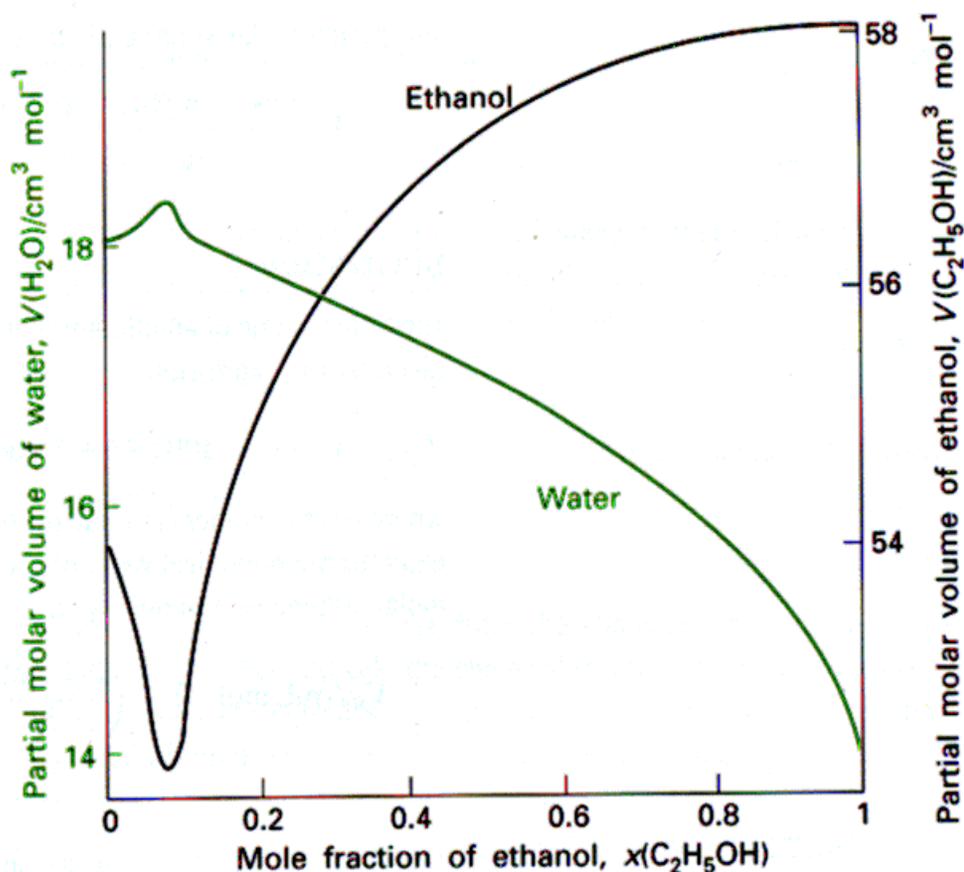


Propiedades molares parciales

En este capítulo veremos las propiedades de **mezclas binarias no reactivas**.

UNIDAD 4: Mezclas simples

Volumen molar parcial



Etanol y agua son perfectamente **miscibles** entre sí. Sin embargo al mezclar estas sustancias no se observa que los hagan en forma **aditiva**.

El **volumen molar** de una sustancia pura depende de la naturaleza de las moléculas que rodean a la misma. Por ejemplo, cuando $x_{\text{EtOH}} = 1$ el volumen molar **aparente** de H_2O es de 14 mL/mol y no 18 mL/mol. Entonces 14 mL/mol es el **volumen molar parcial** del H_2O en EtOH.

Tal como se observaba en la figura anterior el volumen parcial molar de ambas sustancias **depende de la composición de la mezcla**. Esto se debe a que el microambiente que rodea cada componente varía desde **A** puro ($x_A=1$, $x_B=0$) hasta **B** puro ($x_A=0$, $x_B=1$).

Se define el **volumen molar parcial de la sustancia J**, como:

$$V_J = \left(\frac{\partial V}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'}$$

Donde V es el volumen de la mezcla y n' indica que la composición del otro componente es cte.

