n_T P^\circ} \right)^{\Delta v_i}$$

$$\Delta v = v_P + v_R = -v_P - |v_R|$$



$$K_p = \frac{(P_{C,e}/P^\circ)^c (P_{D,e}/P^\circ)^d}{(P_{A,e}/P^\circ)^a (P_{B,e}/P^\circ)^b} \quad \text{ADIMENSIONAL}$$

$$K_p = \left(\prod_i (P_i)_e^{v_i} \right) \quad \text{Dimensiones de } P^{v_i}$$

$$K_p > 0 \Rightarrow 0 < K_p < \infty$$

$$K_p \gg 1 \Rightarrow P_{e,prod} > P_{e,react} \quad \text{Se favorece la formación de productos}$$

$$K_p \ll 1 \Rightarrow P_{e,react} > P_{e,prod} \quad \text{Se favorece la formación de reactivos}$$

$$K_p = e^{-\Delta G^0/RT} = \frac{1}{e^{\Delta G^0/RT}}$$

$$\Delta G^0 \gg 0 \text{ (positivo y grande)} \Rightarrow e^{\Delta G^0/RT} \text{ grande} \Rightarrow K_p \text{ pequeña}$$

$$\Delta G^0 \ll 0 \Rightarrow e^{\Delta G^0/RT} \text{ pequeño} \Rightarrow K_p \text{ grande}$$

2.2.2.- CONSTANTES DE EQUILIBRIO EN FUNCIÓN DE CONCENTRACIONES O FRACCIONES MOLARES

n_i moles de un gas ideal que ocupa un volumen V

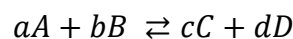
$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

Concentración molar de la especie i en la mezcla de gases ideales:

$$c_i = \frac{n_i}{V}$$

$$P_i = \frac{n_i RT}{V} = c_i RT$$

Reacción entre gases ideales:



$$K_p = \frac{(c_{C,e} RT/P^\circ)^c (c_{D,e} RT/P^\circ)^d}{(c_{A,e} RT/P^\circ)^a (c_{B,e} RT/P^\circ)^b}$$

$$K_p = \frac{(c_{C,e}/c^\circ)^c (c_{D,e}/c^\circ)^d}{(c_{A,e}/c^\circ)^a (c_{B,e}/c^\circ)^b} \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ} \right)^{c+d-a-b}$$

$$P^\circ = c^\circ RT$$

$c^\circ = 1 \text{ mol/L} \rightarrow c^\circ RT$ tiene las misma dimensiones que P°

$\Delta n/\text{mol} = c+d-a-b$ variación en el número de moles (divido por mol para que sea adimensional)

Constante de equilibrio estándar en función de las concentraciones:

$$K_C = \left(\prod_i \left(\frac{c_i}{c^\circ} \right)_e^{v_i} \right)$$

$$K_p = K_C \left(\frac{c^\circ RT}{P^\circ} \right)^{\Delta n/\text{mol}}$$

Constante de equilibrio estándar en función de las fracciones molares:

$$K_y = \left(\prod_i (y_i)_e^{v_i} \right)$$

$$K_p = K_y \left(\frac{P}{P^\circ} \right)^{\Delta n/\text{mol}}$$

2.2.3.- GASES REALES

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right)$$

$$\Delta G = \sum_i \mu_i v_i = \sum_i v_i \mu_i^\circ + RT \sum_i v_i \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum_i \ln \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i} = \Delta G^\circ + RT \ln \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right)^{v_i}$$

En el equilibrio $\Delta G=0$:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^\circ} \right)_e^{v_i} = -RT \ln K$$

$G^0=f(T)$ estado de referencia , lleva definida la P

$$K = \prod_i \left(\frac{f_i}{f_i^e} \right)^{v_i}$$

K= constante termodinámica de equilibrio (adimensional), $K = f(T)$

2.3.- EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta G^0}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G^0)}{dT}$$

Teniendo en cuenta que: $\Delta G^0 = \sum_i v_i G_i^0$

$$\frac{d(\Delta G^0)}{dT} = \frac{d}{dT} \sum_i v_i G_i^0 = \sum_i v_i \frac{dG_i^0}{dT}$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$P = cte \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S$$

