

TEMA 4

Equacions fonamentals de la Termodinàmica. Potencial Químic.

L'equació energètica fonamental

Sistemes tancats

L'equació energètica fonamental de la termodinàmica relaciona funcions i variables d'estat amb la funció (també d'estat) energia interna i resulta de la combinació de primer principi $dU = d'Q - d'W$, particularitzat a processos reversibles (o d'equilibri): $d'Q = d'Q_r$, $d'W = d'W_r = PdV$ i segon principi en processos reversibles $d'Q_r = TdS$, donant lloc a:

$$dU = TdS - PdV$$

Com en aquesta equació totes les funcions i variables són funcions d'estat (no depenen del camí que segueix el procés) tot i haver segut deduïda per a processos reversibles és d'aplicabilitat en qualsevol procés entre dos estats d'equilibri (reversibles o no).¹

En aquesta equació, l'energia interna és funció d'entropia i volum $U(S, V)$, de manera que la comparació amb $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ ens permet relacionar temperatura i pressió amb les derivades de l'energia interna:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad ; \quad P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

Per ser U funció d'estat, dU és una diferencial exacta i per tant dona compliment a la condició de Schwarz $\left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V\right)_S = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S\right)_V$. Aleshores, substituint les parcials per T, P trobem:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V,$$

equació coneguda com primera relació de Maxwell.

Sistemes oberts

En un sistema obert (o tancat, però de composició variable, per exemple a causa d'alguna reacció química), l'energia interna depèn també dels mols de tots i cadascun dels components integrants: $U(S, V, n_1, n_2, \dots)$. Aleshores,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} dV + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} dn_i$$

De manera anàloga a com en l'apartat anterior quedaven definides les variables intensives T, P , definim les funcions intensives $\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}}$ que les anomenem potencial químic de la espècie i , la qual, a la vista de

¹ Ja vam comentar al tema anterior que $dU = d'Q - d'W = d'Q - P_0 dV \leq T_0 dS - P_0 dV$. Cas d'equilibri, les coordenades del focus se substitueixen per les del sistema i la desigualtat per igualtat: $dU = TdS - PdV$. També vam indicar allí que si el sistema evoluciona de manera que les seues variables intensives siguin homogènies, aleshores portes en dins el sistema no sap que està fent transferència irreversible d'energia (amb diferent temperatura i/o pressió que els focus de calor i treballs amb qui interacciona), de manera que, amb la temperatura i pressió del sistema, la seua energia interna, entropia i volum estan relacionades per $dU = TdS - PdV$. Ara bé si incloem temperatura i pressió dels focus, és aleshores quan $dU \leq T_0 dS - P_0 dV$.

la seua definició, podem interpretar com *la contribució al valor de l'energia interna per mol de component "i" afegit*, en condicions de S, V i mols de la resta de components $n_{j \neq i}$ constants.

Finalment, com en la derivada $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j}$ es consideren constants els mols de tots els components, la variació d' U respecte S és la mateixa que la variació d' U respecte S quan el sistema es considera tancat de composició constant. El mateix raonament aplica $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j}$. Per tant, podem dir: $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T$ i $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_j} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P$ i escriure: $dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$

Teorema d'Euler per a funcions extensives

Considerem un conjunt de magnituds intensives $(a_1, \dots, a_m)$ i un conjunt de magnituds extensives $(A_1, \dots, A_n)$. Recordem que la funció $F(a_i; A_i)$ se diu que una magnitud és extensiva² si per a qualsevol multiplicatiu α :

$$F(a_1, \dots, a_m; \alpha A_1, \dots, \alpha A_n) = \alpha F(a_1, \dots, a_m; A_1, \dots, A_n)$$

Si derivem el membre esquerre de l'expressió anterior respecte α trobem:

$$\frac{dF}{d\alpha} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial F}{\partial (\alpha A_k)} \frac{d(\alpha A_k)}{d\alpha} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial F}{\partial (\alpha A_k)} A_k$$

En particular, per a $\alpha = 1$ trobem:

$$\left(\frac{dF}{d\alpha}\right)_{\alpha=1} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial F}{\partial A_k} A_k$$

Tanmateix, si derivem el membre dret trobem:

$$\frac{dF}{d\alpha} = F(a_1, \dots, a_m; A_1, \dots, A_n)$$

Igualant els dos resultats podem escriure (teorema d'Euler):

$$F(a_1, \dots, a_m; A_1, \dots, A_n) = \sum_{k=1}^n A_k \left(\frac{\partial F}{\partial A_k}\right)_{a_i; A_{i \neq k}}$$

Aplicació del teorema d'Euler a l'energia interna

Les variables naturals³ de l'energia interna $U(S, V, n_1, n_2, \dots)$ són totes extensives i just hem expressat la seua diferencial: $dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$. Aleshores, l'aplicació del teorema d'Euler ens mena a l'anomenada *equació d'Euler per a l'energia interna*: $U = TS - PV + \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$.

Altres equacions fonamentals. Transformada de Lagrange. Potencials termodinàmics

L'equació energètica fonamental per a sistemes tancats de composició constant, $dU = TdS - PdV$, mostra que l'energia interna és funció dels paràmetres extensius entropia i volum, $U(S, V)$, mentre que els paràmetres intensius, temperatura i pressió, se calculen com les derivades de l'energia interna respecte dels paràmetres extensius: $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$. Tanmateix, experimentalment és molt més senzill controlar les variables intensives, com ara la temperatura, que les conjugades extensives, com ara l'entropia. Per tant, en podria interessar que les variables independents de l'energia interna foren (T, P) en lloc de (S, V) . Podríem

² En llenguatge matemàtic les magnituds extensives F són funcions homogènies (en grau 1) respecte les seues variables extensives A_j .

³ Quan hem trobat la forma diferencial de l'energia interna aquesta venia en funció de $(S, V, n_1, n_2, \dots)$. Diem que aquestes són les seues variables naturals, cosa que no vol dir que, amb un canvi de variables, no puguem expressar U en termes d'altres variables.

pensar que açò ho podríem aconseguir simplement amb un canvi de variables: escrivim l'entropia com una funció $S(T, P)$, la substituïm en l'equació energètica, i aleshores obtenim $U(T, P)$.

Ara bé, mostrarem tot seguit que aquest procés de canvi de variables no és bijectiu. És a dir, que en el procés de passar d' $U(S, V)$ a $U(T, P)$ perdem informació, de manera que si partim d' $U(T, P)$ hi ha ambigüitat a l'hora de trobar $U(S, V)$, cosa que no és d'estranyar atès que, donada una primitiva, la derivada està perfectament determinada, però la integració d'una derivada comporta sempre una constant indeterminada d'integració.