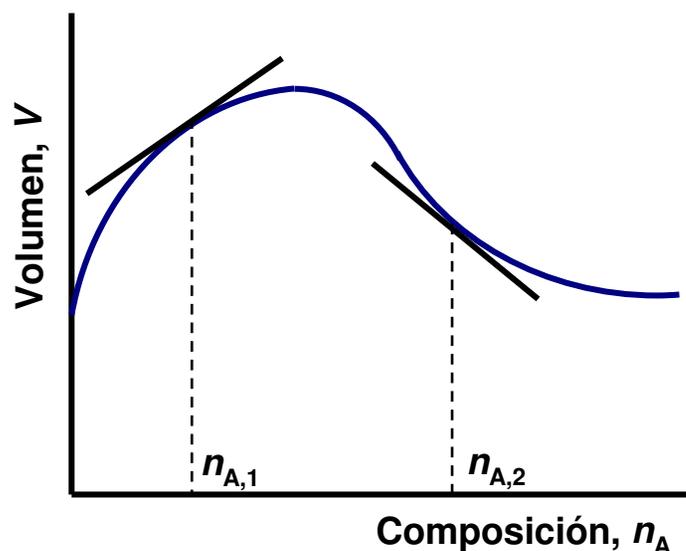
Esta definición implica que si la composición de la mezcla cambia en dn_A para A y en dn_B para B el cambio de volumen total de la mezcla, dV es:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} dn_A + \left(\frac{\partial V}{\partial n_B} \right)_{p,T,n_A} dn_B = V_A dn_A + V_B dn_B$$

Puede observarse que el volumen parcial molar es la **derivada parcial** del volumen de la mezcla respecto al componente, manteniendo ctes las demás variables.

Volumen molar parcial

La forma de medir una propiedad molar parcial, es ver la variación de la propiedad en función de uno de los componentes de la mezcla y calcular la derivada para cada composición. Por ejemplo:



Una vez encontrada la variación de la propiedad con la composición, se ajusta esta con una ecuación empírica y luego el volumen molar parcial se determina por diferenciación.

En el ejemplo de la figura, se encontró que:

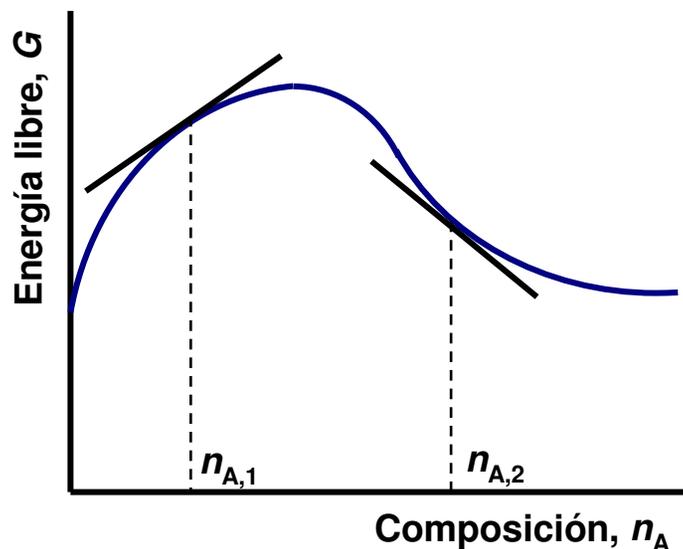
$$V = A + Bn_A + C(n_A^2 - 1)$$

Donde A , B y C son constantes empíricas del sistema. Luego el volumen molar parcial de A se calcula como :

$$V_A = \left(\frac{\partial V}{\partial n_A} \right)_{p,T,n_B} = B + 2Cn_A$$

Energía libre molar parcial

Para una sustancia en un mezcla se cumple:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial G}{\partial n_J} \right)_{p,T,n'}$$


Con el mismo argumento anterior tenemos:

$$G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$$

Donde μ_A y μ_B son los potenciales químicos de A y B a la composición n_A y n_B .

Para **un sistema abierto** de composición variable se tiene que:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Si T y p son ctes :

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots = dw_{ne,max}$$

Este es el caso de una pila, donde el $w_{ne,max}$ es obtenido por el cambio de composición en cada electrodo.