Gas ideal puro i en su estado de referencia, G_i^0 solo depende de T por lo que su derivada parcial pasa a ser una derivada ordinaria:

$$\left(\frac{dG_i^0}{dT} \right)_p = -S_i^0$$

Sustituyendo:

$$\frac{d(\Delta G^0)}{dT} = \sum_i v_i \frac{dG_i^0}{dT} = -\sum_i v_i S_i^0 = -\Delta S^0$$

ΔS^0 = Entropía estándar de reacción

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta G^0}{RT^2} - \frac{1}{RT} \frac{d(\Delta G^0)}{dT}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta G^0}{RT^2} + \frac{\Delta S^0}{RT} = \frac{\Delta G^0 + T\Delta S^0}{RT^2}$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

Ecuación de Van't Hoff

Integrando entre T_1 y T_2

$$\int_{T_1}^{T_2} d \ln K = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} dT$$

Variación de K con T

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} dT$$

Otra forma

$$d \frac{G}{RT} = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT$$

$$\frac{d \frac{G^0}{RT}}{dT} = - \frac{H^0}{RT^2}$$

$$\frac{d \frac{\Delta G^0}{RT}}{dT} = \frac{d \sum_i \nu_i G_i^0 / RT}{dT} = - \frac{\sum_i \nu_i G_i^0}{RT^2}$$

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}$$

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} dT$$

G^0 para diferentes compuestos \rightarrow Tabla, $f(T) \rightarrow \Delta G^0$ Para una determinada reacción



$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{G^0(C) + G^0(D) - G^0(A) - G^0(B)}{RT}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}$$

Conociendo K a una T puedo determinarla a otra T distinta.

Si el intervalo de T es pequeño $\Delta H^0(T) \approx cte$

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^0(T)}{RT^2} dT$$

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

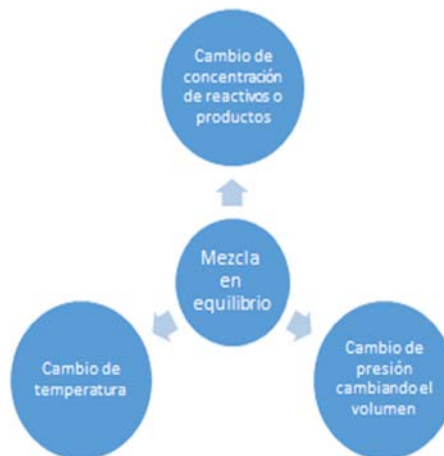
$$\Delta H^0(T) = H^0(T) - H^0(T_0) = \int_{T_0}^T C_p dT$$

$H^0(T_0)$ = Estado de referencia

$$H^0(T) = H^0(T_0) + \int_{T_0}^T C_p dT$$

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_0)} = \int_{T_0}^T \frac{\Delta H^0(T_0)}{RT^2} dT + \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{RT^2} dT$$

2.4.-FACTORES QUE AFECTAN AL EQUILIBRIO QUÍMICO



2.4.1.-Principio de Le Chatelier

El Principio de Le Chatelier se puede enunciar de la siguiente manera: **Si en un sistema en equilibrio se modifica algún factor (presión, temperatura, concentración,..) el sistema evoluciona en el sentido que tienda a oponerse a dicha modificación.**

Cuando algún factor que afecte al equilibrio varía, éste se altera al menos momentáneamente. Entonces el sistema comienza a reaccionar hasta que se reestablece el equilibrio, pero las condiciones de este nuevo estado de equilibrio son distintas a las condiciones del equilibrio inicial. Se dice que el equilibrio se desplaza hacia la derecha (si aumenta la concentración de los productos y disminuye la de los reactivos con respecto al equilibrio inicial), o hacia la izquierda (si aumenta la concentración de los reactivos y disminuye la de los productos).

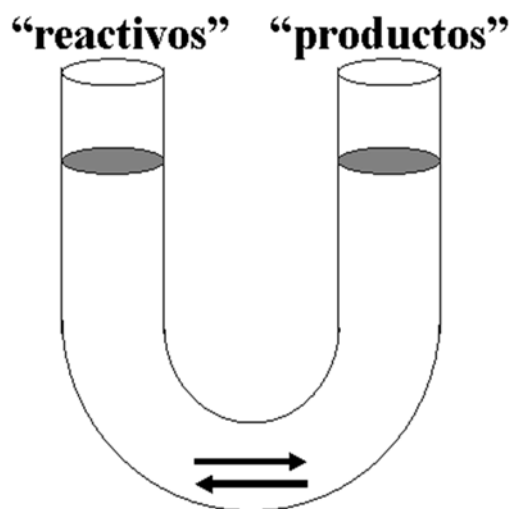
Basándonos en el Principio de Le Chatelier, vamos a ver los efectos que producen distintos factores externos sobre un sistema en equilibrio.