Fiquem un exemple simple per clarificar idees: considerem la funció $F(x) = (x - c)^2$ i volem canviar la variable x per la variable $p = \frac{dF}{dx}$. Derivem F i trobem $p = \frac{dF}{dx} = 2(x - c)$. Per tant, $x = \frac{p}{2} + c$, que substituïm en $F(x)$ dóna lloc a: $F(x) = (x - c)^2 = (\frac{p}{2} + c - c)^2 = \frac{p^2}{4}$, i.e., $F(p) = \frac{p^2}{4}$. Però fixem-nos que no importa el valor de la constant c , sempre trobarem la mateixa funció $F(p)$. En conseqüència, tornar enrere és ambigu, perquè no sabem el valor de c . En altres paraules, amb el canvi de variable hem perdut informació.

Seria possible trobar un procediment bijectiu que permeti el bescanvi de p i x ? És a dir, si partim d'una funció F tal que: $dF = \frac{dF}{dx} dx = p dx$ i volem canviar els rols de x i p , (e.g. trobar alguna cosa com ara: $x dp$) serà sempre possible?

Ens preguntem: Què tenim? $dF = p dx$. Què volem? $x dp$. Què sabem? $d(p x) = p dx + x dp$.

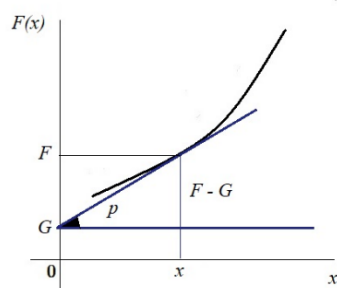
Aleshores: $d(p x) = \frac{dF}{dx} dx + x dp = dF + x dp \rightarrow d(F - p x) = -x dp$

Com F és una funció d'estat i x, p són variables d'estat, hem trobat una nova funció d'estat $G = F - p x$, amb la propietat de reciprocitat de p i x : $x = -\frac{dG}{dp}$.

Aquesta transformació és biunívoca. En efecte, si partim de G i tractem de trobar F , què tenim? Tenim que $dG = -x dp$, és a dir $x = -\frac{dG}{dp}$. Què sabem? Sabem, com adès que: $d(p x) = p dx + x dp$.

Aleshores, seguint les mateixes passes que adès: $d(p x) = p dx + x dp = p dx - dG \rightarrow d(G + p x) = p dx$, on, precisament $G + p x = F$.

En altres paraules, F i G són dues funcions transformades una de l'altra que tenen els rols de les variables canviat i en ser biunívoca la transformació no perdem informació en passar de l'una a l'altra. Aquest tipus de transformacions se diuen transformades de Legendre. Donem tot seguit una interpretació geomètrica a la transformades de Legendre:



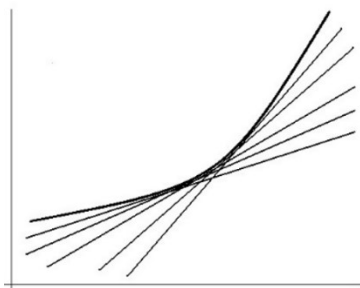
$$p = \frac{F - G}{x - 0}$$

$$p x = F - G$$

$$G = F - p x$$

En la figura hi ha representada la funció $F(x)$ i la seua tangent en el punt x per al qual la funció té un valor F . Anomenem p al pendent de la tangent i G al valor de la tangent a l'origen $x = 0$. En el triangle de la figura, el pendent p (la tangent de l'angle) és igual al costat oposat ($F - G$) dividit pel costat contigu ($x - 0$). Per tant, com es mostra allí: $G = F - p x$.

En altres paraules, la transformació consisteix en la substitució de la funció F , definida per parells de punts (x, F) pel feix de tangents, definida cada tangent pel pendent p i la intersecció a l'origen G , és a dir, definida per parells de punts (p, G) . Si dibuixem el feix de tangents (p, G) , trobem la figura següent:



En la figura podem veure que l'envolupant del feix de tangents és precisament la funció F original. La transformació inversa no és més que triar l'envolupant del feix de tangents.

Si, com en termodinàmica, la funció té dues variables, $U(S, V)$, amb $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$, $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$, aleshores, podem definir més transformades:

Des de $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ podem definir $U - TS = F$

Des de $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ podem definir $U + PV = H$

Des de $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ i $P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$ podem definir $U - TS + PV = G$.

F, H, G són, per construcció, funcions d'estat (potencials termodinàmics) amb dimensions d'energia que tenen la mateixa informació que $U(S, V)$, és a dir, tenen la mateixa informació que l'equació energètica fonamental de la termodinàmica, però presenten l'avantatge pràctic sobre U de ser funció de paràmetres intensius.

Al tema 1 vam definir, de manera natural, la funció d'estat amb dimensions d'energia anomenada entalpia: $H = U + PV$, la variació de la qual ens dona el calor a pressió constant $\Delta H = Q_P$. Ara ens adonem que H no és més que una de les transformades de Lagrange de l'energia interna. Però hem definit dues funcions d'estat més: $F(T, V)$ anomenada funció de Helmholtz o energia lliure i $G(T, P)$ anomenada funció de Gibbs o entalpia lliure. Si considerem sistemes de composició variable, aleshores $dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$ i les transformades i les equacions d'Euler associades als potencials trobats queden:

$$dH = dU + d(PV) = TdS + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \rightarrow H = TS + \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

$$dF = dU - d(TS) = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \rightarrow F = -PV + \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

$$dG = dU + d(PV) - d(TS) = SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i \rightarrow G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$$

les quals ens permeten trobar altres expressions de les variables termodinàmiques com derivades dels potencials. Per exemple: $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_j}$, $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_j}$, etc. És interessant adonar-se de les possibles definicions (equivalents) de potencial químic:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T, V, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

Però també, a la vista de les equacions d'Euler dels potencial termodinàmics, que únicament la funció de Gibbs és suma de nombre de mols per potencial químic, és a dir, el potencial químic és la funció de Gibbs molar parcial (funció de Gibbs molar en sistemes ideals on no hi ha interacció entre molècules i l'addició d'un component és independent de la presència o no dels altres). Si tenim un sistema real, obert, d'un únic component, el sumatori sols té un sumand: $G = n \mu$ per tant, el potencial químic és l'energia de Gibbs molar: $\mu = \frac{G}{n} = g$.

