

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**AFINIDADES TERMODINAMICAS
Y
COORDENADAS CONJUGADAS**

T E S I S

que para obtener el título de

Q U I M I C O

p r e s e n t a

FELIPE PASTRANA RAMIREZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

Jurado asignado

- PresidenteMa. Amelia Cruz Escarcega .. _____
- VocalErnesto Zeller Epsen _____
- SecretarioAuster Valderrama Cano _____
- 1er.Suplente ..Natalia de la Torre Aceves . _____
- 2do.Suplente ..Andoni Garritz Ruiz _____

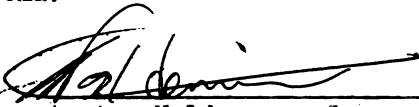
Sitio donde se desarrollo el trabajo:

Departamento de Fisicoquímica.
División de Estudios de Posgrado.
Facultad de Química.
Universidad Nacional Autónoma de México.

Sustentante:


Felipe Pastrana Ramirez.

Asesor del tema:


Auster Valderrama Cano.

a la memoria de John Lennon.

A mi madre.

"... El conocimiento del hombre depende principalmente de su actividad en la producción material; en el curso de ésta, el hombre va comprendiendo gradualmente los fenómenos, las propiedades y las leyes de la naturaleza, así como las relaciones entre él mismo y la naturaleza, y, también a través de su actividad en la producción, va conociendo paulativamente y en diverso grado determinadas relaciones existentes entre los hombres. No es posible adquirir ninguno de estos conocimientos fuera de la actividad en la producción."

MAO TSETUNG.

INDICE.

I. Introducción.

II. Postulados Básicos.

III. Coordenada de Reacción y Afinidad Química.

IV. Coordenadas Conjugadas y Afinidades Termodinámicas.

V. Equilibrio Químico.

VI. Equilibrio de Fases.

VII. Interfase.

VIII. Conclusiones.

IX. Bibliografía.

INTRODUCCION.

Para el surgimiento de una teoría en la ciencia se necesita de una etapa inductiva en donde la experimentación juega el papel más importante. Después se estructura para formar un aparato deductivo que producirá una gama de resultados. En este momento se nos permite ser predictivos.

Las formulaciones que se han propuesto en la termodinámica son: la de Tisza-Callen^{1,2,3} y la de Prigogine⁶. En esta tesis tratamos de ver como se complementan. Para esto introducimos al lector primero en cada una de las formulaciones, lo que justifica los capítulos de Postulados Básicos y coordenada de reacción.

Enseguida hacemos ver como la formulación Tisza-Callen se amplía para el caso de reacciones químicas y también como se puede generalizar el concepto de afinidad química a afinidad termodinámica y el de coordenada de reacción a coordenada conjugada.

Terminada la parte postulacional ejemplificamos su uso en diferentes casos, tratando de hacer ver que las aplicaciones de la termodinámica son una sola. Los diferentes ejemplos son: el análisis de situaciones reactivas el que englobamos bajo el título de Equilibrio químico; el tratamiento de equilibrio de fases. Este último tema se es-

2

tudia con un poco más de detalle considerando los siguientes tópicos: equilibrios monocomponentes, bicomponentes, dos fases tres componentes, tres fases dos componentes, dos fases n componentes y n fases n componentes. Además para el equilibrio dos fases dos componentes analizamos dos ejemplos aplicativos a saber: azeotropía y miscibilidad parcial. Para finalizar exponemos el tratamiento a seguir para la interfase.

POSTULADOS BASICOS.

Por la incapacidad del hombre de captar de una manera global la naturaleza, se divide el estudio de esta en diferentes campos. La termodinámica es una de estas ramas, la cual, historicamente, se asocia a los fenómenos que involucran transferencia de energía por medio de calor. En la actualidad el concepto es más amplio y se habla del estudio de las "consecuencias macroscópicas que producen las coordenadas atómicas, las cuales, por virtud del promedio estadístico, no aparecen en la descripción macroscópica de un sistema."

Para comenzar a trabajar con la termodinámica nos conviene, por simplicidad, delimitar los sistemas que estudiaremos. Esto no significa que estemos evadiendo el análisis de sistemas complejos, ni tampoco pérdida de generalidad. Así pues los que originalmente tratamos pueden ser ampliados y generalizados a situaciones más reales.

El sistema más simplista posible tiene las siguientes propiedades: es homogéneo macroscopicamente hablando, isotrópico, no cargado, químicamente inerte; y en el no actúan los campos eléctrico, magnético, gravitacional, etc.

Cuando describimos una situación particular de un sistema nos avocamos a encontrar los parámetros que la de finen. Por lo pronto podemos mencionar al volumen y al número de moles como dos propiedades que nos serán útiles. El uso diario en el laboratorio de tales parámetros no es sino una consecuencia de que se pueden medir.

La medición involucra el que sea posible controlar y delimitar el parámetro. La forma de hacerlo es por medio de la especificación de la frontera del sistema.

Una frontera o restricción portanto nos permite el variar alguna cantidad del sistema, lo que da como resultado una redistribución de esta. Las restricciones pueden limitar la variación de uno o más parámetros a la vez.

Una pared adiabática restringe la redistribución de la energía por medios térmicos. Es por tanto posible controlar la cantidad de energía de un sistema. Además es factible su medición. Si se tiene un sistema con paredes adiabáticas y realizamos un trabajo sobre él, la diferencia de energías será igual a tal trabajo. Este sistema lo podemos hacer equivalente a otro que no tenga tales restricciones pero que haya variado del mismo estado inicial al mismo estado final. Es claro que para tal sistema podemos plantear

$$dq = dU + dV \quad (1)$$

Es decir un cambio en la energía se debe a un término mecánico y a otro térmico.

Sin embargo el proceso para medir la energía no es el que se propuso anteriormente. Nuestro objetivo a continuación es demostrar que existe un método experimental que, a partir de parámetros relativamente fácil de medir, nos permite calcular la energía. Planteamos que la energía tiene la forma $U = U(T, V)$ entonces su diferencial total es

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV, \quad (2)$$

sustituyendo 2 en 1

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV,$$

$$dq = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (3),$$

de donde obtenemos

$$\left(\frac{dq}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{dV}{dT} \right)_V,$$

$$\left(\frac{dq}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (4)$$

La derivada $\left(\frac{dq}{dT} \right)_V$ se conoce como el calor específico a volumen constante, C_V , que no es sino la cantidad de calor necesaria para incrementar un grado la temperatura de

un sistema a volumen constante.

Si utilizamos de nuevo la ecuación 3

$$\left(\frac{dq}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{dT}{dT}\right)_p + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \left(\frac{dv}{dT}\right)_p$$

y definiendo a $\left(\frac{dq}{dT}\right)_p$ como el calor específico a presión constante, C_p , que es la cantidad de calor necesaria para incrementar un grado la temperatura de un sistema a presión constante; y

$$\beta = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

como el coeficiente de expansión térmica, que es la fracción que se incrementa el volumen por unidad incrementada de temperatura de un sistema a presión constante; entonces

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$C_p = C_v + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] v \beta$$

rearraglando da

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{C_p - C_v}{\beta v} - p, \quad (5)$$

sustituyendo 4 y 5 en 2 obtenemos

$$du = C_v dT + \left[\frac{C_p - C_v}{\beta v} - p\right] dv$$

expresión de la energía con parámetros medibles en el laboratorio.

En este momento nos hayamos en posibilidad de plantear el primer postulado de Tisza-Callen.

Postulado I. Existen determinados estados (llamados estados de equilibrio) de los sistemas simples que, macroscópicamente, se encuentran completamente caracterizados por la energía interna U , el volumen V , y los números de moles n_1, n_2, \dots, n_r de sus componentes químicos.

A los parámetros considerados se les considera extensivos y se debe a su propiedad de ser aditivos. Más aun todos ellos cumplen un principio de conservación. Tomando un sistema aislado formado de dos subsistemas 1 y 2 con propiedades $X = V, U, n_i$ ($i=1 \dots r$) es posible escribir

$$X_1 + X_2 = X$$

o bien

$$dX_1 = -dX_2$$

para sistemas químicamente inertes. Este principio nos permite describir el cambio de un subsistema en energía, volumen, o número de moles. Sin embargo si lo que se conoce son cambios de temperatura o de presión, variables que no cumplen un principio de conservación, no se puede asegurar nada sobre los cambios en el otro subsistema. A estos dos últimos parámetros se les denomina intensivos.

Hasta ahora hemos establecido los parámetros que definen un estado de un sistema, pero el problema que se nos presenta en general es el que podamos describir el valor final del conjunto de parámetros extensivos que resultan

de algun proceso interno en un sistema compuesto (sistema formado por varios sistemas simples).

Para el caso de un sistema compuesto aislado formado por dos sistemas simples inicialmente aislados con U_1 , V_1 , U_2 , V_2 conocidos, la experiencia nos demuestra que el estado final del sistema al eliminar las restricciones intermas a la energía y al volumen es tal que

$$T_1 = T_2 \quad \text{y} \quad P_1 = P_2 .$$

Por lo tanto se nos hace lógico proponer una función que nos reproduzca tales condiciones. La imposición para la función es que solo produzca un solo resultado siendo coincidente con los valores en el equilibrio.

Como primera proposición se nos ocurre

$$dS = TdU + PdV \quad (6)$$

la cual es válida tanto para el sistema uno como para el sistema dos. Así

$$dS = dS_1 + dS_2 ,$$

$$dS = T_1 dU_1 + T_2 dU_2 + P_1 dV_1 + P_2 dV_2 = 0 \quad (7)$$

condición para que S se maximice. Como U y V satisfacen un principio de conservación

$$U_1 + U_2 = U \quad \text{y}$$

$$V_1 + V_2 = V ,$$

diferenciando obtenemos

$$dU_1 + dU_2 = 0 , \quad dU_1 = -dU_2 \quad (8)$$

y

$$u\dot{v}_1 + d\dot{v}_2 = 0, \quad d\dot{v}_1 = -d\dot{v}_2$$

describiendo 7 usando 8 y 9 resulta

$$dS = (T_1 - T_2) dU_1 + (P_1 - P_2) dV_1 = 0$$

ecuación que nos reproduce

$$T_1 = T_2 \quad \text{y} \quad P_1 = P_2.$$

Para comprobar la validez de nuestra proposición debemos establecer si dS es una diferencial exacta. Para esto utilizamos el criterio de Euler que establece que las derivadas cruzadas deben ser iguales. Recordando la ecuación 2

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv$$

La sustituimos en 6 y encontramos

$$dS = T \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \right] + p dv,$$

entonces

$$dS = T \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p \right] dv.$$

Aplicando la regla de Euler

$$T \left(\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} \right) = T \left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} \right) + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

simplificando

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = - \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

Esta relación se comprueba con el experimento para aceptar o rechazar la proposición 6. Sin embargo falta co

la sustancia más simple que es un gas ideal. pues como sabemos para este tipo de gas $U = U(T)$ y $P = P(V, T)$ lo que invalida nuestro resultado.