2.4.2.- Temperatura

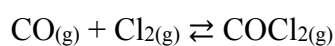
Si en una reacción exotérmica aumentamos la temperatura cuando se haya alcanzado el equilibrio químico, la reacción dejará de estar en equilibrio y tendrá lugar un desplazamiento del equilibrio hacia la izquierda (en el sentido en el que se absorbe calor). Es decir, parte de los productos de reacción se van a transformar en reactivos hasta que se alcance de nuevo el equilibrio químico.

Si la reacción es endotérmica ocurrirá lo contrario.

2.4.3.-Adición o eliminación de un reactivo o producto



Consideremos el siguiente equilibrio químico:



para el que, a una cierta temperatura, se tiene:

$$K_c = \frac{[\text{COCl}_2]_{eq1}}{[\text{CO}]_{eq1} \cdot [\text{Cl}_2]_{eq1}} = 5$$

Si se añade más cloro al sistema, inmediatamente después de la adición tenemos:

$$[\text{Cl}_2] > [\text{Cl}_2]_{eq1} \quad [\text{CO}] = [\text{CO}]_{eq1} \quad [\text{COCl}_2] = [\text{COCl}_2]_{eq1}$$

Entonces:

$$\frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{Cl}_2]} < 5$$

Por tanto, el sistema no se encuentra en equilibrio. Para restablecer el equilibrio debe aumentar el numerador y disminuir el denominador. Es decir, el sistema debe de evolucionar hacia la formación del COCl_2 (hacia la derecha).

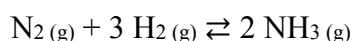
Si disminuimos las concentraciones de CO , de Cl_2 o de ambas, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda, ya que tiene que disminuir el numerador.

Un aumento de la concentración de los reactivos, o una disminución de los productos hace que la reacción se desplace hacia la derecha. En cambio, una disminución de la concentración de los reactivos, o un aumento de la concentración de los productos, hacen que la reacción se desplace hacia la izquierda.

2.4.4.-Efecto de cambios en la presión y el volumen

Las variaciones de presión sólo afectan a los equilibrios en los que intervienen algún gas y cuando hay variaciones de volumen en la reacción.

En la reacción de formación del amoníaco, hay cuatro moles en el primer miembro y dos en el segundo; por tanto, hay una disminución de volumen de izquierda a derecha:



Si disminuimos el volumen del sistema el efecto inmediato es el aumento de la concentración de las especies gaseosas y , por tanto, de la presión en el recipiente. Dicho aumento se compensa parcialmente si parte del N_2 y del H_2 se combinan dando NH_3 , pues así se reduce el número total de moles gaseosos y, consecuentemente, la presión total. El equilibrio se desplace hacia la derecha.

Si aumentamos el volumen ocurrirá todo lo contrario.

2.4.5.- Efecto de un catalizador

Los catalizadores son sustancias que aceleran las reacciones químicas. No afectan al equilibrio químico ya que aceleran la reacción directa e inversa por igual. El único efecto es hacer que el equilibrio se alcanza más rápidamente.

SIMULACIONES

<http://www.educaplus.org/game/equilibrio-quimico-influencia-de-la-temperatura>

<http://www.educaplus.org/game/equilibrio-quimico-influencia-de-la-presion>

http://www.guatequimica.com/tutoriales/cinetica/Conceptos_Basicos.htm#t=Factores que afectan el equilibrio quimico.htm

EJEMPLO III

HOJA de PROBLEMAS 3

QUÍMICA FISICA II

(25/02/2016)