Relacions de Maxwell

En una secció anterior, hem vist que a partir d' U expressada en les seues variables naturals $U(S, V)$ i l'equació energètica fonamental per a sistemes de composició constant, $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$ fent ús de la relació de Schwartz per a les derivades segones obteníem la primera relació de Maxwell, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$, que en sistemes de composició variable cal escriure $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, n_j} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, n_j}$. Ara farem el mateix per a la resta de potencials termodinàmics i obtindrem les altres tres relacions.

$$dH = TdS + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P, n_j} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, n_j} dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, n_j}$$

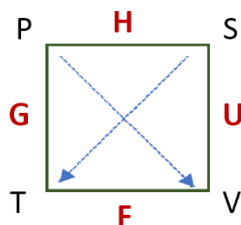
$$dF = -SdT - PdV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V, n_j} dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T, n_j} dV + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$\rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, n_j}$$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_j} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_j} dP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$$

$$\rightarrow -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, n_j}$$

Hi ha un quadre mnemotècnic (figura següent) per recordar les variables naturals dels potencials termodinàmics i aquestes quatre relacions de Maxwell:⁴



J.J. Gilvarry, *Am. J. Phys.*, 19 (1951) 131, proporciona una frase mnemotècnica per recordar al quadre: *The Good Physicists Have Studied Under Very Fine Teachers*. Començant pel cantó superior esquerre, em va aplegar a mi quan era estudiant una frase mnemotècnica en castellà: *Para Haber Sido*

⁴ Podem trobar altres relacions de Maxwell si fem intervenir el potencial químic. Per exemple, de la diferencial d'entalpia podem trobar que: $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial S}\right)_{P, n_j} = \left(\frac{\partial T}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}}$, $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{S, n_j} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{S, P, n_{j \neq i}}$, etc.

Un Viejo Físico Tiene Gracia. La gràcia del quadre és que el potencials termodinàmics estan flanquejats per les seues variables naturals. El signe de cada diferencial de la variable la marca la fletxa (negatiu si la variable és “ferida” per la fletxa). Finalment els vèrtex mostren la primera relació de Maxwell i, per rotació del quadre, les demés. Cal afegir el signe que és $(-)^r$, on r és el nombre de rotacions que li fem al el quadre inicial (en aquest cas inicial fem $r = 0$ rotacions, per tant el signe és positiu). Una rotació de 90 graus del quadre genera la segon relació de Maxwell, el signe de la qual ara ha de ser negatiu. Una rotació més ens dona la tercera (signe positiu) i una addicional la quarta (signe negatiu).

Principis extremals

En el tema 3, amb la definició d'entropia, vam introduir el principi extremal bàsic de la termodinàmica o principi extremal de l'entropia: En un sistema aïllat ($Q = W = 0$) la variació d'entropia és: $\Delta S \geq 0$. El signe igual és per a processos reversibles i la desigualtat als espontanis o irreversibles.

La resta de principis extremals dels diferents potencials termodinàmics són, d'alguna manera, una reescriptura d'aquest principi.

Partim de la formulació conjunta de primer i segon principi, $\Delta U \leq T_0 \Delta S - P_0 \Delta V$, amb P_0, T_0 la pressió del focus de treball i la temperatura del focus de calor amb els que el sistema bescanvia energia.

Processos en sistemes amb la lligadura de volum i entropia constant: des de l'equació anterior és immediat trobar $\Delta U_{S,V} \leq 0$.

Processos en sistemes on la pressió exterior P_0 és constant, i que per tant $P_0 = P_i = P_f$ amb (P_i, P_f) les pressions del sistema en els estats inicial i final: des de la formulació conjunta tenim: $\Delta U = U_f - U_i \leq T_0 \Delta S - (P_0 V_f - P_0 V_i) = T_0 \Delta S - (P_f V_f - P_i V_i)$.

$\rightarrow (U_f + P_f V_f) - (U_i + P_i V_i) = \Delta H_P \leq T_0 \Delta S$. Si també l'entropia és constant: $\Delta H_{S,P} \leq 0$.

Processos en sistemes on la temperatura exterior T_0 és constant. Per tant $T_0 = T_i = T_f$ amb (T_i, T_f) les temperatures del sistema en els estats inicial i final: des de la formulació conjunta tenim: $\Delta U = U_f - U_i \leq T_0 (S_f - S_i) - P_0 \Delta V = (T_f S_f - T_i S_i) - P_0 \Delta V$

$\rightarrow (U_f - T_f S_f) - (U_i - T_i S_i) = \Delta F_T \leq -P_0 \Delta V$. Si també el volum és constant: $\Delta F_{T,V} \leq 0$

Finalment, processos on la pressió P_0 i la temperatura T_0 exteriors són constants, i que per tant, $P_0 = P_i = P_f, T_0 = T_i = T_f$. Des de la formulació conjunta trobem:

$U_f - U_i \leq (T_0 S_f - T_0 S_i) - (P_0 V_f - P_0 V_i) = (T_f S_f - T_i S_i) - (P_f V_f - P_i V_i)$

$\rightarrow (U_f - T_f S_f + P_f V_f) - (U_i - T_i S_i + P_i V_i) = \Delta G_{P,T} \leq 0$.

En resum, el principi extremal de l'entropia per a sistemes amb les lligadures de calor i treball nul (sistema aïllat) se tradueix en principis extremals dels potencials termodinàmics amb les lligadures de constància de les seues variables naturals.

D'entre els potencials termodinàmics cal destacar que la funció de Gibbs o entalpia lliure $G(T, P)$ presenta com a variables paràmetres intensius de fàcil control, per la qual cosa és de gran utilitat (moltes reaccions químiques ocorren a atmosfera oberta i.e. en condicions de temperatura i pressió constant). Per això li prestarem un poc més d'atenció.

Efecte de la temperatura sobre la funció de Gibbs. Equació de Gibbs-Helmholtz

Recordem la diferencial de la funció de Gibbs: $dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i$. Per tant, l'entropia: $-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}$. Tanmateix, substituïm en la relació de G amb l'energia interna:

$$G = U - TS + PV = H - TS = H + T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} \rightarrow H = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j}$$

Aleshores,

$$\frac{H}{T^2} = \frac{G}{T^2} - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} = - \frac{T \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_j} - G}{T^2} = - \left(\frac{\partial \left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n_j}$$

Per tant, en un procés finit a temperatura constant, $T_1 = T_2 = T$,

$$H_2 - H_1 = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{G_2 - G_1}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n_j} \leftrightarrow \Delta H = -T^2 \left(\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right)_{P,n_j}$$

Equació que se coneix amb el nom d'equació de Gibbs-Helmholtz.

Efecte de la pressió sobre la funció de Gibbs. Potencial químic del gas ideal.

En sistemes oberts, si hi ha un únic component, $dG = -SdT + VdP + \mu dn \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} = V$.

En un procés d'un gas ideal a temperatura T i nombre n de mols constant podem escriure $dG = VdP$, i integrar mantenint T, n constants, des d'una pressió de referència P_0 fins una pressió P :

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P_0}^P VdP = nRT \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} \rightarrow G(P, T) = G^0(T) + nRT \ln \frac{P}{P_0}$$

que si dividim pel nombre n de mols trobem: $g(P, T) = g^0(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$, que és la fórmula de la funció de Gibbs molar o potencial químic del gas ideal:⁵

$$\mu(P, T) = \mu^0(T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

Si tenim una mescla de gasos ideal, cadascú ocupa tot el volum com si estigues sol, de manera que cada gas " i " té la corresponent equació tèrmica $P_i V = n_i RT$ i per tant el seu potencial químic en la mescla és com el que tindria si estigues tot sol:⁶

$$\mu_i(P, T) = g_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_0} = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P_0}$$

on P_0 és la pressió de referència (generalment 1 at.) i $g_i^0 = \mu_i^0$ (si $P_i = P_0$ és que " i " està sol). Les fórmules del potencial químic per a gasos reals, líquids i sòlids les veurem en seccions posteriors.