Nuestra segunda proposición parte de 1

$$dq = dU + PdV$$

la cual sabemos es inexacta. Matematicamente existe la posibilidad de convertirla en exacta por medio de un factor integrante. De esta manera

$$dS = \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV, \quad (10)$$

que como comprobaremos reproduce las condiciones del equilibrio.

Así para el sistema compuesto tenemos que

$$dS = \frac{1}{T_1} dU_1 + \frac{1}{T_2} dU_2 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 = 0.$$

Utilizando las relaciones de conservación 8 y 9 obtenemos para la condición del máximo

$$dS = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 + \left(\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right) dV_2 = 0$$

o sea

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2}, \quad T_1 = T_2,$$

y

$$\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$$

que con la igualdad de temperaturas reproduce

$$P_1 = P_2.$$

Repetiendo el mismo camino utilizado para la primera proposición. Sustituimos 2 en 10 y rearrreglamos

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + P \right] dV$$

Aplicando la regla de Euler

$$\frac{1}{T} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial V \partial T} \right) = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial V} \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right] - \frac{1}{T^2} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + P \right],$$

simplificando

$$\left(\frac{\partial^2 u}{\partial V \partial T} \right) = \left(\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial V} \right) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + P \right],$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + P \right],$$

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + P.$$

usando 5

$$\left(\frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{C_P - C_V}{\beta V} - P,$$

$$\frac{C_P - C_V}{\beta V} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Esta última relación ha sido comprobada por la experiencia para muchas sustancias lo que nos permite asegurar que la diferencial es la correcta.

Una implicación directa de nuestra proposición se obtiene de comparar 10 con la siguiente expresión

$$ds = \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_V du + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_u dV \quad (11)$$

Las derivadas parciales son tales que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_v = \frac{1}{T} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_u = \frac{P}{T}$$

Las dos proposiciones siguientes resumen las propiedades que hemos utilizado para la entropía.

Postulado II. Existe una función (llamada entropía S) de los parámetros extensivos, definida para todos los estados de equilibrio con la siguiente propiedad. Los valores que toman los parámetros extensivos en la ausencia de restricciones internas son tales que maximizan a la entropía sobre el conjunto de estados de equilibrio posible.

A la entropía como función de los parámetros extensivos se le conoce como ecuación fundamental y de ella es posible obtener toda la información termodinámica posible del sistema.

Postulado III. La entropía de un sistema compuesto es aditiva sobre los subsistemas constituyentes. La función entropía es continua, diferenciable y es una función monótona creciente de la energía.

De esta proposición se derivan varias consecuencias matemáticas. Primero

$$S = \sum_i S^i$$

donde

$$S^i = S(u^i, v^i, n_1^i, \dots, n_r^i)$$

Además, la entropía de un subsistema simple es una función homogénea de primer orden de los parámetros extensivos.

Esto implica

$$S(\lambda u, \lambda V, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = \lambda S(u, V, n_1, \dots, n_r)$$

siendo λ un factor multiplicativo. El que la función S sea monótona creciente nos da

$$\left(\frac{\partial S}{\partial u}\right)_{V, n_1, \dots, n_r} = \frac{1}{T} > 0$$

Por último diremos que el postulado implica que la energía es una función continua, diferenciable y univaluada de S, V, n_1, \dots, n_r

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_r)$$

El siguiente postulado es el último que nos queda por conocer.

Postulado IV. La entropía de cualquier sistema se hace cero en el estado para el cual

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_1, \dots, n_r} = 0$$

La posibilidad de intercambiar a la energía con la entropía en la ecuación fundamental nos permite dos representaciones. Así, es posible escribir

$$dU = TdS - PdV \quad .$$

Es importante recalcar que los parámetros intensivos son funciones de los parámetros extensivos. Tales funciones se conocen como ecuaciones de estado. Por tanto

son ecuaciones de estado en la representación de la energía

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s}\right) = T = T(s, v, n_1, \dots, n_r) ,$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right) = -p = -p(s, v, n_1, \dots, n_r)$$

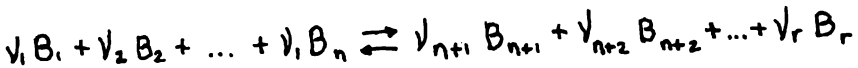
Una implicación del postulado III sobre estas ecuaciones es el hecho de que son homogéneas de orden cero. Por tanto

$$T(\lambda s, \lambda v, \lambda n_1, \dots, \lambda n_r) = T(s, v, n_1, \dots, n_r) .$$

COORDENADA DE REACCION Y AFINIDAD QUIMICA.

En la sección precedente establecimos que para sistemas químicamente inertes el estado de equilibrio quedaba totalmente descrito por los parámetros U, V, n_1, \dots, n_r . Sin embargo es posible eliminar la restricción de químicamente inertes y analizar sistemas donde es posible que sucedan reacciones químicas.

Si consideramos la reacción



donde ν_i es el coeficiente estequiométrico i y B_i la especie química i . Podemos reescribirla como

$$\sum_i \nu_i B_i = 0 \quad ,$$

tomando la convención de que los coeficientes ν_i de los productos son positivos y los coeficientes ν_i de los reactivos son negativos.

Dentro de un sistema aislado en el cual se verifica una reacción química el número de moles n_i de cada especie variará debido al cambio químico solamente, pues la difusión no está permitida. En este caso el número de moles que reaccionan o que se producen por cada especie con respecto a su propio coeficiente estequiométrico, es decir la razón

$$\frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi \quad , \quad (12)$$

es una constante. A ξ se le conoce como coordenada de reacción.

Rearreglemos 12 e integremos con respecto al tiempo

$$dn_i = v_i d\xi \quad ,$$

$$\int_0^t dn_i = \int_0^t v_i d\xi \quad ,$$

$$n_i(t) - n_i(0) = v_i [\xi(t) - \xi(0)] \quad ,$$

fijando $\xi(0)$ como cero por comodidad, obtenemos

$$n_i(t) = n_i(0) + v_i(\xi)$$

que como vemos nos da la cantidad n_i para cada tiempo t .

En otras palabras la coordenada ξ específica al sistema al describir su composición.

Analicémos ahora el caso en el cual la composición no solo esta determinada por la coordenada de reacción sino además por el cambio debido a transferencia. Así tenemos

$$dn_i = dn_{iD} + dn_{iq} \quad ,$$

donde dn_{iD} es el cambio debido a la difusión, diferencial que cumple el principio de conservación ($dn_{iD} = -dn_{iD}$); y dn_{iq} es el cambio por reacción química.

La ecuación fundamental

$$S = S(U, V, n_1, \dots, n_r)$$

tiene como diferencial total

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial u} \right)_{v, n_i} du + \left(\frac{\partial S}{\partial v} \right)_{u, n_i} dv + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{u, v, n_j \neq n_i} dn_i$$

que no es otra cosa que

$$dS = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right) (dn_{i0} + dn_{iq}),$$

$$dS = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} + \sum_{i=1}^K \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) dn_{i0} + \sum_{i=1}^K \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) dn_{iq},$$

$$dS = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} + \sum_{i=1}^K \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) dn_{i0} + \sum_{i=1}^K \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) v_i d\xi,$$

$$dS = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} + \sum_{i=1}^K \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) dn_{i0} + \sum_{i=1}^K (-v_i \mu_i) \frac{d\xi}{T},$$

definiendo

$$A = \sum_i (-v_i \mu_i)$$

finalizamos con

$$dS = \frac{du}{T} + \frac{Pdv}{T} + \sum_{i=1}^K \left(-\frac{\mu_i}{T} \right) dn_{i0} + \frac{A}{T} d\xi$$

Estamos encontrando una nueva forma para la ecuación fundamental que no es sino

$$S = S(u, v, n_{i0}, \xi).$$

De ahora en adelante a n_{i0} la identificaremos solo por n_i quedando implícita la letra que especifica el cambio por transferencia.

Encontremos las condiciones del equilibrio. Si

$$S = S_I + S_{II}$$

Tenemos

$$dS = \frac{dU_I}{T_I} + \frac{dU_{II}}{T_{II}} + \frac{P_I dV_I}{T_I} + \frac{P_{II} dV_{II}}{T_{II}} + \sum_{i=1}^k \left(-\frac{\mu_i}{T} \right)_I d n_{iI} + \sum_{i=1}^k \left(-\frac{\mu_i}{T} \right)_{II} d n_{iII} + \frac{A_I}{T_I} d\xi_I + \frac{A_{II}}{T_{II}} d\xi_{II} = 0$$

Aplicando el principio de conservación

$$\begin{aligned} U_I + U_{II} &= U, & dU_I &= -dU_{II}, \\ V_I + V_{II} &= V, & dV_I &= -dV_{II}, \\ n_{iI} + n_{iII} &= n_i, & dn_{iI} &= -dn_{iII} \end{aligned}$$

Entonces para la condición de equilibrio

$$dS = \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}} \right) dU_I + \left(\frac{P_I}{T_I} - \frac{P_{II}}{T_{II}} \right) dV_I + \sum_{i=1}^k - \left[\left(\frac{\mu_i}{T} \right)_I - \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_{II} \right] d n_{iI} + \frac{A_I}{T_I} d\xi_I + \frac{A_{II}}{T_{II}} d\xi_{II} = 0.$$

Que por la independencia de los términos encontramos

$$\begin{aligned} T_I &= T_{II}, & P_I &= P_{II}, \\ \mu_I &= \mu_{II} & \text{y} & \quad A_I = A_{II} = 0. \end{aligned}$$