Potencial químico molar parcial

Para un cambio infinitesimal de la composición:

$$\begin{aligned}dU &= -pdV - Vdp + TdS + SdT + dG \\dU &= -pdV - Vdp + TdS + SdT + (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots) \\dU &= -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots\end{aligned}$$

Esta es una generalización de $dU = TdS - pdV$. Si V y S son constantes:

$$\boxed{dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots} \quad \text{y por tanto:} \quad \mu_J = \left(\frac{\partial U}{\partial n_J} \right)_{S,V,n'}$$

De manera similar, se obtiene para diferentes condiciones que:

$$\mu_J = \left(\frac{\partial H}{\partial n_J} \right)_{S,p,n'} \quad \mu_J = \left(\frac{\partial A}{\partial n_J} \right)_{T,p,n'}$$

La ecuación de Gibbs-Duhem

Recordando que para un sistema binario: $G = \mu_A n_A + \mu_B n_B + \dots$

Para un cambio infinitesimal de composición, tenemos que:

$$dG = \mu_A dn_A + n_A d\mu_A + \mu_B dn_B + n_B d\mu_B + \dots$$

A T y p es constante $\Rightarrow dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B$

Comparando con la anterior, tenemos: $n_A d\mu_A + n_B d\mu_B = 0$

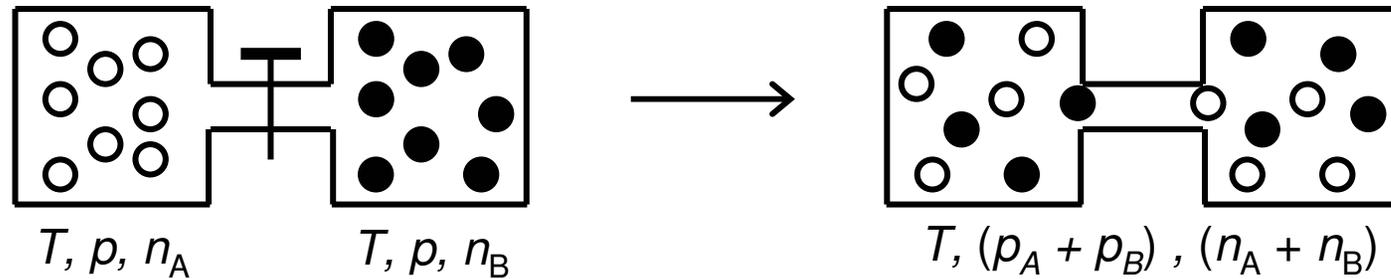
$$d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$$

Esta ecuación predice que el potencial químico de un componente en una mezcla **no es independiente** del potencial del otro componente.

Esta relación puede aplicarse a cualquier otro parámetro termodinámico en una mezcla, H , V , S , *etc.* Ejemplo:

$$dV_B = -\frac{n_A}{n_B} dV_A \quad (\text{Ver gráfico pag. 1})$$

El mezclado de dos gases ideales



$$G_i = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left[\mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \right] + n_B \left[\mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{p}{p^\circ} \right) \right]$$

$$G_f = n_A \mu_A + n_B \mu_B = n_A \left[\mu_A^\circ + RT \ln \left(\frac{p_A}{p^\circ} \right) \right] + n_B \left[\mu_B^\circ + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\circ} \right) \right]$$

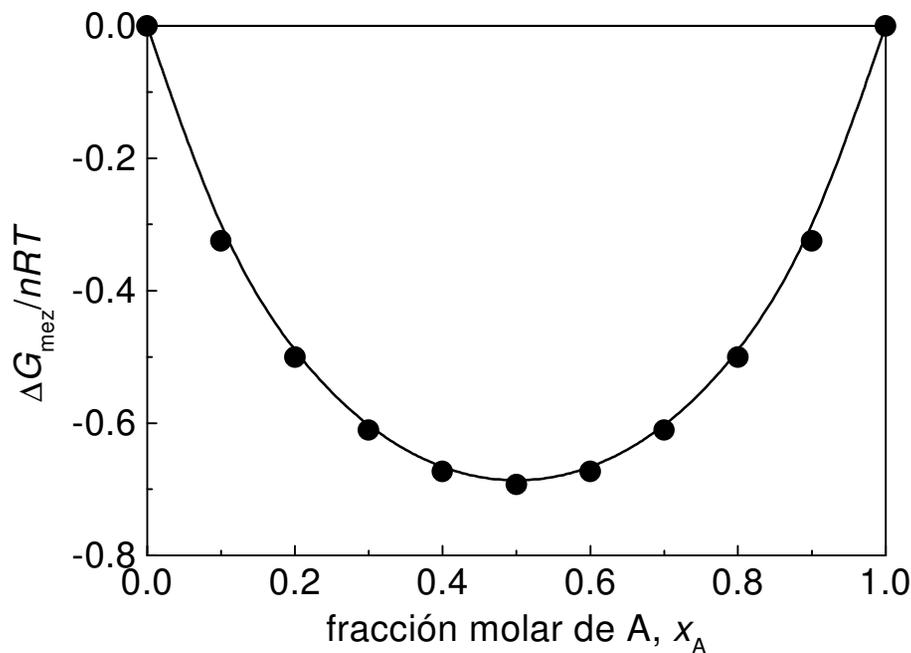
$$\Delta G_{mez} = G_f - G_i = n_A RT \ln \left(\frac{p_A}{p} \right) + n_B RT \ln \left(\frac{p_B}{p} \right)$$