⁵ Recordem que, en general, $G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$, però si hi ha un únic component $G = n \mu \rightarrow \mu = \frac{G}{n} = g$.

⁶ Des de $G = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i$, si T i tots els n_i són constants, $dG_{T,n_i} = VdP = \sum_{i=1}^N n_i d\mu_i$. Ara, com $P = \sum_{i=1}^N p_i$, $\rightarrow dP = \sum_{i=1}^N dp_i$. Per tant, $\sum_{i=1}^N (Vdp_i - n_i d\mu_i) = 0$, que és cert, fixat V , per a qualsevol n_i . Cal doncs igualar a zero cada sumand, i.e., $Vdp_i = n_i d\mu_i \rightarrow d\mu_i = \frac{V}{n_i} dp_i$ i com $p_i V = n_i RT$, $\rightarrow d\mu_i = \frac{RT}{p_i} dp_i$.

El gradient de potencial químic com la força impulsora de transferència de matèria

De la mateixa manera que els gradients de temperatura provoquen transferència de calor i els gradients de pressió provoquen transferència de treball, els gradients de potencial químic provoquen transferència de matèria en sistemes oberts. Ho mostrarem en un cas d'un sistema globalment tancat, format per dos subsistemes oberts. Per exemple una dissolució amb equilibri amb el seu vapor. Però revisem abans els altres casos.

Transferència de calor: Imaginem un sistema aïllat format per dos subsistemes aïllats entre si a diferent temperatura. Si eliminem la paret adiabàtica que els separa, deixem que es bescanvie un calor infinitesimal $d'Q$ i els tornem a aïllar. En no haver treball, el primer principi ens diu que $d'Q = d'Q_1 = -d'Q_2$ i el segon principi que: $dS = dS_1 + dS_2 > 0$, i.e., $\frac{d'Q_1}{T_1} + \frac{d'Q_2}{T_2} > 0$. Per tant $\frac{d'Q}{T_1} - \frac{d'Q}{T_2} > 0$, cosa que ens dóna el signe del calor (i.e. la direcció de la transferència). En efecte, si $T_1 > T_2$ de l'equació anterior deduïm que $d'Q < 0$, i.e. el calor surt del focus calent i entra al fred.

Transferència de treball: Imaginem un sistema tancat per una paret rígida i diatèrmana submergit en un bany a temperatura constant T_0 (isoterm). El sistema està format per dos subsistemes separats per una paret diatèrmana i també rígida subjecta per un ressort que permet haver diferent pressió en cada subsistema. Retirem un instant el ressort, se produeix un canvi infinitesimal dels volums $dV = dV_1 = -dV_2$ i tornem a fixar la paret rígida. El sistema global ha fet un procés isoterm i isocor espontani, per tant el potencial de Helmholtz $dF_{T,V} < 0$, amb $dF_{T,V} = dF_1 + dF_2$. En cada subsistema hi ha canvi de volum però no de temperatura: $dT = 0$, $\rightarrow dF_1 + dF_2 = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 = -P_1 dV + P_2 dV < 0$, i.e., $(P_2 - P_1)dV > 0$. Per tant, si P_2 és major que P_1 cal que $dV = dV_1 > 0$ i per tant, $dV_2 < 0$. Cosa que vol dir que el treball flueix del subsistema de major pressió al de menor pressió.

Transferència de matèria: Imaginem un sistema tancat per una paret mòbil que equilibra la pressió del sistema amb la pressió exterior constant (isòbar). Aquesta paret és diatèrmana i el sistema està submergit en un bany a temperatura constant (isoterm). El sistema està format per dos subsistemes separats per una membrana múltiple que no permet el trànsit de matèria de cap component. Retirem un instant la membrana impermeable al component B, se produeix un canvi infinitesimal $dn_B = dn_B^r = -dn_B^l$ de mols de B en el subsistema dret (r) i l'esquerre (l), però no dels altres components. Tornem a ficar la membrana. El sistema global ha fet un procés isoterm i isòbar espontani, per tant el potencial de Gibbs $dG_{T,P} < 0$, amb $dG_{T,P} = dG_1 + dG_2$. En cada subsistema no hi ha canvi de pressió i temperatura. Sols hi ha canvis en el nombre de mols del component B. Per tant, el canvi en el potencial de Gibbs que resulta és: $dG_{T,P} = dG_1 + dG_2 = \mu_B^r dn_B^r + \mu_B^l dn_B^l = (\mu_B^r - \mu_B^l) dn_B < 0$. Per tant, si $\mu_B^r > \mu_B^l$ aleshores, $dn_B = dn_B^g < 0$, és dir la matèria flueix del subsistema de major al de menor potencial químic.

Finalment, de la mateixa manera que quan s'igualen les temperatures s'aplega a l'equilibri tèrmic en el sistema aïllat i $dS = 0$, o quan s'igualen les pressions s'aplega a l'equilibri mecànic en el sistema a temperatura i volum constant i $dF_{T,V} = 0$, quan s'igualen els potencials químics en el sistema a temperatura i pressió constant temperatures s'aplega a l'equilibri material i $dG_{T,P} = 0$.

Potencial químic d'un gas real

Podem procedir amb un gas real de manera semblant al gas ideal, integrem $dG = VdP$ a temperatura i nombre de mols constants, tenint en compte l'equació tèrmica del gas real. Per exemple, considerem un gas real descrit per l'equació tèrmica $PV = nRT + nbP$:

$$\int_{G^0}^G dG = \int_{P^0}^P VdP = nRT \int_{P^0}^P \frac{dP}{P} + nb \int_{P^0}^P dP$$

Integrant i dividint després tot per n , amb la notació $\frac{G}{n} = g$, trobem:

$$g = g^0 + RT \ln \frac{P}{P_0} + b(P - P_0) = g^0 + RT \ln \frac{P}{P_0} + RT \ln e^{\frac{b(P-P_0)}{RT}} = g^0 + RT \ln \frac{Pe^{\frac{bP}{RT}}}{P_0 e^{\frac{bP_0}{RT}}}$$

Per tant, formalment, podem definir per a aquest gas real el substitut f de la pressió P del gas ideal que anomenem fugacitat, $f = Pe^{\frac{bP}{RT}}$ i podem usar per al potencial químic del gas real una fórmula semblant a la del gas ideal $\mu = \mu^0 + RT \ln \frac{f}{f_0}$.

Diferents gasos reals tindran diferents fórmules per a la fugacitat f amb una única propietat comuna: quan la pressió se fa molt petita tots els gasos reals han de comportar-se de manera ideal. Per tant s'haurà de complir que:⁷

$$\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = 1,$$

El concepte de fugacitat fou introduït per Lewis⁸ com una magnitud substitutiva de la pressió amb la finalitat de mantenir la fórmula del potencial químic d'un gas ideal. L'origen del nom que deriva del llatí *fugere* (fugir) està relacionat amb el fet que Lewis estudiava equilibris líquids vapors i contemplava les majors o menor pressions de vapor dels diferents líquids com una diferent tendència a fugir de la fase líquida.