Consideremos la reacción entre gases ideales $A + 2B \rightleftharpoons C + D$. A la temperatura de 300K, los valores de μ_i° de A, B, C y D son 1.00, 2.00, 4.00 y 0.00 kcal/mol, respectivamente. Supongamos que en las condiciones de 1 atm y 300 K, se mezclan 3.00 moles de la sustancia A con 6.00 moles de B a las mismas condiciones de presión y temperatura, y que reaccionan para dar C y D, manteniéndose constantes a 1 atm y 300 K. Calcule y represente:

- a) G_{TOTAL} del sistema reactivo frente ξ a para todos los valores de ξ .
 b) $\left(\frac{\partial G_{TOTAL}}{\partial \xi}\right)_{P,T}$ frente ξ a para todos los valores de ξ

	$A + 2B$		\rightleftharpoons		$C + D$		
	n_A	n_B	n_C	n_D	n_T (n° total de moles)		
$\xi = 0$	3	6	0	0	9		
$\xi = \xi$	$(3-\xi)$	$(6-2\xi)$	ξ	ξ	$(9-\xi)$		

$$\xi_{maxima} = 3 \text{ mol}$$

a) $G_{TOTAL} = \sum_i \mu_i n_i$

A,B,C,D = Gases ideales

μ_i = Potencial químico de un gas ideal en una mezcla ideal de gases

$(\mu_i(P,T) = \mu_i^\circ(P,T) + RT \ln(x_i P_{total}/P^\circ))$ Como $P_{total} = 1 \text{ atm}$ y $P^\circ = 1 \text{ atm}$, tendremos

$$\xi = 0 \quad G_{TOTAL} = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A(\mu_A^\circ + RT \ln x_A) + n_B(\mu_B^\circ + RT \ln x_B)$$

$$\xi = \xi \quad G_{TOTAL} = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C + n_D \mu_D$$

$$G_{TOTAL} = n_A(\mu_A^\circ + RT \ln x_A) + n_B(\mu_B^\circ + RT \ln x_B) + n_C(\mu_C^\circ + RT \ln x_C) + n_D(\mu_D^\circ + RT \ln x_D)$$

$$G_{TOTAL} = 15000 - 1000\xi + RT \left(3 \ln \frac{(3-\xi)}{(9-\xi)} + 6 \ln \frac{(6-2\xi)}{(9-\xi)} + \xi \ln \frac{\xi^2(9-\xi)}{(3-\xi)(6-2\xi)^2} \right)$$

b)

$$\left(\frac{\partial G_{TOTAL}}{\partial \xi} \right)_{P,T} = \sum_i \nu_i \mu_i = -1\mu_A - 2\mu_B + 1\mu_C + 1\mu_D$$

$$\left(\frac{\partial G_{TOTAL}}{\partial \xi} \right)_{P,T} = -(\mu_A^\circ + RT \ln x_A) - 2(\mu_B^\circ + RT \ln x_B) + (\mu_C^\circ + RT \ln x_C) + (\mu_D^\circ + RT \ln x_D)$$

$$\left(\frac{\partial G_{TOTAL}}{\partial \xi} \right)_{P,T} = -1000 + RT \ln \frac{\xi^2(9-\xi)}{(3-\xi)(6-2\xi)^2}$$