Energía libre de mezclado de dos gases ideales

Por ley de Dalton, tenemos que:

$$p_A = x_A p \text{ y } p_B = x_B p, \text{ recordando que } x_A = \frac{n_A}{n_T} \text{ y } x_B = \frac{n_B}{n_T}$$

Luego:
$$\Delta G_{mez} = n_T RT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]$$



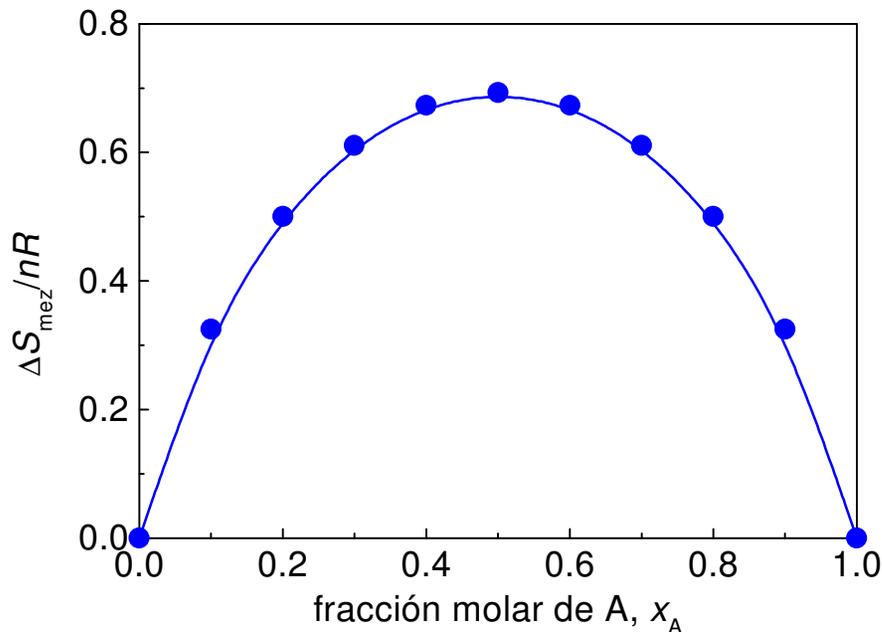
Esta ecuación demuestra que el mezclado de gases es un PROCESO NATURAL ESPONTANEO, ya que a cualquier composición de la mezcla gaseosa $\Delta G_{mez} < 0$

Entropía y entalpía de mezclado de gases ideales

Recordando que : $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S$

Luego:

$$\Delta S_{mez} = -\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right) = -n_T R [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]$$



$\Delta S_{mez} > 0$ para el mezclado de gases indicando que la entropía del sistema aumenta.

Para gases ideales puede demostrarse que:

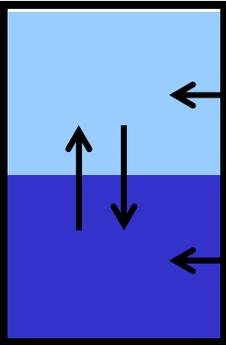
$$\Delta H_{mez} = 0$$

Esto se debe a que en gases ideales no hay interacciones moleculares.