Si interpretem la fugacitat com una pressió corregida per un coeficient γ de fugacitat, $f = \gamma P$, el qual s'aproxima a la unitat quan el gas s'aproxima a la idealitat, podem obtenir-la a partir d'un diagrama generalitzat semblant al del factor de compressibilitat: El diagrama generalitzat del coeficient de fugacitat, on es representa γ enfront de la pressió reduïda obtenint diferents isoterms per a diferents valors de la temperatura reduïda. La seva utilització és idèntica a la del factor de compressibilitat; és a dir, per a una pressió reduïda determinada es localitza la isoterma de temperatura reduïda donada i a l'eix d'ordenades es llegeix el valor de γ .

Indiquem tot seguit com s'obté el factor de fugacitat a partir del coeficient de compressibilitat. Amb aquesta finalitat, comencem calculant el potencial químic d'un gas real ($Pv = zRT$) de manera anàloga a com vam calcular el potencial químic d'un gas ideal ($Pv = RT$). En efecte, la diferencial del potencial químic de un gas real ($Pv = zRT$) a temperatura constant és:

$$d\mu_T = v dP = zRT \frac{dP}{P} = RT \frac{dP}{P} + (z - 1)RT \frac{dP}{P}$$

⁷ Fixem-nos que la equació tèrmica de gas real emprada a l'exemple presenta un límit $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{f}{P} = e^{-\frac{bP}{RT}} = 1$.

⁸ G.N. Lewis, "The law of physico-chemical change". Daedalus, Proc. Am. Acad. 37 (1901) 49.

$$\rightarrow \int_0^P (z-1) \frac{dP}{P} = \frac{1}{RT} \int_0^P d(\mu - RT \ln P) = \int_0^P d \ln \frac{f}{P} = \left(\ln \frac{f}{P} - \lim_{P \rightarrow 0} \ln \frac{f}{P} \right)$$

atès que $f/P = \gamma$ i en el límit $P \rightarrow 0$ la ratio $f/P \rightarrow 1$, trobem finalment:

$$\rightarrow \ln \gamma = \int_0^P \frac{(z-1)}{P} dP$$

La tasca d'avaluar les fugacitats dels components en una mescla de gasos reals pot ser complicada, tant com que ho és trobar l'equació tèrmica d'estat d'una mescla de gasos reals (recordeu el corresponent comentari del tema 1). Però com també vam comentar allí, si cada component de la mescla es comporta com a gas real, però la seva interacció amb els restants components és semblant a la interacció entre les molècules del mateix gas, aleshores tenim una mescla ideal de gasos reals. En aquest cas, com vam veure en el tema 1, podem estimar amb suficient precisió l'equació tèrmica d'estat de la mescla a partir de la llei de Dalton i l'aplicació de l'equació d'estat a cada component. De manera anàloga, Lewis i Randall van generalitzar la fórmula de Dalton de les pressions parcials de mescles de gasos ideals $p_i = x_i P$ a les fugacitats $f_i = x_i f_i^0$. Aquesta equació, coneguda com a regla de Lewis-Randall, estableix que la fugacitat f_i de cada component en una mescla de gasos reals és igual al producte de la seva fracció molar x_i per la fugacitat f_i^0 del component i pur a la temperatura T i a la pressió total P de la mescla.

Lewis també va introduir el concepte d'activitat a com una manera de tractar qualsevol substància real, independentment que el seu estat d'agregació, gasós, líquid o sòlid. En analogia amb l'equació del potencial químic del gas, l'activitat d'una substància pura es defineix:

$$\mu(P, T) = \mu^0(T) + R T \ln a$$

L'activitat és doncs una magnitud adimensional. L'estat d'activitat unitat ($a = 1$) és aquell en què el potencial químic coincideix amb el potencial químic a l'estat de referència; i.e., $\mu = \mu^0$. En el cas d'un sòlid o líquid pur, l'estat d'estàndard de referència és el sòlid (o líquid) a pressió atmosfèrica. Com que la influència de la pressió sobre els sòlids o els líquids és molt petita, **les activitats de sòlids i líquids purs a qualsevol pressió i temperatura⁹ són aproximadament la unitat.**

Potencial químic de líquids i dissolucions

En la secció anterior hem determinat el potencial químic d'un gas real. Entre els gasos reals hi ha els vapors que estan en equilibri amb els líquids dels quals provenen. Com hem vist en una secció anterior, líquid i vapor en equilibri tenen el mateix potencial químic. Per tant, podem determinar el potencial químic d'un líquid com el potencial químic del seu vapor en equilibri.

Líquids i dissolucions ideals

Diem que una substància pura líquida és més volàtil que un altra si, a una determinada temperatura, la pressió del seu vapor és més gran. Per exemple, l'aigua té una pressió de vapor a 25°C de 23,8 mm Hg. Podem interpretar açò dient que per a que en un cilindre tancat per un pistó a pressió atmosfèrica on sol hi ha aigua líquida aparega vapor en equilibri, cal minvar la pressió exterior fins 23,8 mm Hg. Si fixem la pressió a un valor menor que 23,8 mm Hg, tota

⁹ $\mu(P, T) \approx \mu(1 \text{ at.}, T) \equiv \mu^0(T) \rightarrow R T \ln a \approx 0 \rightarrow a \approx 1$.

l'aigua líquida passarà a ser vapor. Si fixem la pressió a un valor més gran que 23,8 mm Hg, tot el vapor passarà a ser líquid. A 25°C únicament una pressió exterior de 23,8 mm Hg permet la coexistència d'aigua líquida i vapor. Alternativament, podem considerar que tenim aigua en un flascó obert i que el gas que hi ha immediatament damunt de seua superfície, amb el qual està en equilibri, és aire més el vapor de l'aigua, de manera que les pressions parcials d'un i l'altre són 736.2 i 23,8 mm Hg, respectivament.¹⁰

En general la volatilitat de substàncies semblants pot ser relativament diferent (les pressions de vapor a 25°C de benzè i toluè són 95.1 i 28.4 mmHg, respectivament). En una sèrie d'experiments sobre mescles binàries de líquids semblants, com aquestes dues, François Raoult va observar que, fixada la temperatura, la pressió de la mescla tenia un valor intermedi entre els dels components purs, cosa que no és d'estranyar. El resultat sorprenent fou que, en representar la pressió de vapor de les mescles així com les pressions parcials en front de la fracció molar del líquid, apareixien línies rectes.