Figura 1 → G_{TOTAL} vs ξ

Y = G_{TOTAL} /cal X = ξ / mol

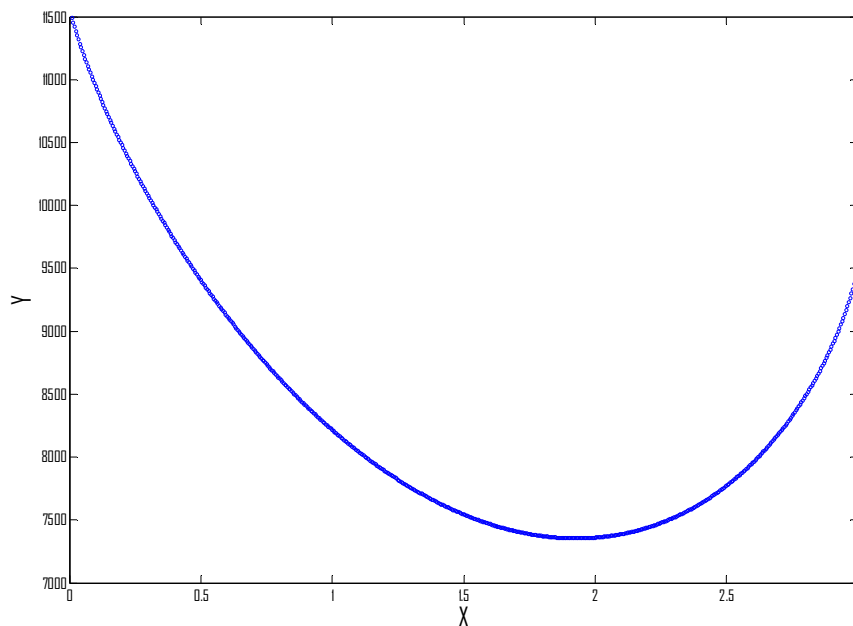
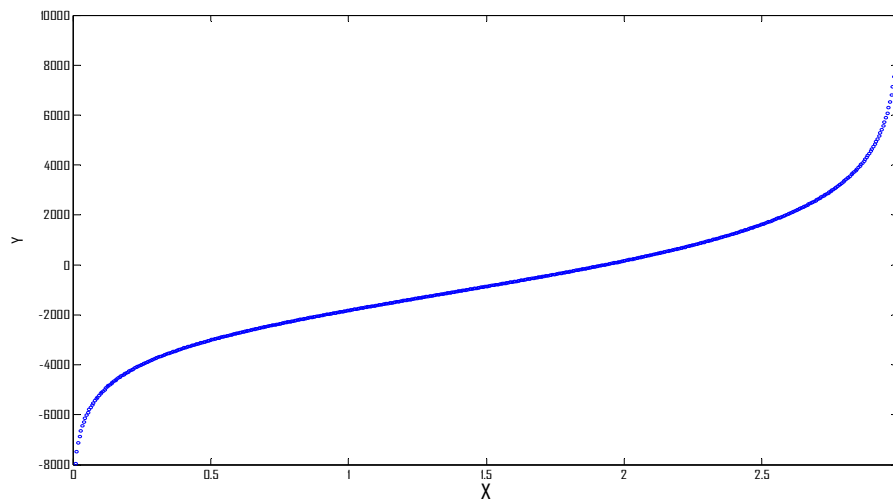
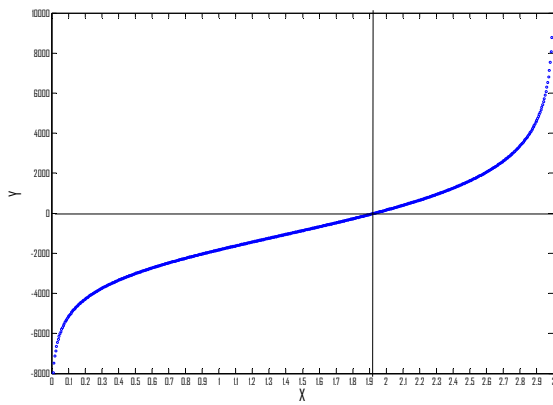
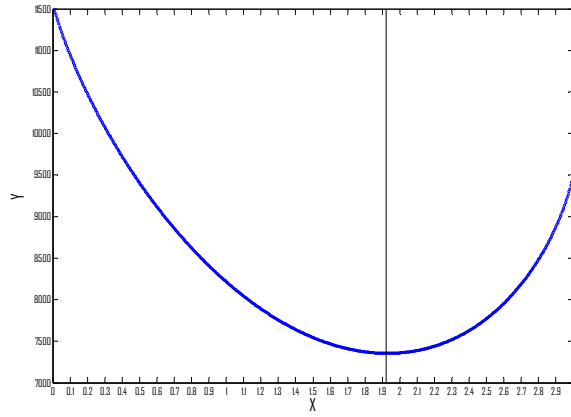


Figura 2 $\rightarrow \left(\frac{\partial G_{TOTAL}}{\partial \xi} \right)_{P,T}$ vs ξ



$$Y = \left(\frac{\partial G_{TOTAL}}{\partial \xi} \right)_{P,T} / \text{cal mol}^{-1} \quad X = \xi / \text{mol}$$



$$\left(\frac{\partial G_{\text{TOTAL}}}{\partial \xi} \right)_{P,T} = 0 \rightarrow \xi_{\text{min}} = \xi_{\text{P.Inflexión}} = 1.93 \text{ mol}$$