Soluciones ideales

Para un líquido puro A (*) en equilibrio con su vapor, se cumple:

Vapor A



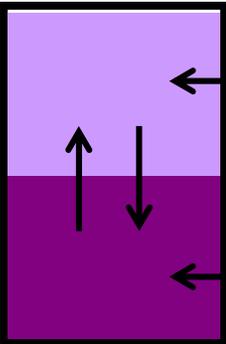
$\mu_A^*(g) = \mu_A^o + RT \ln\left(\frac{p_A^*}{p^o}\right)$

$\mu_A^*(l) = \mu_A^*(g)$ (por que están en equilibrio)

Líquido A

Para una mezcla de líquidos volátiles A y B, el potencial químico de A es:

Vapor A + B



$\mu_A(g) = \mu_A^o + RT \ln\left(\frac{p_A}{p^o}\right)$

$\mu_A(l) = \mu_A^*(l) + RT \ln\left(\frac{p_A}{p_A^*}\right) = \mu_A^*(l) + RT \ln x_A$

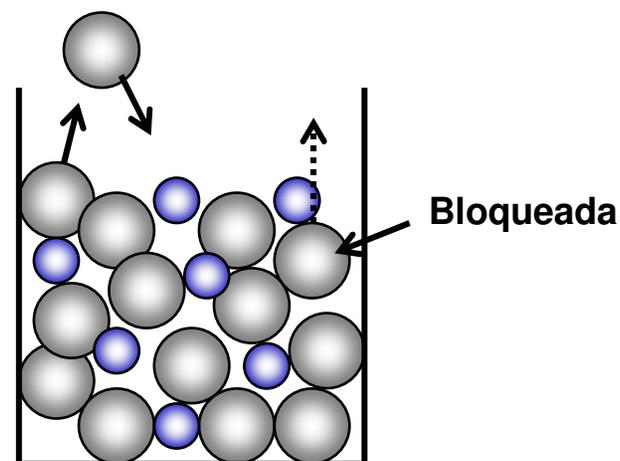
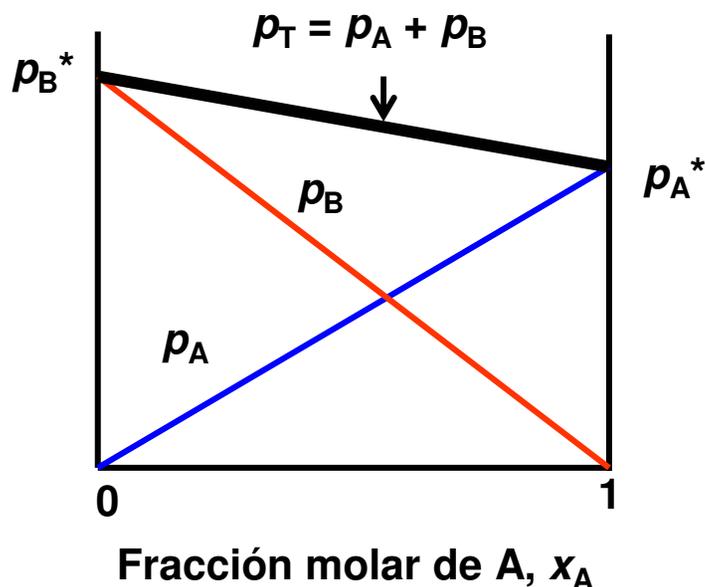
Líquido A + B

Ley de Raoult

La relación $\left(\frac{p_A}{p_A^*} \right) = x_A$

Indica que la presión de vapor de un componente volátil en una mezcla es una fracción de la presión de vapor del líquido puro

La ley de Raoult se cumple para líquidos de estructura similar, donde no hay mucha diferencia de interacciones moleculares entre ellos.