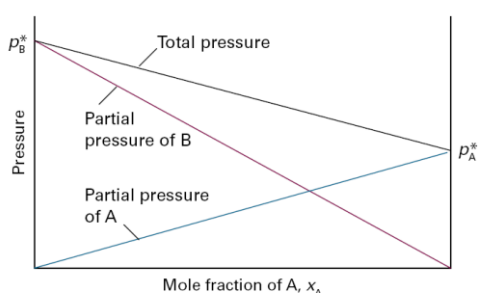


Figure 5A.11 The partial vapour pressures of the two components of an ideal binary mixture are proportional to the mole fractions of the components, in accord with Raoult's law. The total pressure is also linear in the mole fraction of either component.

Dit en altres paraules, que la fracció $\frac{p_i}{p_i^*}$ és aproximadament igual a la fracció molar x_i^l del component "i" en la mescla líquida.

Raoult va anomenar **dissolucions ideals** a les mescles líquides que tenien aquesta propietat.

Si hi ha equilibri entre una dissolució líquida ideal i els seus vapors, els potencials químics de cada component en les dues fases són iguals: $\mu_i^l = \mu_i^g$.

I si el vapor és una mescla de gasos ideals podem escriure, amb la llei de Raoult $p_i = x_i^l p_i^*$,

$$\mu_i^l = \mu_{0,i}^g(T) + RT \ln \frac{p_i}{p_0} = \mu_{0,i}^g(T) + RT \ln \frac{p_i^*}{p_0} + RT \ln x_i^l = \mu_{0,i}^l(T, P) + RT \ln x_i^l$$

on hem inclòs la pressió total en la dependència de l'estat de referència $\mu_{0,i}^l$ perquè la pressió de vapor p_i^* presenta una lleugera dependència de la pressió total.¹¹

¹⁰ A primera vista sembla cridaner que, fixada una temperatura, el gas inert que hi ha sobre un líquid pur permeta la coexistència de líquid i vapor en un rang amplíssim de pressions totals. Per donar resposta a aquest fet, considerem un cilindre amb un pistó que permet regular la pressió exterior. A l'interior del cilindre sols hi ha una substància pura. L'existència simultània de líquid i vapor ocorre únicament si la pressió exterior és igual a la pressió de vapor p_i^* del líquid a aquesta temperatura. En aquest cas $\mu_i^l(p_i^*, T) = \mu_i^g(p_i^*, T) = \mu_{0,i}^g(T) + RT \ln \frac{p_i^*}{p_0}$. Si fixada T minvem la pressió exterior $P < p_i^*$, aleshores desapareix el líquid i sols tenim vapor perquè $\mu_i^l(P, T) > \mu_i^g(P, T)$. Si fem créixer la pressió exterior $P > p_i^*$, aleshores desapareix el vapor i sols tenim fase líquida perquè $\mu_i^l(P, T) < \mu_i^g(P, T)$. Ara bé, en presència d'inert en la fase del vapor, la pressió exterior és igual a la pressió total de la fase gas: $P = p_{\text{inert}} + p_i$, de manera que en la fase líquida el potencial químic és $\mu_i^l(P, T)$ i en la fase gas (on ara hi ha dos components) el potencial químic de la substància "i" és: $\mu_i^g = \mu_{0,i}^g(T) + RT \ln \frac{p_i}{p_0}$, el qual és independent de la pressió parcial del gas inert. Per tant, si fixem la temperatura fixem el potencial de referència $\mu_{0,i}^g(T)$ i si també fixem la pressió total P fixem el potencial químic del líquid $\mu_i^l(P, T)$. Aleshores, en la fase vapor hi haurà una pressió parcial p_i de la de la substància "i" que equilibra la diferència $\mu_i^l(P, T) - \mu_{0,i}^g(T) = RT \ln \frac{p_i}{p_0}$. Si canviem la pressió total a un valor P' , la pressió parcial p_i de la de la substància "i" canviarà a p_i' per a compensar la nova diferència $\mu_i^l(P', T) - \mu_{0,i}^g(T) = RT \ln \frac{p_i'}{p_0}$, però no desapareix tot ni el líquid ni el vapor. En presència d'un inert, fixada una temperatura, l'equilibri líquid-vapor pot ocórrer en un ampli rang de pressió total.

¹¹ A una temperatura donada, la pressió de vapor en equilibri amb líquid pur és lleugerament diferent a la pressió parcial del vapor en una mescla de vapor i aire en equilibri amb el líquid. La discrepància és proporcional al volum

La llei de Raoult va ser estesa per William Henry a dissolucions reals diluïdes. Henry va observar empíricament que en les dissolucions reals diluïdes també la pressió parcial de solut era proporcional a la fracció molar del solut en fase líquida, tot i que la constant de proporcionalitat ja no era la pressió de vapor del solut, sinó una constant empírica K_B amb dimensions de pressió (constant de Henry): $p_i = x_i^l K_B$. A les mesclen en que dissolvent segueix la llei de Raoult i el solut la de Henry s'anomenen **dissolucions ideals diluïdes**. En les dissolucions ideals diluïdes el potencial químic per al solut té, per tant, la mateixa forma que per al dissolvent.¹²

Potencial químic de dissolucions reals. Activitat i factor d'activitat

Hem comentat en una secció anterior que Lewis també va introduir el concepte d'activitat a com una manera de tractar qualsevol substància real. Així, per al cas d'una dissolució real escriurem:

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^0(T, P) + RT \ln a_i$$

En el cas d'una dissolució ideal diluïda podem identificar activitat i fracció molar. En el cas del dissolvent (que segueix la llei de Raoult) $a_d = x_d^l = \frac{p_d}{p_d^l}$. En el del solut (que segueix la llei de Henry) $a_s = x_s^l = \frac{p_s}{K_B}$. Per tant, en dissolucions reals, l'activitat del dissolvent i solut aproximarà la fracció molar, $a_i \rightarrow x_i^l$, a mesura que diluïm la dissolució, cosa que suggereix introduir un coeficient d'activitat γ_i de manera que en qualsevol situació $a_i = \gamma_i x_i^l$, amb la particularitat que per al dissolvent $\gamma_d \rightarrow 1$ si $x_d^l \rightarrow 1$ i per al solut $\gamma_s \rightarrow 1$ si $x_s^l \rightarrow 0$.

Tanmateix, com molalitat i fracció molar estan unívocament relacionades¹³ i la molalitat i la molaritat —que és la manera més comuna d'expressar concentracions en química— són pràcticament iguals excepte en dissolucions molt concentrades, se solen tabular activitats en termes de molalitats. De qualsevol manera, l'activitat i els coeficients d'activitat són magnituds que se determinen experimentalment. Va més enllà del objectius del curs aprofundir en els mètodes de determinació de factors d'activitat.¹⁴

Activitats de dissolucions iòniques

En dissolucions de sals, les interaccions entre els ions és tan forta que l'aproximació de substituir l'activitat per la concentració sols és vàlida en dissolucions extremadament diluïdes. A més, no podem separar els coeficients d'activitat de catió i anió resultant de la dissolució de la sal. En efecte, en la dissolució de sal, $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_{aq}^+ + \text{Cl}_{aq}^-$, si escrivim les activitats $a_i = \gamma_i m_i$ tenim:

$$\mu_{\text{NaCl}} = \mu_{\text{Na}^+} + \mu_{\text{Cl}^-} = \mu_{\text{NaCl}}^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = \mu_{\text{NaCl}}^{\text{ideal}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$$

Com no hi ha manera experimental de separar el producte $\gamma_+ \gamma_-$ en contribucions de cations i anions, la millor cosa que experimentalment podem fer és repartir a parts iguals la responsabilitat

molar del líquid dividit per RT , que certament és una quantitat molt petita. Veure e.g. F. Rajadell i J.L. Movilla, *Termodinàmica química*, Universitat Jaume I Publicacions 2005, pags 217-218.