Consideremos ahora el caso en que tenemos más de una reacción independiente. Para un sistema así se sigue aplicando

$$\sum_j v_{ij} B_j = 0$$

haciendo cero los v_{ij} de las especies que no participen en la reacción j . La ecuación fundamental estará en función, entonces, de todas las coordenadas de reacción exis

tentes. Así

$$S = S(u, v, n_i, \xi_j)$$

con

$$dS = \frac{du}{T} + \frac{pdv}{T} + \sum_i \left(-\frac{\mu_i}{T}\right) dn_i + \sum_j \frac{A_j}{T} d\xi_j.$$

La condición de equilibrio será entonces

$$dS = \frac{du_I}{T_I} + \frac{du_{II}}{T_{II}} + \frac{p_I dv_I}{T_I} + \frac{p_{II} dv_{II}}{T_{II}} + \sum_i^k \left(\frac{-\mu_i}{T}\right)_I dn_{i_I} + \sum_i^k \left(-\frac{\mu_i}{T}\right)_{II} dn_{i_{II}} + \sum_j^r \left(\frac{A_j}{T}\right)_I d\xi_{j_I} + \sum_j^r \left(\frac{A_j}{T}\right)_{II} d\xi_{j_{II}} = 0,$$

que aplicando el principio de conservación para U, V, n_i

queda como

$$dS = \left(\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}}\right) du_I + \left(\frac{p_I}{T_I} - \frac{p_{II}}{T_{II}}\right) dv_I + \sum_i^k \left[\left(\frac{\mu_i}{T}\right)_I - \left(\frac{\mu_i}{T}\right)_{II}\right] dn_{i_I} + \sum_j^r \left[\left(\frac{A_j}{T}\right)_I d\xi_{j_I} + \left(\frac{A_j}{T}\right)_{II} d\xi_{j_{II}}\right] = 0$$

Esta ecuación nos reproduce

$$T_I = T_{II} \quad , \quad p_I = p_{II} \quad ,$$

$$\mu_I = \mu_{II}, \quad A_{j_I} = 0, \quad A_{j_{II}} = 0.$$

Para varias reacciones con $j=1, \dots, r$ y componentes

$i=1, \dots, k$ expresamos a la coordenada de reacción y a la

afinidad química como

$$\frac{dn_{i_I}}{v_{i_I}} = d\xi_j \quad \gamma \quad A_j = - \sum_i^k v_{i_I} \mu_i$$

COORDENADAS CONJUGADAS Y AFINIDADES TERMODINAMICAS.

Consideremos un sistema aislado constituido por dos subsistemas en los cuales existen catalizadores para todas las reacciones posibles pero protegidos de tal manera que no mantienen contacto con las especies químicas del sistema. Cuando eliminamos las restricciones el sistema tiende al equilibrio, por lo cual tenemos

$$dS = \frac{du_I}{T_I} + \frac{du_{II}}{T_{II}} + \frac{P_I dv_I}{T_I} + \frac{P_{II} dv_{II}}{T_{II}} - \sum_i \left(\frac{\mu_i}{T}\right)_I dn_{i_I} - \sum_i \left(\frac{\mu_i}{T}\right)_{II} dn_{i_{II}} + \sum_j \left(\frac{A_j}{T}\right)_I d\xi_{j_I} + \sum_j \left(\frac{A_j}{T}\right)_{II} d\xi_{j_{II}} \geq 0,$$

que con las condiciones de conservación adquiere la forma

$$dS = \left[\frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}}\right] du_I + \left[\frac{P_I}{T_I} - \frac{P_{II}}{T_{II}}\right] dv_I - \sum_i \left[\left(\frac{\mu_i}{T}\right)_I - \left(\frac{\mu_i}{T}\right)_{II}\right] dn_{i_I} + \sum_j \left[\left(\frac{A_j}{T}\right)_I d\xi_{j_I} + \left(\frac{A_j}{T}\right)_{II} d\xi_{j_{II}}\right] \geq 0. \quad (13)$$

Sin embargo podemos hacer una analogía entre reacción y eliminación de restricciones.

Pensando en que $V_I, V_{II}, u_I, u_{II}, n_{i_I}$ y $n_{i_{II}}$ son coordenadas internas que cambian por reacciones del tipo

$$u_I \rightarrow u_{II}, \quad V_I \rightarrow V_{II}, \quad n_{i_I} \rightarrow n_{i_{II}},$$

asumiendo además que tal sentido es el positivo. Podemos reformular la ecuación 13) como

$$dS = \sum_k A_k d\xi_k \geq 0,$$

que tiene la forma

$$dS = A_u d\xi_u + A_v d\xi_v + \sum_i A_{n_i} d\xi_{n_i} + \sum_i A_i d\xi_i,$$

donde $A_R = 0$ en el equilibrio. Fuera del equilibrio

$$A_R d\xi_R > 0,$$

con lo que

$$d\xi_R > 0, \quad A_R > 0,$$

$$d\xi_R < 0, \quad A_R < 0.$$

De esta manera A_R queda definida como

$$A_R = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_R} \right).$$

Podemos mostrar como funciona esta formulación. Por ejemplo

$$A_u = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_u} \right) = \left(\frac{\partial (S_I + S_{II})}{\partial \xi_u} \right) = \left(\frac{\partial S_I}{\partial \xi_u} \right) + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial \xi_u} \right),$$

que por definición de coordenada de reacción

$$A_u = \left(\frac{\partial S_I}{\partial u_I} \right) \frac{du_I}{d\xi_u} + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial u_{II}} \right) \frac{du_{II}}{d\xi_u},$$

$$A_u = \left(\frac{\partial S_I}{\partial u_I} \right) (1) + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial u_{II}} \right) (-1) = \frac{1}{T_I} - \frac{1}{T_{II}}$$

Para la afinidad asociada al volumen

$$A_v = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_v} \right) = \left(\frac{\partial (S_I + S_{II})}{\partial \xi_v} \right) = \left(\frac{\partial S_I}{\partial \xi_v} \right) + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial \xi_v} \right),$$

$$A_v = \left(\frac{\partial S_I}{\partial v_I} \right) \frac{dv_I}{d\xi_v} + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial v_{II}} \right) \frac{dv_{II}}{d\xi_v},$$

$$A_v = \left(\frac{\partial S_I}{\partial v_I} \right) (1) + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial v_{II}} \right) (-1) = \frac{P_I}{T_I} - \frac{P_{II}}{T_{II}}$$

Para las dos restantes afinidades

$$A_{n_i} = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_{n_i}} \right) = \left[\frac{\partial (S_I + S_{II})}{\partial \xi_{n_i}} \right] = \left(\frac{\partial S_I}{\partial \xi_{n_i}} \right) + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial \xi_{n_i}} \right),$$

$$A_{n_i} = \left(\frac{\partial S_I}{\partial n_{iI}} \right) \frac{dn_{iI}}{d\xi_{n_i}} + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial n_{iII}} \right) \frac{dn_{iII}}{d\xi_{n_i}},$$

$$A_{n_i} = \left(\frac{\partial S_I}{\partial n_{iI}} \right) (1) + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial n_{iII}} \right) (-1) = - \left[\left(\frac{\mu_i}{T} \right)_I - \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_{II} \right],$$

$$A_j = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_j} \right) = \left[\frac{\partial (S_I + S_{II})}{\partial \xi_j} \right] = \left(\frac{\partial S_I}{\partial \xi_j} \right) + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial \xi_j} \right),$$

$$A_j = \left(\frac{\partial S_I}{\partial \xi_{jI}} \right) \frac{d\xi_{jI}}{d\xi_j} + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial \xi_{jII}} \right) \frac{d\xi_{jII}}{d\xi_j},$$

$$A_j = \left(\frac{\partial S_I}{\partial \xi_{jI}} \right) (1) + \left(\frac{\partial S_{II}}{\partial \xi_{jII}} \right) (1) = \left(\frac{A_j}{T} \right)_I + \left(\frac{A_j}{T} \right)_{II}.$$

Durante todo el análisis anterior hemos confinado nuestra atención a sistemas aislados. Sin embargo estamos acostumbrados a sistemas que interactúan con el exterior. Para estos sistemas lo que nos interesa es la forma de dS . Es claro que para este caso

$$dS_e + dS_i = dS \quad (14)$$

donde dS_e refiere a la entropía externa y dS_i a la interna.

Cuando $S = S(T, P, \xi_i)$ su diferencial es

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, \xi_i} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, \xi_i} dP + \sum_i \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_i} \right)_{T, P, \xi_{j \neq i}} d\xi_i, \quad (15)$$

lo cual implica un cambio de variables U, V por T y P .

Podemos desarrollar una ecuación análoga para la entalpía

$H = H(T, P, \xi_i)$ así

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi_i} dP + \sum_{TP, \xi_i \neq i} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right) d\xi_i \quad (16)$$

Calculemos ahora el cambio de entropía externa. De esta manera

$$dS_e = \frac{dq}{T} = \frac{du + PdV}{T} = \frac{d(u + PV) + PdV - d(PV)}{T}$$

por lo que

$$dS_e = \frac{dH - VdP}{T} \quad (17)$$

El cambio de entropía debido a procesos internos nunca puede ser negativo. Por lo tanto

$$dS_i = (dS - dS_e) \geq 0$$

o

$$TdS_i = T(dS - dS_e) \geq 0 \quad (18)$$

Sustituyendo 17 en 18

$$TdS_i = TdS - dH + VdP \geq 0 \quad (19)$$

utilizando 15 y 16 en 19

$$\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P, \xi_i} T - \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi_i} \right] dT + \left[\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T, \xi_i} T - \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi_i} + V \right] dP + \sum_i \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial \xi_i} \right)_{TP} - \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right)_{TP} \right] d\xi_i \geq 0 \quad (20)$$

Como T y P dependen del sistema externo sus cambios pueden ser tanto negativos como positivos y de magnitud variable. Esto nos hace pedir que los coeficientes de las

diferenciales sean cero, ya que las derivadas que se encuentran en tales diferenciales no pueden depender de tales variaciones subjetivas. Así obtenemos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{P\xi_i} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P\xi_i} \frac{1}{T} = \frac{C_{P\xi_i}}{T} ,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{T\xi_i} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{T\xi_i} - \frac{V}{T}$$

Relaciones que nos reproducen ecuaciones que se obtienen de tratamientos clásicos. Por último podemos simplificar 20 lo que nos conduce a

$$T dS_i = \sum_i \left[- \left(\frac{\partial(H-TS)}{\partial \xi_i} \right)_{TP\xi_j} d\xi_i \right] \gg 0$$

Por definición de $G=H - TS$

$$T dS_i = \sum \left[- \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right)_{TP\xi_j} d\xi_i \right] \gg 0 ,$$

resolviendo para dS_i se obtiene

$$dS_i = \frac{1}{T} \sum \left[- \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right)_{TP\xi_j} d\xi_i \right] \gg 0 ,$$

$$dS_i = \sum \left[- \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right)_{TP\xi_j} d\xi_i \right] \gg 0$$

Reconociendo a

$$dS_i = \sum \frac{A_i}{T} d\xi_i ,$$

entonces

$$A_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right)_{TP\xi_j}$$

25

Este resultado es de suma importancia pues nos facilita el cálculo de las A_i^s .