Velocidad de vaporización = $k x_A$
 Velocidad de condensación = $k' p_A$

En el equilibrio: $k x_A = k' p_A$, luego:

$$p_A = \frac{k}{k'} x_A$$

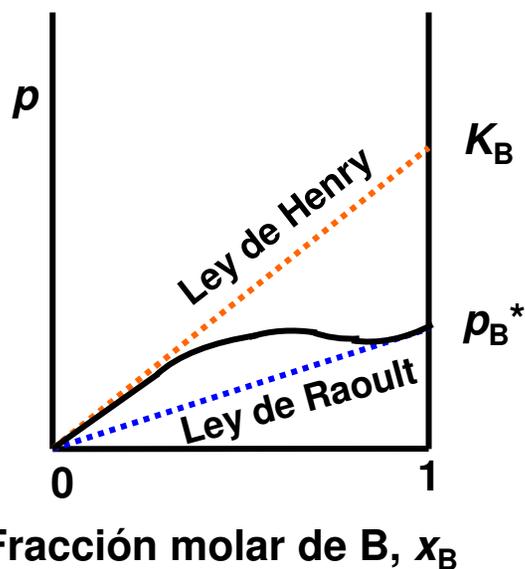
Si $x_A = 1$, $k/k' = p_A^* \Rightarrow$

$$p_A = x_A p_A^*$$

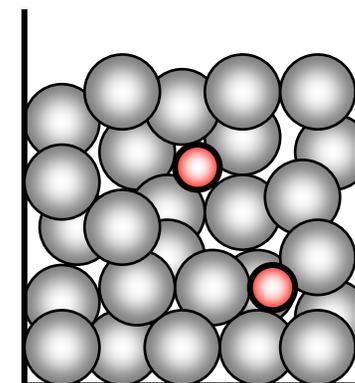
Tal como la ley de Raoult se aplica para el solvente volátil de una mezcla, la **ley de Henry** se aplica a soluciones diluidas de un soluto volátil B:

$$p_B = K_B x_B$$

Donde p_B es la presión parcial de B, x_B es la fracción molar de B y K_B es una constante empírica con unidades de presión.



K_B es la presión de vapor del soluto obtenida a partir de la extrapolación de la tangente de la curva de presión de vapor de la mezcla cuando $x_B \rightarrow 0$

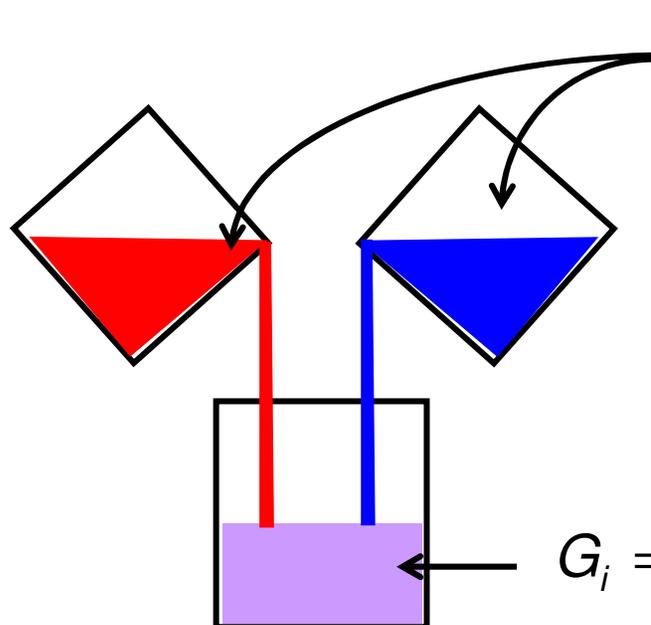


En una solución diluida las moléculas de soluto se encuentran totalmente rodeadas de moléculas de solvente. Esto hace que el soluto se aleje totalmente de su comportamiento puro, mientras que el solvente apenas difiere de su estado puro.

Soluciones donde el **soluto** cumple con la ley de **Henry** y el **solvente** cumple con la ley de **Raoult** se dice que se comportan como **soluciones ideales diluidas**

Termodinámica de mezclado de líquidos

La energía libre G para el mezclado de dos líquidos que formen soluciones ideales, se calcula de la misma forma que para la mezcla de gases ideales:



$$G_i = n_A \mu_A^*(l) + n_B \mu_B^*(l)$$

$$G_i = n_A [\mu_A^*(l) + RT \ln x_A] + n_B [\mu_B^*(l) + RT \ln x_B]$$

Luego:

$$\Delta G_{mez} = n_T RT [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]$$

y

$$\Delta S_{mez} = -n_T R [x_A \ln x_A + x_B \ln x_B]$$