¹² L'única diferència és que mentre el potencial químic de referència $\mu_{0,i}^l(T, P)$ del dissolvent és el del dissolvent pur, el potencial químic de referència del solut és un estat hipotètic on la pressió del solut és igual a la constant de Henry.

¹³ La fracció molar x_s és la relació mols de solut per mols totals, mentre que la molalitat m_s són mols de solut per kilogram de dissolvent, per tant $m_s = \frac{n_s 10^3}{n_d M_d} \left(\frac{n_s + n_d}{n_s + n_d} \right) = \frac{x_s 10^3}{x_d M_d}$, amb M_d el pes molecular del dissolvent i $x_s + x_d = 1$. Cal fer notar que els en canviar x_s per m_s cal adequar els estats de referència: $\mu_s^0(T, P) + RT \ln x_s = \mu_s^{0,m}(T, P) + RT \ln m_s$.

¹⁴ Per a una visió general del tema veure capítols 20-21 de I.M. Klotz i R.M. Rosenberg, *Termodinàmica Química*, AC Madrid 1977.

del comportament no ideal als dos ions, de manera que s'introdueix el coeficient d'activitat mitjana $\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$, i escrivim: $\mu_+ = \mu_+^{ideal} + RT \ln \gamma_+$, $\mu_- = \mu_-^{ideal} + RT \ln \gamma_-$.¹⁵

A partir de l'evidència que la major diferència entre dissolucions reals i dissolucions iòniques eren les interaccions de llarg abast de Coulomb, en l'any 1923 Peter Debye i Erich Hückel van fer un model on la falta d'idealitat ($\gamma_{\pm}$) derivava exclusivament d'interaccions electrostàtiques entre ions, aplegant a una fórmula¹⁶ que relaciona $\gamma_{\pm}$ amb la força iònica $I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$ de la dissolució, on c_i és la concentració molar i z_i el nombre de càrregues de l'ió "i":

$$\log \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \leftrightarrow \log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I}$$

Cal emfatitzar que la suma s'estén a tots els ions de la dissolució. Vull dir que si hi ha una dissolució de $NaCl$ i KNO_3 , per calcular el coeficient de e.g. γ_{Na^+} o el coeficient $\gamma_{\pm}^{NaCl}$ usarem la força iònica de la dissolució, en el que participen tots els ions, no únicament sodi i clorur.

Exercici: Calculeu $\gamma_{\pm}$ per al cas d'una sal $A_a B_b \leftrightarrow aA^{b+} + bB^{a-}$. Particularitzeu el cas del $ZnCl_2$

Solució: Si la concentració de la sal és m aleshores les concentracions $[A] = a \cdot m$ i $[B] = b \cdot m$

$$\mu_{A_a B_b} = a\mu_A + b\mu_B = a\mu_A^0 + b\mu_B^0 + aRT \ln[a m \gamma_A] + bRT \ln[b m \gamma_B] = \mu_{A_a B_b}^{ideal} + RT \ln[\gamma_A^a \gamma_B^b]$$

Però per definició: $RT \ln[\gamma_A^a \gamma_B^b] = RT \ln[\gamma_{\pm}^{a+b}] \rightarrow \boxed{\gamma_{\pm} = (\gamma_A^a \gamma_B^b)^{\frac{1}{a+b}}}$

Si fem ús de l'extensió¹⁷ de la llei límit de Debye-Hückel, $\log \gamma_a = -\frac{A z_a^2 \sqrt{I}}{1+B \sqrt{I}} = -K z_a^2$, aleshores, $\gamma_A = 10^{-K z_A^2}$, $\gamma_B = 10^{-K z_B^2}$, $\gamma_{\pm} = (\gamma_A^a \gamma_B^b)^{\frac{1}{a+b}} = 10^{-K(a z_A^2 + b z_B^2)/(a+b)}$.

Per al cas del $ZnCl_2$ tenim: $a = 1$, $z_A = 2$, $b = 2$, $z_B = -1$. Per tant, $\gamma_{\pm} = 10^{-K(1 \cdot 2^2 + 2 \cdot 1^2)/3}$, i també $\log[\gamma_{\pm}] = -2K$, amb $K = A \sqrt{I}$ per a la llei límit i $K = \frac{A \sqrt{I}}{1+B \sqrt{I}}$ per a la llei estesa a dissolucions més concentrades.

Apèndix 1: Deducció alternativa del potencial químic en una mescla de gasos ideals

La ΔG de mescla de gasos a T, P constants, $\Delta G = G_{mescla} - G_{gasos purs} = \sum n_i \mu_i - \sum n_i g_i$.

Però també $\Delta G_{TP} = \Delta H_{TP} - T \Delta S_{TP}$.

Ara bé, l'energia interna i entalpia dels gasos ideals sols depenen de la temperatura, per tant $\Delta H_{TP} = 0 \rightarrow \Delta G_{TP} = -T \Delta S_{TP}$. Però l'entropia de mescla isoterma i isòbara de gasos ideals val (vegeu tema 3): $\Delta S = -\sum n_i R \ln x_i$. Per tant,

¹⁵ En sals $A_n B_m \rightarrow nA^+ + mB^-$ cal definir $\gamma_{\pm} = (\gamma_+^n \gamma_-^m)^{\frac{1}{m+n}}$ de manera que per a cada ió $\mu_i = \mu_i^{id} + RT \ln \gamma_{\pm}$.

¹⁶ Els coeficients d'activitat que proporciona la llei de Debye-Hückel s'aparten dels valors reals per a dissolucions moderadament concentrades, per a les que cal usar modificacions més o menys empíriques d'aquesta llei. Per aquest motiu no considerem essencial estendre'ns més en aquest curs. Una derivació molt detallada d'aquest model el podeu trobar en el capítol 23 de M. Criado-Sancho & J. Casas-Vázquez, *Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles*, Addison-Wesley, Madrid 1988.