EQUILIBRIO QUÍMICO.

En párrafos precedentes encontramos que la afinidad podía expresarse en función de la energía libre como

$$A_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right)_{T, P, \xi_{j \neq i}}$$

Sin embargo también es posible expresarla como una relación entre potenciales químicos. Si partimos de las relaciones

$$dG = \sum_{k=1}^n \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right) dn_k$$

y

$$\frac{dn_k}{d\xi_i} = \nu_{ik} ;$$

obtenemos

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right) = \sum_k \left(\frac{\partial G}{\partial n_k} \right) \left(\frac{\partial n_k}{\partial \xi_i} \right) = \sum_k \nu_{ik} \mu_k ;$$

y sustituyendo en la expresión de la

$$A_i = - \sum_k \nu_{ik} \mu_k$$

A esta ecuación le podemos sacar más provecho. Teniendo en cuenta que el potencial químico posee la forma

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln a_k$$

donde a_k es la actividad del componente k , observamos que

A_i no es otra cosa que

$$A_i = - \sum_k \nu_{ik} (\mu_k^0 + RT \ln a_k) ,$$

$$A_i = - \sum v_{ik} \mu_k^{\circ} - \sum RT v_{ik} \ln a_k ,$$

$$A_i = - \sum v_{ik} \mu_k^{\circ} - RT \sum v_{ik} \ln a_k ,$$

$$A_i = - \sum v_{ik} \mu_k^{\circ} - RT \sum \ln a_k^{v_{ik}} ,$$

así

$$A_i = - \sum_k v_{ik} \mu_k^{\circ} - RT \ln \prod_k a_k^{v_{ik}}$$

Si recordamos el cambio de energía libre para una reac
ción en las condiciones estandar se obtiene como

$$\Delta G^{\circ} = \sum v_{ik} \mu_k^{\circ} ,$$

que no es sino el primer término de la expresión de A_i .

Definiendo a ΔG° como

$$-\Delta G^{\circ} = RT \ln K ,$$

donde K es una función de la temperatura y presión,

$K = K(T,P)$, a la cual llamaremos constante de reacción;

obtenemos que la afinidad, A_i , se transforma en

$$A_i = -\Delta G^{\circ} - RT \ln \prod_k a_k^{v_{ik}} ,$$

$$A_i = RT \ln K - RT \ln \prod_k a_k^{v_{ik}} ,$$

$$A_i = RT(\ln k - \ln \prod_R a_R^{v_{ik}}),$$

$$A_i = RT \ln \frac{k}{\prod_R a_R^{v_{ik}}}$$

Aplicando los criterios desarrollados anteriormente tenemos que si la A_i es mayor que cero la tendencia del proceso es hacia los productos, cuando sea menor que cero se tenderá a los reactivos. En el caso de que sea igual a cero nos encontraremos en el equilibrio para lo cual

$$RT \ln k - RT \ln \prod_R a_R^{v_{ik}} = 0,$$

por lo tanto

$$\ln k = \ln \prod_R a_R^{v_{ik}},$$

de donde

$$K_{eq} = \prod_R a_R^{v_{ik}} = e^{-\frac{\Delta G^0}{RT}}.$$

Antes de analizar la dependencia de K con la temperatura y presión haremos un breve paréntesis.

Pensemos en un desplazamiento del equilibrio y utilizemos la expresión de A_i que dice

$$A_i = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i}\right)_{TP},$$

dividiendo por T y diferenciando

$$d\left(\frac{A_i}{T}\right) = d\left(-\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i}\right)_{T, P, \xi_j}\right);$$

como la derivada parcial es a temperatura constante

$$d\left(\frac{A_i}{T}\right) = -d\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial \xi_i}\right)_{T, P, \xi_j},$$

$$d\left(\frac{A_i}{T}\right) = -\left[\frac{\partial}{\partial \xi_i}(d(G/T))\right]_{T, P},$$

$$d\left(\frac{A_i}{T}\right) = -\frac{\partial}{\partial \xi_i}\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}dT + \frac{\partial(G/T)}{\partial P}dP + \sum \frac{\partial(G/T)}{\partial \xi_k}d\xi_k\right);$$

pero sabemos que

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_P = -\frac{H}{T^2}, \quad \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial P}\right)_T = \frac{V}{T},$$

$$\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial \xi_k}\right)_{T, P} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial \xi_k}\right) = -\frac{A_k}{T}.$$

Por lo tanto

$$d\left(\frac{A_i}{T}\right) = -\frac{\partial}{\partial \xi_i}\left(-\frac{H}{T^2}dT + \frac{V}{T}dP - \sum_k \frac{A_k}{T}d\xi_k\right).$$

Desarrollando.

$$\frac{1}{T}dA_i - \frac{A_i}{T^2}dT = \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_i}\right)_{T, P, \xi_j}dT - \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right)_{T, P, \xi_j}dP + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i}\right)_{T, P, \xi_j}d\xi_i, \quad (21)$$

omitiremos en adelante el subíndice ξ_j recordando que en

cada una de las parciales se mantiene constante. Si defi-

nimos a $q_{T, P}$ como el calor de reacción y a $v_{T, P}$ como volu-

men de reacción

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \xi_i}\right)_{TP} = q_{TP}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right)_{TP} = v_{TP} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i}\right)_{TP} = a_{TP};$$

y sustituimos en 21

$$\frac{1}{T} dA_i - \frac{A_i}{T^2} dT = \frac{1}{T^2} q_{TP} dT - \frac{1}{T} v_{TP} dp + \frac{1}{T} a_{TP} d\xi_i,$$

$$dA_i - \frac{A_i}{T} dT = \frac{q_{TP}}{T} dT - v_{TP} dp + a_{TP} d\xi_i;$$

despejamos dA_i :

$$dA_i = \left[q_{TP} + A_i \right] \frac{dT}{T} - v_{TP} dp + a_{TP} d\xi_i;$$

En el equilibrio $A_i = 0$, por tanto dA_i es cero, lo que nos lleva a

$$\frac{q_{TP}}{T} dT - v_{TP} dp + a_{TP} d\xi_i = 0 \quad (22)$$

Analicemos significado y forma de q_{TP} , v_{TP} y a_{TP} ; comenzando con a_{TP} obtenemos su expresión más útil por el momento

$$a_{TP} = \frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} = \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left(- \frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right) = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_i^2} \right)$$

Recordemos que en el equilibrio la entropía es un máximo lo que conduce a que la energía libre sea un mínimo. Por otra parte sabemos que un mínimo cumple dos condiciones, ser su primera derivada cero, mientras que su segunda derivada es mayor que cero. Por lo tanto

$$A_i = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_i} \right) = 0$$

nos lleva a que

$$q_{TP} = \left(\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} \right)_{TP} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \xi_i^2} \right)_{TP} < 0 .$$

Concluimos entonces que por estabilidad q_{TP} es menor a cero.

Si se aplica la regla de la cadena a q_{TP} se tiene que

$$q_{TP} = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_i} \right)_{TP} = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right) \frac{dn_k}{d\xi_i} = \sum_k \left(\frac{\partial H}{\partial n_k} \right) \nu_{ik} ,$$

$$q_{TP} = \sum_k h_k \nu_{ik} = \Delta h_i ,$$

lo que identificamos como el calor de reacción. Lo mismo se obtiene con v_{TP}

$$v_{TP} = \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i} \right)_{TP} = \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial n_k} \right) \frac{dn_k}{d\xi_i} = \sum_k \left(\frac{\partial V}{\partial n_k} \right) \nu_{ik} ,$$

$$v_{TP} = \sum_k v_k \nu_{ik} = \Delta v_i ,$$

que no es otra cosa que el volumen de reacción.

La ecuación 22 nos lleva a diferentes relaciones dependiendo de las condiciones. Así a presión constante tenemos

$$\frac{q_{TP}}{T} dT + q_{TP} d\xi_i = 0 ,$$

$$Q_{T,P} d\xi_i = - \frac{q_{T,P}}{T} dT$$

con lo que

$$\left(\frac{\partial \xi_i}{\partial T} \right)_P = - \frac{q_{T,P}}{T Q_{T,P}}$$

Si recordamos $d\eta_k = \sum_i \nu_{ik} d\xi_i$, es decir la coordenada especifica completamente al sistema en lo que respecta al número de moles. Su variación se interpreta como el desplazamiento de la reacción. Por lo tanto la parcial que acabamos de encontrar nos informa del cambio en desplazamiento debido a la temperatura para una presión dada.

Ilustremos con dos casos particulares. Primero consideremos la reacción de vaporización. Para tal el $q_{T,P}$ es positivo, por estabilidad $Q_{T,P}$ es negativo y T es positivo. Como vemos ξ_i aumenta con el logaritmo natural de T , esto concuerda con el hecho de que al aumentar la temperatura facilitamos la evaporación. Como segundo caso pensemos en una reacción exótermica. Así $q_{T,P}$ será negativo, $Q_{T,P}$ es negativo y T positivo. El resultado es una pendiente negativa lo que implica que un aumento en T disminuye al desplazamiento. La situación es ya conocida, esto es un aumento en la temperatura disminuye la cantidad de productos.

Para temperatura constante lo que se tiene es

$$-v_{TP} dp + a_{TP} d\xi_i = 0 ,$$

$$a_{TP} d\xi_i = v_{TP} dp$$

$$\left(\frac{\partial \xi_i}{\partial p} \right)_T = \frac{v_{TP}}{a_{TP}}$$

Esta parcial resume como varía la coordenada de reacción con la presión a una temperatura dada. Un ejemplo sería el caso de una condensación. Por lo tanto v_{TP} sería negativo y a_{TP} también. En conclusión un aumento en la presión aumenta la coordenada ξ_i . Además es claro que para favorecer a la condensación se requiere de un aumento en la presión cuando se esta a temperatura constante. Consideremos por último una reacción en la cual el número total de especies gaseosas aumenta. De esta manera tendremos que v_{TP} será positivo y con a_{TP} negativa la derivada será negativa. En pocas palabras un aumento en la presión disminuirá la cantidad de productos, otro hecho que concuerda con el experimento y con nuestra experiencia.

Para ξ_i constante, o para cuando no se efectua ninguna reacción

$$\frac{q_{TP}}{T} dT - v_{TP} dp = 0 ,$$

$$q_{TP} dT = v_{TP} dP,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{\xi_i} = T \frac{v_{TP}}{q_{TP}}$$

Retomemos la expresión de A_i en función de la constante de equilibrio.

$$A_i = RT \ln K - RT \ln \pi a_k^{v_{ik}}. \quad (23)$$

Recordemos que la obtuvimos de

$$A_i = -\sum v_{ik} \mu_k = -\sum v_{ik} \mu_k^\circ - RT \ln \pi a_k^{v_{ik}}.$$

Es claro que para el estado de referencia

$$A_i^\circ = -\sum v_{ik} \mu_k^\circ,$$

donde el cero de la parte superior derecha de la A significa que corresponde a dichas condiciones. Con lo cual

$$A_i = A_i^\circ - RT \ln \pi a_k^{v_{ik}}, \quad (24)$$

comparando las ecuaciones 23 y 24 vemos que

$$A_i^\circ = RT \ln K$$

o

$$\ln K = \frac{A_i^\circ}{RT} \quad (25)$$

Analícemos como varía K con la temperatura y la presión. Derivando 25 con respecto a la temperatura a presión constante

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial (A_i^\circ / RT)}{\partial T} \right)_P,$$

pero

$$d\left(\frac{A_i^0}{T}\right) = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_i}\right)_{T,P} dT - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right)_{T,P} dP + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_i^0}{\partial \xi_i}\right)_{T,P} d\xi_i, \quad (26)$$

dividiendo por T^2 y observando que $dP=0$ por ser a presión constante y $\frac{\partial A_i^0}{\partial \xi_i} = 0$ ya que A_i^0 es constante por referirse al estado de referencia; encontraremos

$$\left(\frac{\partial(A_i^0/T)}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_i}\right)_{T,P},$$

por tanto

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{RT^2} \left(\frac{\partial H}{\partial \xi_i}\right)_{T,P} = \frac{q_{T,P}}{RT^2}$$

Para encontrar la dependencia con la presión derivamos a temperatura constante

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{R} \left(\frac{\partial(A_i^0/T)}{\partial P}\right)_T,$$

dividiendo 26 por dP y anulando dT por ser a temperatura constante y con $\frac{\partial A_i^0}{\partial \xi_i} = 0$, vemos que

$$\left(\frac{\partial(A_i^0/T)}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right)_{T,P},$$

lo que nos conduce a

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial \xi_i}\right)_{T,P} = -\frac{v_{T,P}}{RT}$$

Comparando las expresiones de $\frac{\partial \xi_i}{\partial T}$ y $\frac{\partial \ln k}{\partial T}$ y por otra parte $\frac{\partial \xi_i}{\partial P}$ y $\frac{\partial \ln k}{\partial P}$ encontraremos que son coincidentes. Es decir nos proporcionan igual información. Por lo tanto podemos asegurar que la constante K no describe como se desplaza una determinada reacción. Además en el equilibrio

36

nos proporciona una relación entre actividades de productos y reactivos.

EQUILIBRIO DE FASES.

Decimos que una fase es una región del sistema que presenta propiedades físicas y composición uniforme. Dentro de un sistema pueden coexistir dos fases o más, por ejemplo un líquido y su vapor. Una fase puede estar constituida por más de una sustancia y en presencia de otra fase se presentan procesos de transferencia de tales sustancias. Estos procesos consisten en el paso de un componente de una fase a la otra y cuando esto ocurre decimos que hay un cambio de fase. Por otra parte para describir el estado de un sistema requerimos de especificar a las variables independientes. Al número de ellas se le conoce como grados de libertad f . La regla de las fases de Gibbs establece que siendo p el número de fases y c el número de componentes

$$f = c - p + 2 .$$

Sistema de dos fases y una componente

Enseguida estudiamos el equilibrio entre dos fases cuando el sistema es monocomponente. Para este sistema nos basta encontrar como varía la presión en función de la temperatura, es decir obtendremos el diagrama P-T dado por la ecuación de Clapeyron.

Consideremos el caso de un cambio de fase, donde el

proceso de transferencia lo consideramos que tiene el sentido de la fase I a la fase II. En este caso la coordenada de reacción quedaría especificada como sigue. Si

$$n^I \longrightarrow n^{II}$$

entonces

$$\frac{dn^{II}}{1} = \frac{dn^I}{-1} = d\xi$$

| |
|---------------------|
| Comp. ^{II} |
| ↑ |
| Comp. ^I |

De una manera muy general habíamos admitido que

$$A = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,P}$$

Por otra parte sabemos que $G = G^I + G^{II}$. Sustituyamos y analicemos el resultado.

$$A = - \left[\frac{\partial (G^I + G^{II})}{\partial \xi} \right]_{T,P} = - \left(\frac{\partial G^I}{\partial \xi} \right) - \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial \xi} \right),$$

$$A = - \left[\left(\frac{\partial G^I}{\partial n^I} \right) \frac{\partial n^I}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial G^I}{\partial n^{II}} \right) \frac{\partial n^{II}}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial n^I} \right) \frac{\partial n^I}{\partial \xi} + \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial n^{II}} \right) \frac{\partial n^{II}}{\partial \xi} \right]$$

Como

$$\left(\frac{\partial G^I}{\partial n^{II}} \right) = \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial n^I} \right) = 0 \quad \text{y} \quad - \frac{\partial n^I}{\partial \xi} = \frac{\partial n^{II}}{\partial \xi} = 1,$$

$$A = - \left[\left(\frac{\partial G^I}{\partial n^I} \right) (-1) + \left(\frac{\partial G^{II}}{\partial n^{II}} \right) (1) \right] = - (-\mu^I + \mu^{II}),$$

entonces

$$A = \mu^I - \mu^{II}$$

En el equilibrio $A = 0$ entonces $\mu^I = \mu^{II}$. Cuando el proceso interno se lleva con la direccionalidad escogida y teniendo en cuenta que $A d\xi \geq 0$, si $d\xi > 0$, entonces $A > 0$ por

tanto $\mu^I > \mu^II$. Por último cuando el sentido es el contrario, $d\xi < 0$, tenemos que $A < 0$ y $\mu^I < \mu^II$. Esta expresión para A también se puede obtener pensandola como una reacción de transferencia de un componente del subsistema I al subsistema II para lo cual aplicamos

$$A = - \sum v_{ik} \mu_k = -((-1)\mu^I + (1)\mu^II)$$

o

$$A = \mu^I - \mu^II .$$

Pensemos ahora en un desplazamiento a lo largo de la curva de equilibrio, para esto retomemos

$$dA = \frac{1}{T} (q_{T,P} + A) dT - v_{T,P} dp + a_{T,P} d\xi \quad (27)$$

Sin embargo

$$a_{T,P} = \left(\frac{\partial A}{\partial \xi} \right) = \frac{\partial}{\partial \xi} (\mu^I - \mu^II) = \frac{\partial \mu^I}{\partial \xi} - \frac{\partial \mu^II}{\partial \xi} ,$$

$$a_{T,P} = \frac{\partial \mu^I}{\partial n^I} \frac{\partial n^I}{\partial \xi} - \frac{\partial \mu^II}{\partial n^II} \frac{\partial n^II}{\partial \xi} + \frac{\partial \mu^I}{\partial n^II} \frac{\partial n^II}{\partial \xi} - \frac{\partial \mu^II}{\partial n^I} \frac{\partial n^I}{\partial \xi}$$

pero μ solo es función de la temperatura y la presión para el caso de un solo componente ($\mu = \mu(T, P)$). Por lo tanto $\frac{\partial \mu^k}{\partial n^k} = 0$ y así $a_{T,P} = 0$. Para el caso de Equilibrio $A = 0$ con lo cual $dA = 0$. Además sabíamos que $q_{T,P} = \Delta h$ y $v_{T,P} = \Delta v$. Sustituyendo en 27

$$\frac{\Delta h}{T} dT - \Delta v dp = 0 ,$$

$$\Delta v dp = \frac{\Delta h}{T} dT$$

rearrreglando encontramos la ecuación de Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

Sistema de dos fases y dos componentes.

La información que resulta apropiada para la descripción de un sistema con dos fases y dos componentes son los diagramas temperatura-composición y presión composición. Es decir nos interesan las derivadas de la composición con respecto a la temperatura y con respecto a la presión; que es lo que a continuación obtendremos.

Como el proceso que ahora estudiamos es la distribución en dos fases de dos componentes las reacciones que ocurran son: difusión de los dos componentes del sistema I al sistema II. Las coordenadas de reacción se especifican como sigue. Siendo



entonces

$$\frac{dn_1^{II}}{1} = \frac{dn_1^I}{-1} = d\xi_1 \quad ; \quad \frac{dn_2^{II}}{1} = \frac{dn_2^I}{-1} = d\xi_2 .$$

De esta forma cada A_i queda especificada por

$$A_1 = \mu_1^I - \mu_1^{II} \quad \text{y} \quad A_2 = \mu_2^I - \mu_2^{II} .$$

En este caso los potenciales químicos son función no so-

lo de la temperatura y presión sino además de la composición.

Encontraremos las expresiones para las diferenciales de A_1 y A_2 . Así

$$d\left(\frac{A_1}{T}\right) = \frac{q_{TP1}}{T^2} dT - \frac{v_{TP1}}{T} dp - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1}\right)_{TP} d\xi_1 \quad (28)$$

y

$$d\left(\frac{A_2}{T}\right) = \frac{q_{TP2}}{T^2} dT - \frac{v_{TP2}}{T} dp - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2}\right)_{TP} d\xi_2 \quad (29)$$

Vamos a expresar al término $\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i$ en función de los potenciales químicos para después sustituirlo en las expresiones para las afinidades.