¹⁷ L'extensió de la llei de Debye-Hückel esdevé la llei límit si fem $B = 0$. El valor de la constant A és el mateix en totes dues lleis ($A = 0.509$ si uses Logs decimals o $A = 1.172$ si uses Logs naturals). En l'estesa, $B = 0.328$.

$$\Delta G_{TP} = \sum n_i (\mu_i - g_i) = \sum n_i RT \ln x_i \rightarrow \mu_i = g_i + RT \ln x_i$$

amb $g_i = g_i^0 + RT \ln P$, i.e., $\mu_i = g_i^0 + RT \ln P + RT \ln x_i = g_i^0 + RT \ln p_i$

per tant, $g_i^0(T) = \mu_i^0(T)$ i:

$$\mu_i(P, T) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{p_i}{P_0}$$

Apèndix 2: Sobre els estats estàndard de referència

La tria de l'estat estàndard de referència no afecta el càlcul de ΔG (de la mateixa forma que al tema 2 no afectava el càlcul de ΔH). Per aquest motiu se poden triar estats de referència convenients, encara que fins i tot no tinguin existència real, com ara el cas paradigmàtic de l'estat de referència del solut d'una dissolució, que és un estat hipotètic del solut pur a la temperatura T , on la seua pressió és igual a la constant de Henry. A aquest estat li s'assigna un potencial químic de referència μ^0 , encara que òbviament aquest estat no existeix. Tanmateix, simplifica el càlcul de variacions de ΔG entre un estat inicial i final amb les mateixes referències, que se cancel·len.

L'elecció apropiada per a una substància gasosa, siga pura o estiga en una mescla, és l'estat hipotètic de la substància pura en fase gasosa a la temperatura de treball T i pressió estàndard $P^0 = 1 \text{ at.}$ i exhibint comportament ideal. Per a fases condensades l'elecció de l'estat estàndard per a una substància líquida o sòlida, siga pura o estiga en una mescla, és la substància pura en fase líquida o sòlida a la temperatura de treball T i pressió estàndard $P^0 = 1 \text{ at.}$ En els dos casos l'estat estàndard és el component pur a la pressió estàndard, suposant comportament ideal $\mu_i^0(T) = \mu_i^{\text{ideal}}(T, P^0)$. Aquesta condició d'idealitat està implícita en fases condensades, atès que el component pur és l'estat ideal en fases condensades. En mescla de gasos reals tenim que mentre en gasos reals $\mu_i^{\text{real}} = \mu_i^{0,\text{real}} + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$, en gasos ideals: $\mu_i^{\text{ideal}} = \mu_i^{0,\text{ideal}} + RT \ln \frac{p_i}{p_i^0}$. Ara bé, sempre podem triar l'estat de referència en el límit de pressió total quasi zero, on el gas real se comporta ideal, de manera que $f_i^0 = p_i^0$ i $\mu_i^{0,\text{real}} = \mu_i^{0,\text{ideal}}$. En tal cas:

$$\mu_i^{\text{real}} - \mu_i^{\text{ideal}} = RT \ln \frac{f_i}{p_i} = RT \ln \gamma,$$

on γ és el coeficient d'activitat. Si, en lloc de triar l'estat de referència en el límit de pressió total quasi zero, triem –com és habitual– els estats estàndard ($p_i^0 = 1$ per al gas ideal i $f_i^0 = 1$ per al gas real), com la diferència $\mu_i^{\text{real}} - \mu_i^{\text{ideal}}$ no pot canviar per la tria d'uns orígens o altres, i.e. per la tria dels estats de referència, cal que:

$$\begin{aligned} RT \ln \gamma &= \mu_i^{\text{real}} - \mu_i^{\text{ideal}} = (\mu_i^{0,\text{real}} + RT \ln \frac{f_i}{1}) - (\mu_i^{0,\text{ideal}} + RT \ln \frac{p_i}{1}) = \\ &= \mu_i^{0,\text{real}} - \mu_i^{0,\text{ideal}} + RT \ln \frac{f_i}{p_i} = \mu_i^{0,\text{real}} - \mu_i^{0,\text{ideal}} + RT \ln \gamma \end{aligned}$$

D'on se deriva que $\mu_i^{0,\text{real}} = \mu_i^{0,\text{ideal}}$, és a dir que el potencial químic del gas real en l'estat de referència de fugacitat 1 at. és el mateix que el del gas ideal a la mateixa temperatura i estat de referència de pressió 1 at.

Apèndix 3: Sobre la regla de Lewis-Randall

El potencial químic d'un gas real en una mescla és: $\mu_i = \mu_i^0(T) + RT \ln f_i$. Ara només queda, fixada una temperatura T , calcular la fugacitat f_i a una pressió P donada.

Atès que: $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n_i} = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \bar{v}_i$, i també, des de la seua definició, $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial P}\right)_{T,n}$, podríem tractar d'integrar $d \ln f_i = \frac{\bar{v}_i}{RT} dP$ entre una pressió zero fins una pressió P , a temperatura i nombre de mols constant. A l'hora de fer la integral ens trobem però amb la singularitat del logaritme si la pressió és zero.

Si el gas fos ideal $p_i = x_i P$, aleshores $\left(\frac{\partial \ln p_i}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{1}{P}$, per tant, $\left(\frac{\partial \ln \frac{f_i}{p_i}}{\partial P}\right)_{T,n} = \frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P}$, de manera que com el límit $P \rightarrow 0$ de f_i/p_i és la unitat (i el seu logaritme zero), ja podem integrar:

$$\int_0^P d \ln \frac{f_i}{p_i} = \ln \frac{f_i}{p_i} - 0 = \int_0^P \left(\frac{\bar{v}_i}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

Cal conèixer però $\bar{v}_i(P)$, que no és immediat.

Si en lloc d'avaluar el gas real en una mescla, estigues el gas real sol a la pressió P de la mescla tindríem:

$$\int_0^P d \ln \frac{f_i^0}{P} = \ln \frac{f_i^0}{P} = \int_0^P \left(\frac{v_i^0}{RT} - \frac{1}{P} \right) dP$$

on f_i^0, v_i^0 són la fugacitat del gas pur i el seu volum molar a la pressió P de la mescla. Si restem les dues expressions trobem:

$$\int_0^P d \ln \frac{f_i}{p_i} \frac{P}{f_i^0} = \int_0^P \frac{\bar{v}_i - v_i^0}{RT} dP$$

Sota l'aproximació que les interaccions entre les molècules del gas i les de les molècules del gas amb les dels altres gasos siguem semblants, de manera que volum molar parcial i volum molar siguem apreciablement iguals, la segona integral se fa zero. Aleshores, amb $p_i = x_i P$ i aquesta aproximació (de Lewis-Randall) trobem:

$$\int_0^P d \ln \frac{f_i}{x_i f_i^0} = \ln \frac{f_i}{x_i f_i^0} - 0 = \int_0^P \frac{\bar{v}_i - v_i^0}{RT} dP \approx 0 \rightarrow \boxed{f_i = x_i f_i^0}$$

Que és l'anomenada regla de Lewis i Randall. Si la pressió és molt elevada, comença a haver discrepància entre volum molar parcial i volum molar i cal procedir a integrar volums molars parcials.