Consideremos que

$$A_i = \mu_i^I - \mu_i^{II}$$

Así

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = \frac{\partial (\mu_i^I - \mu_i^{II})}{\partial \xi_i} d\xi_i = \frac{\partial \mu_i^I}{\partial \xi_i} d\xi_i - \frac{\partial \mu_i^{II}}{\partial \xi_i} d\xi_i,$$

aplicando la regla de la cadena

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = \frac{\partial \mu_i^I}{\partial n_i^I} \frac{dn_i^I}{d\xi_i} d\xi_i - \frac{\partial \mu_i^{II}}{\partial n_i^{II}} \frac{dn_i^{II}}{d\xi_i} d\xi_i,$$

por lo tanto

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = \frac{\partial \mu_i^I}{\partial n_i^I} dn_i^I - \frac{\partial \mu_i^{II}}{\partial n_i^{II}} dn_i^{II};$$

analogamente para la otra afinidad

$$\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} d\xi_2 = \frac{\partial \mu_2^I}{\partial n_2^I} dn_2^I - \frac{\partial \mu_2^{II}}{\partial n_2^{II}} dn_2^{II}$$

pondremos a ambas expresiones en función de la fracción

mol del componente dos. Por lo que al aplicar la regla de la cadena a

$$\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} d\xi_1 = \frac{\partial \mu_1^I}{\partial x_2^I} \frac{dx_2^I}{dn_1^I} dn_1^I - \frac{\partial \mu_1^{II}}{\partial x_2^{II}} \frac{dx_2^{II}}{dn_1^{II}} dn_1^{II}$$

y a

$$\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} d\xi_2 = \frac{\partial \mu_2^I}{\partial x_2^I} \frac{dx_2^I}{dn_2^I} dn_2^I - \frac{\partial \mu_2^{II}}{\partial x_2^{II}} \frac{dx_2^{II}}{dn_2^{II}} dn_2^{II}$$

nos produce

$$\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} d\xi_1 = \frac{\partial \mu_1^I}{\partial x_2^I} dx_2^I - \frac{\partial \mu_1^{II}}{\partial x_2^{II}} dx_2^{II}, \quad (29)$$

y

$$\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} d\xi_2 = \frac{\partial \mu_2^I}{\partial x_2^I} dx_2^I - \frac{\partial \mu_2^{II}}{\partial x_2^{II}} dx_2^{II} \quad (30)$$

Sustituyendo 30 en 28 y 29 en 27 e identificando a

$q_{T\rho_i} = \Delta_i^I h_i$ y a $v_{T\rho_i} = \Delta_i^{II} v_i$, donde i es la especie y la Δ_i^I significa la diferencia del parámetro entre su valor para el sistema II y su valor en el sistema I; tendremos

$$d\left(\frac{A_1}{T}\right) = \frac{\Delta_1^{II} h_1}{T^2} dT - \frac{\Delta_1^{II} v_1}{T} d\rho + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_1^I}{\partial x_2^I}\right) dx_2^I - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_1^{II}}{\partial x_2^{II}}\right) dx_2^{II}, \quad (31)$$

$$d\left(\frac{A_2}{T}\right) = \frac{\Delta_2^{II} h_2}{T^2} dT - \frac{\Delta_2^{II} v_2}{T} d\rho + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_2^I}{\partial x_2^I}\right) dx_2^I - \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu_2^{II}}{\partial x_2^{II}}\right) dx_2^{II}. \quad (32)$$

Por ahora nos conviene expresar a las derivadas de los potenciales químicos en función de la energía libre molar. Así

$$g = \frac{G}{n} = \frac{n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2}{n} = x_1 \mu_1 + x_2 \mu_2 ,$$

que si sustituimos $(1 - x_2) = x_1$, encontramos

$$g = (1 - x_2) \mu_1 + x_2 \mu_2 .$$

Introducimos la siguiente notación

$$\mu_{ij} \equiv \frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} ,$$

ahora derivemos a g con respecto a x_2

$$\frac{\partial g}{\partial x_2} = x_1 \mu_{12} - \mu_1 + x_2 \mu_{22} + \mu_2 ,$$

pero $x_1 \mu_{12} + x_2 \mu_{22} = 0$ (33)

según Gibbs-Duhem, por lo que

$$\frac{\partial g}{\partial x_2} = \mu_2 - \mu_1$$

Volviendo a derivar obtenemos

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} = \mu_{22} - \mu_{12} ,$$

de 33

$$\mu_{12} = - \frac{x_2}{x_1} \mu_{22} ,$$

sustituyendo

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} = \mu_{22} + \frac{x_2}{x_1} \mu_{22} = \left(1 + \frac{x_2}{x_1}\right) \mu_{22} ,$$

$$\mu_{22} = x_1 \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} \quad \text{y} \quad \mu_{12} = -x_2 \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} .$$

Utilizando estas identidades en 31 y 32 obtenemos

$$d\left(\frac{A_1}{T}\right) = \frac{\Delta_1^{\text{II}} h_1}{T^2} dT - \frac{\Delta_1^{\text{II}} v}{T} dp - \frac{x_2^{\text{I}}}{T} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^2}\right) dx_2^{\text{I}} + \frac{x_2^{\text{II}}}{T} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^2}\right) dx_2^{\text{II}} ,$$

$$d\left(\frac{A_2}{T}\right) = \frac{\Delta_2^{\text{II}} h_2}{T^2} dT - \frac{\Delta_2^{\text{II}} v_2}{T} d\rho + \frac{(1-\chi_2^{\text{I}})}{T} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^2}\right) d\chi_2^{\text{I}} - \frac{(1-\chi_2^{\text{II}})}{T} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^2}\right) d\chi_2^{\text{II}}.$$

Habiendo terminado el algebra para las afinidades vamos a obtener las derivadas que definen a los diferentes diagramas de equilibrio. Para un desplazamiento a lo largo de la curva de equilibrio.

$$d\left(\frac{A_1}{T}\right) = d\left(\frac{A_2}{T}\right) = 0.$$

Por lo que, multiplicando por $(-T)$

$$-\frac{\Delta_2^{\text{II}} h_1}{T} dT + \frac{\Delta_2^{\text{II}} v_2}{T} d\rho - \chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^2}\right) d\chi_2^{\text{II}} + \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^2}\right) d\chi_2^{\text{I}} = 0,$$

$$-\frac{\Delta_2^{\text{II}} h_2}{T} dT + \Delta_2^{\text{II}} v_2 d\rho + (1-\chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^2}\right) d\chi_2^{\text{II}} - (1-\chi_2^{\text{I}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^2}\right) d\chi_2^{\text{I}} = 0.$$

Estas son las ecuaciones básicas que definen al sistema.²

Enseguida analizaremos su forma para casos particulares.

En primer lugar encontraremos el diagrama de temperatura-fracción molar del componente dos en las fases I y

II. A presión constante, $dP=0$. Así

$$-\frac{\Delta_2^{\text{II}} h_1}{T} dT - \chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^2}\right) d\chi_2^{\text{II}} + \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^2}\right) d\chi_2^{\text{I}} = 0,$$

de igual manera

$$-\frac{\Delta_2^{\text{II}} h_2}{T} dT + (1-\chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^2}\right) d\chi_2^{\text{II}} - (1-\chi_2^{\text{I}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^2}\right) d\chi_2^{\text{I}}.$$

Dividiendo ambas ecuaciones por dT y reorganizando.

$$-\chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_p + \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T}, \quad (34)$$

$$(1-\chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_p - (1-\chi_2^{\text{I}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T}. \quad (35)$$

Despejando de 34 $\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_p$ y sustituyendo en 35

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_p = \left[\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T} - \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_p \right] \left(-\chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}} \right) \right)^{-1}, \quad (36)$$

$$\frac{(1-\chi_2^{\text{II}})}{(-\chi_2^{\text{II}})} \left[\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T} - \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_p \right] - (1-\chi_2^{\text{I}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T}.$$

Rearreglando para $\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_p$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_p \left[(\chi_2^{\text{I}}-1) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) + \frac{\chi_2^{\text{I}}(1-\chi_2^{\text{II}})}{\chi_2^{\text{II}}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}} \right) \right] + \frac{(\chi_2^{\text{II}}-1) \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{\chi_2^{\text{II}}} = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T},$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left[\chi_2^{\text{I}}-1 + \frac{\chi_2^{\text{I}}}{\chi_2^{\text{II}}} - \chi_2^{\text{I}} \right] = \frac{1}{T} \left[\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2 + \frac{(1-\chi_2^{\text{II}})}{\chi_2^{\text{II}}} \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1 \right],$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\chi_2^{\text{II}} \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2 + (1-\chi_2^{\text{II}}) \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T \chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\chi_2^{\text{I}}}{\chi_2^{\text{II}}} - 1 \right) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right)} = \frac{\chi_2^{\text{II}} \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2 + (1-\chi_2^{\text{II}}) \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T (\chi_2^{\text{I}} - \chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right)}. \quad (37)$$

Esta ecuación define la curva $T-\chi_2^{\text{I}}$.

Sustituyendo 37 en 36

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left[\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1 \chi_2^{\text{I}} - \chi_2^{\text{II}} \Delta_I^{\text{II}} h_1 - \chi_2^{\text{I}} \chi_2^{\text{II}} \Delta_I^{\text{II}} h_2 - \chi_2^{\text{I}} \Delta_I^{\text{II}} h_1 + \chi_2^{\text{I}} \chi_2^{\text{II}} \Delta_I^{\text{II}} h_1}{-\chi_2^{\text{II}} (\chi_2^{\text{I}} - \chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}\right)} \right]$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left[\frac{-\chi_2^{\text{I}} \chi_2^{\text{II}} \Delta_I^{\text{II}} h_2 - \chi_2^{\text{II}} \Delta_I^{\text{II}} h_1 + \chi_2^{\text{I}} \chi_2^{\text{II}} \Delta_I^{\text{II}} h_1}{-\chi_2^{\text{II}} (\chi_2^{\text{I}} - \chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}\right)} \right]$$

La curva $T-\chi_2^{\text{II}}$ del diagrama temperatura composición queda determinada por

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T}\right)_p = \frac{\chi_2^{\text{I}} \Delta_I^{\text{II}} h_2 + \Delta_I^{\text{II}} h_1 - \chi_2^{\text{I}} \Delta_I^{\text{II}} h_1}{T (\chi_2^{\text{I}} - \chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}\right)} = \frac{\chi_2^{\text{I}} \Delta_I^{\text{II}} h_2 + (1 - \chi_2^{\text{I}}) \Delta_I^{\text{II}} h_1}{T (\chi_2^{\text{I}} - \chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}\right)}$$

Estas parciales como podemos ver necesitan como información básica a los calores de reacción y a la energía libre molar.

El diagrama en turno es el de presión composición y de forma análoga al anterior obtendremos las dos curvas de interés. A temperatura constante tendremos $dT=0$. De esta forma

$$\Delta_I^{\text{II}} v_1 d\rho - \chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}\right) d\chi_2^{\text{II}} + \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I} 2}\right) d\chi_2^{\text{I}} = 0 \quad ,$$

$$\Delta_I^{\text{II}} v_2 d\rho + (1 - \chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}\right) d\chi_2^{\text{II}} - (1 - \chi_2^{\text{I}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I} 2}\right) d\chi_2^{\text{I}} = 0 \quad .$$

Dividimos por $d\rho$ y rearrreglamos

$$-\chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial P} \right)} \right)_T + \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)} \right)_T = -\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1, \quad (38)$$

$$(1-\chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial P} \right)} \right)_T + (\chi_2^{\text{I}}-1) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)} \right)_T = -\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2, \quad (39)$$

despejando $\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial P} \right)_T$ de 38 y sustituyendo en 39

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial P} \right)_T = \left[\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 + \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)} \right)_T \right] \left[\chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial P} \right)} \right)_T \right]^{-1}, \quad (40)$$

$$(1-\chi_2^{\text{II}}) \frac{\left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial P} \right)} \right)_T \left[\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 + \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)} \right)_T \right]}{\chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial P} \right)} \right)_T} + \frac{(1-\chi_2^{\text{II}})}{\chi_2^{\text{II}}} \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 = -\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2,$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)_T \left[(\chi_2^{\text{I}}-1) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)} \right)_T + \frac{(1-\chi_2^{\text{II}})\chi_2^{\text{I}}}{\chi_2^{\text{II}}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)} \right)_T \right] + \frac{(1-\chi_2^{\text{II}})}{\chi_2^{\text{II}}} \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 = -\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2.$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)} \right)_T \left[\frac{(\chi_2^{\text{I}}-1)\chi_2^{\text{I}} + (1-\chi_2^{\text{II}})\chi_2^{\text{I}}}{\chi_2^{\text{II}}} \right] = -\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2 - \frac{(1-\chi_2^{\text{II}})}{\chi_2^{\text{II}}} \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1,$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)_T \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2} \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial P} \right)} \right)_T \left[\frac{\chi_2^{\text{I}}\chi_2^{\text{I}} - \chi_2^{\text{II}} + \chi_2^{\text{I}} - \chi_2^{\text{II}}\chi_2^{\text{I}}}{\chi_2^{\text{II}}} \right] = \frac{-\chi_2^{\text{II}}\Delta_{\text{I}}^{\text{II}}v_2 - (1-\chi_2^{\text{II}})\Delta_{\text{I}}^{\text{II}}v_1}{\chi_2^{\text{II}}},$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^I}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I2}}\right) (\chi_2^II - \chi_2^I) = \chi_2^II \Delta_I^II v_2 + (1 - \chi_2^II) \Delta_I^II v_1,$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^I}{\partial P}\right)_T = \frac{\chi_2^II \Delta_I^II v_2 + (1 - \chi_2^II) \Delta_I^II v_1}{(\chi_2^II - \chi_2^I) \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I2}}\right)} \quad (41)$$

Esta es la derivada para la curva $P - \chi_2^I$.

Sustituyendo 41 en 40

$$\left(\frac{\partial \chi_2^II}{\partial P}\right)_T = \left[\Delta_I^II v_1 + \frac{\chi_2^I}{(\chi_2^II - \chi_2^I)} (\chi_2^II \Delta_I^II v_2 + (1 - \chi_2^II) \Delta_I^II v_1) \left(\chi_2^II \left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial \chi_2^{II2}}\right) \right)^{-1} \right],$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^II}{\partial P}\right)_T = \left[\frac{\chi_2^II \Delta_I^II v_2 - \chi_2^I \Delta_I^II v_1 + \chi_2^I \chi_2^II \Delta_I^II v_2 + \chi_2^I \Delta_I^II v_1 - \chi_2^I \chi_2^II \Delta_I^II v_1}{\chi_2^II (\chi_2^II - \chi_2^I) \left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial \chi_2^{II2}}\right)} \right],$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^II}{\partial P}\right)_T = \frac{\chi_2^I \Delta_I^II v_2 + \Delta_I^II v_1 (1 - \chi_2^I)}{(\chi_2^II - \chi_2^I) \left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial \chi_2^{II2}}\right)}$$

Con esta ecuación se representa a la curva $P - \chi_2^II$. Es necesario en este caso conocer a los volúmenes de reacción y a la energía libre molar.

Los dos diagramas anteriores son los que usualmente se discuten sin embargo son posibles otras combinaciones. Enseguida obtendremos cuatro curvas en las cuales lo que mantenemos constante es la composición. Nos toca obtener expresiones similares para cuando $d\chi_2^I = 0$. De esta manera las ecuaciones básicas tendrán la forma de

$$-\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T} dT + \Delta_I^{\text{II}} v_1 dP - \chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} \right) d\chi_2^{\text{II}} = 0,$$

$$-\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{T} dT + \Delta_I^{\text{II}} v_2 dP + (1 - \chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} \right) d\chi_2^{\text{II}} = 0.$$

Si dividimos por dT y rearrreglamos

$$\Delta_I^{\text{II}} v_1 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} - \chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} = \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T}, \quad (42)$$

$$\Delta_I^{\text{II}} v_2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} + (1 - \chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} = \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{T}. \quad (43)$$

Despejando $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}}$ de 42 y sustituyendo en 43

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} = \frac{1}{\Delta_I^{\text{II}} v_1} \left[\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T} + \chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} \right], \quad (44)$$

$$\frac{\Delta_I^{\text{II}} v_2}{\Delta_I^{\text{II}} v_1} \left[\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T} + \chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} \right] + (1 - \chi_2^{\text{II}}) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} = \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{T},$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} \right) \left[(1 - \chi_2^{\text{II}}) + \chi_2^{\text{II}} \left(\frac{\Delta_I^{\text{II}} v_2}{\Delta_I^{\text{II}} v_1} \right) \right] = \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{T} - \frac{\Delta_I^{\text{II}} v_2}{\Delta_I^{\text{II}} v_1} \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T},$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} \right) \left[\frac{(1 - \chi_2^{\text{II}}) \Delta_I^{\text{II}} v_1 + \chi_2^{\text{II}} \Delta_I^{\text{II}} v_2}{\Delta_I^{\text{II}} v_1} \right] = \frac{\Delta_I^{\text{II}} v_1 \Delta_I^{\text{II}} h_2 - \Delta_I^{\text{II}} v_2 \Delta_I^{\text{II}} h_1}{T \Delta_I^{\text{II}} v_1},$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} \right) \left[(1 - \chi_2^{\text{II}}) \Delta_I^{\text{II}} v_1 + \chi_2^{\text{II}} \Delta_I^{\text{II}} v_2 \right] = \frac{\Delta_I^{\text{II}} v_1 \Delta_I^{\text{II}} h_2 - \Delta_I^{\text{II}} v_2 \Delta_I^{\text{II}} h_1}{T},$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial T}\right)_{\chi_2^{\text{I}}} = \frac{\Delta_2^{\text{II}} v_1 \Delta_2^{\text{II}} h_2 - \Delta_1^{\text{II}} v_2 \Delta_1^{\text{II}} h_1}{T \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{I}}}\right) \left[(1-\chi_2^{\text{II}}) \Delta_1^{\text{II}} v_1 + \chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} v_2 \right]} \quad (45)$$

Esta es la derivada de la curva $T-\chi_2^{\text{II}}$ a fracción molar del componente dos en la fase I constante.

Sustituyendo 45 en 44

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\chi_2^{\text{I}}} = \left[\frac{\Delta_1^{\text{II}} h_1}{T} + \frac{\chi_2^{\text{II}} \left(\Delta_1^{\text{II}} v_1 \Delta_1^{\text{II}} h_2 - \Delta_1^{\text{II}} v_2 \Delta_1^{\text{II}} h_1 \right)}{T \left[(1-\chi_2^{\text{II}}) \Delta_1^{\text{II}} v_1 + \chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} v_2 \right]} \right] \frac{1}{\Delta_1^{\text{II}} v_1}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\chi_2^{\text{I}}} = \frac{\Delta_1^{\text{II}} h_1 (1-\chi_2^{\text{II}}) \Delta_1^{\text{II}} v_1 + \Delta_1^{\text{II}} h_1 \chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} v_2 + \chi_2^{\text{II}} \left(\Delta_1^{\text{II}} v_1 \Delta_1^{\text{II}} h_2 - \Delta_1^{\text{II}} v_2 \Delta_1^{\text{II}} h_1 \right)}{T \Delta_1^{\text{II}} v_1 \left[(1-\chi_2^{\text{II}}) \Delta_1^{\text{II}} v_1 + \chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} v_2 \right]}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\chi_2^{\text{I}}} = \frac{\Delta_1^{\text{II}} h_1 \Delta_1^{\text{II}} v_1 - \chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} h_1 \Delta_1^{\text{II}} v_1 + \Delta_1^{\text{II}} h_1 \chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} v_2 + \chi_2^{\text{II}} \left(\Delta_1^{\text{II}} v_1 \Delta_1^{\text{II}} h_2 - \Delta_1^{\text{II}} v_2 \Delta_1^{\text{II}} h_1 \right)}{T \Delta_1^{\text{II}} v_1 \left[(1-\chi_2^{\text{II}}) \Delta_1^{\text{II}} v_1 + \chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} v_2 \right]}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\chi_2^{\text{I}}} = \frac{\Delta_1^{\text{II}} h_1 \Delta_1^{\text{II}} v_1 (1-\chi_2^{\text{II}}) + \chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} v_1 \Delta_1^{\text{II}} h_2}{T \Delta_1^{\text{II}} v_1 \left[(1-\chi_2^{\text{II}}) \Delta_1^{\text{II}} v_1 + \chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} v_2 \right]}$$

La curva presión temperatura a composición de la fase I constante queda definida por

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\chi_2^{\text{I}}} = \frac{\Delta_1^{\text{II}} h_1 (1-\chi_2^{\text{II}}) + \chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} h_2}{T \left[\chi_2^{\text{II}} \Delta_1^{\text{II}} v_2 + (1-\chi_2^{\text{II}}) \Delta_1^{\text{II}} v_1 \right]}$$

Sigue ahora obtener las curvas a composición de la fase II constante. Cuando hacemos $d\chi_2^{\text{II}}=0$ procedemos como en los casos anteriores

$$-\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T} dT + \Delta_I^{\text{II}} v_1 dP + \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) d\chi_2^{\text{I}} = 0,$$

$$-\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{T} dT + \Delta_I^{\text{II}} v_2 dP + (\chi_2^{\text{I}} - 1) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) d\chi_2^{\text{I}} = 0,$$

entonces dividiendo por dT

$$\Delta_I^{\text{II}} v_1 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} + \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} = \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T}, \quad (46)$$

$$\Delta_I^{\text{II}} v_2 \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} + (\chi_2^{\text{I}} - 1) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} = \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{T}. \quad (47)$$

Despejando $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}}$ de 46 y sustituyendo en 47

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} = \left[\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T} - \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} \right] \frac{1}{\Delta_I^{\text{II}} v_1}, \quad (48)$$

$$\frac{\Delta_I^{\text{II}} v_2}{\Delta_I^{\text{II}} v_1} \left[\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T} - \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} \right] + (\chi_2^{\text{I}} - 1) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} = \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{T},$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^{\text{I}}}{\partial T} \right)_{\chi_2^{\text{II}}} \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} \right) \left[(\chi_2^{\text{I}} - 1) - \chi_2^{\text{I}} \frac{\Delta_I^{\text{II}} v_2}{\Delta_I^{\text{II}} v_1} \right] = \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{T} - \frac{\Delta_I^{\text{II}} v_2}{\Delta_I^{\text{II}} v_1} \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T},$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^I}{\partial T}\right)_{\chi_2^II} \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I2}}\right) \left[\frac{(\chi_2^I - 1) \Delta_I^II v_1 - \chi_2^I \Delta_I^II v_2}{\Delta_I^II v_1} \right] = \frac{\Delta_I^II v_1 \Delta_I^II h_2 - \Delta_I^II h_1 \Delta_I^II v_2}{T \Delta_I^II v_1},$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^I}{\partial T}\right)_{\chi_2^II} \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I2}}\right) (\chi_2^I \Delta_I^II v_2 - (1 - \chi_2^I) \Delta_I^II v_1) = \frac{\Delta_I^II v_2 \Delta_I^II h_1 - \Delta_I^II v_1 \Delta_I^II h_2}{T}.$$

$$\left(\frac{\partial \chi_2^I}{\partial T}\right)_{\chi_2^II} = \frac{\Delta_I^II v_2 \Delta_I^II h_1 - \Delta_I^II v_1 \Delta_I^II h_2}{T [\chi_2^I \Delta_I^II v_2 - (1 - \chi_2^I) \Delta_I^II v_1] \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I2}}\right)}$$

Expresión que nos da la curva $T - \chi_2^II$ a χ_2^II constante.

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{\chi_2^II} = \left[\frac{\Delta_I^II h_1}{T} - \frac{\chi_2^I (\Delta_I^II v_2 \Delta_I^II h_1 - \Delta_I^II v_1 \Delta_I^II h_2)}{T (\chi_2^I \Delta_I^II v_2 - (1 - \chi_2^I) \Delta_I^II v_1)} \right] \frac{1}{\Delta_I^II v_1},$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{\chi_2^II} = \frac{1}{\chi_2^II T} \left[\frac{\chi_2^I \Delta_I^II v_2 \Delta_I^II h_1 - (1 - \chi_2^I) \Delta_I^II v_1 \Delta_I^II h_1 - \chi_2^I \Delta_I^II v_2 \Delta_I^II h_1 + \Delta_I^II v_1 \Delta_I^II h_2 \chi_2^I}{\Delta_I^II v_1 (\chi_2^I \Delta_I^II v_2 - (1 - \chi_2^I) \Delta_I^II v_1)} \right],$$

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_{\chi_2^II} = \frac{\chi_2^I \Delta_I^II h_2 - (1 - \chi_2^I) \Delta_I^II h_1}{T [\chi_2^I \Delta_I^II v_2 - (1 - \chi_2^I) \Delta_I^II v_1]}$$

Ecuación que nos relaciona P y T a χ_2^II constante.

Azeotropía.

Podemos ejemplificar el uso de las expresiones que acabamos de obtener en párrafos anteriores aplicandolas al estudio de azeotropos. Habiendo encontrado la forma de las curvas para los diferentes diagramas pasemos ahora a discutir la azeotropía que se define como el estado en el cual la composición, expresada en fracción molar, en la fase I es igual a la composición en la fase II. Así tenemos que $\chi_2^I = \chi_2^II$ por lo que $\chi_1^I = \chi_1^II$. De esta definición se puede plantear un Teorema conocido como el Teorema de Gibbs-Konovalow. En este se establece que para las curvas temperatura composición y presión composición, un azeotropo es un extremo de las mismas. Para su demostración retomemos las parciales respectivas.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \chi_2^I}\right)_P = \frac{T(\chi_2^I - \chi_2^II) \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I2}}\right)_{TP}}{\chi_2^II \Delta_I^II h_2 + (1 - \chi_2^II) \Delta_I^II h_1},$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \chi_2^II}\right)_P = \frac{T(\chi_2^I - \chi_2^II) \left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial \chi_2^{II2}}\right)_{TP}}{\chi_2^I \Delta_I^II h_2 + (1 - \chi_2^I) \Delta_I^II h_1},$$

y

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \chi_2^I}\right)_T = \frac{(\chi_2^II - \chi_2^I) \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I2}}\right)_{TP}}{\chi_2^II \Delta_I^II v_2 + (1 - \chi_2^II) \Delta_I^II v_1},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \chi_2^II}\right)_T = \frac{(\chi_2^II - \chi_2^I) \left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial \chi_2^{II2}}\right)_{TP}}{\chi_2^I \Delta_I^II v_2 + (1 - \chi_2^I) \Delta_I^II v_1}.$$

Sustituyendo $\chi_2^{\text{II}} = \chi_2^{\text{I}}$, obtenemos para la situación de azeotropía

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \chi_2^{\text{I}}}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial \chi_2^{\text{II}}}\right)_P = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial P}{\partial \chi_2^{\text{I}}}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial \chi_2^{\text{II}}}\right)_T = 0$$

Además sabemos que cuando la primera derivada es igual a cero nos encontramos con un máximo o un mínimo. Lo cual demuestra el teorema.

Nuestro objetivo en este momento es encontrar las expresiones que nos describen los diferentes diagramas para un azeotropo. Si en nuestras ecuaciones generales usamos la condición de azeotropía $\chi_2^{\text{I}} = \chi_2^{\text{II}} = \chi_2$ y

$$d\chi_2^{\text{I}} = d\chi_2^{\text{II}} = d\chi_2,$$

entonces obtendremos una curva de azeotropos, siendo aquella en la cual para un conjunto de parejas (P,T) siempre encontramos un azeotropo. Así

$$-\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T} dT + \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 dP - \chi_2 \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}}\right)_{TP} d\chi_2 + \chi_2 \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}}\right)_{TP} d\chi_2 = 0,$$

$$-\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T} dT + \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2 dP + (1-\chi_2) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}}\right)_{TP} d\chi_2 - (1-\chi_2) \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}}\right)_{TP} d\chi_2 = 0;$$

con lo cual

$$-\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T} dT + \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 dP - \chi_2 \left[\left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}}\right)_{TP} - \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}}\right)_{TP} \right] d\chi_2 = 0,$$

$$-\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{T} dT + \Delta_I^{\text{II}} v_2 dP + (1-x_2) \left[\left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} \right] dx_2 = 0.$$

Resolveremos para $\left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right)$ y $\left(\frac{\partial T}{\partial x_2} \right)$. Por lo que

$$-\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x_2} \right) + \Delta_I^{\text{II}} v_1 \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right) = x_2 \left[\left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} \right],$$

$$-\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial x_2} \right) + \Delta_I^{\text{II}} v_2 \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right) = -(1-x_2) \left[\left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} \right],$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2} \right) = \left[x_2 \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} \right] \left(-\frac{T}{\Delta_I^{\text{II}} h_1} \right),$$

$$\frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{\Delta_I^{\text{II}} h_1} \left[x_2 \left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} \right] - \Delta_I^{\text{II}} v_1 \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right) + \Delta_I^{\text{II}} v_2 \left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right) = (x_2 - 1) \left[\left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} \right],$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right) \left[\frac{\Delta_I^{\text{II}} v_2 - \frac{\Delta_I^{\text{II}} v_1 \Delta_I^{\text{II}} h_2}{\Delta_I^{\text{II}} h_1}}{\Delta_I^{\text{II}} h_1} \right] + \frac{x_2 \Delta_I^{\text{II}} h_2}{\Delta_I^{\text{II}} h_1} \left[\left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} \right] = -(1-x_2) \left[\left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} \right],$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x_2} \right) \left[\frac{\Delta_I^{\text{II}} v_2 \Delta_I^{\text{II}} h_1 - \Delta_I^{\text{II}} v_1 \Delta_I^{\text{II}} h_2}{\Delta_I^{\text{II}} h_1} \right] = - \left[\left(\frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} - \left(\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^2} \right)_{T,P} \right] \left(1-x_2 + x_2 \frac{\Delta_I^{\text{II}} h_2}{\Delta_I^{\text{II}} h_1} \right).$$

La siguiente ecuación describe la curva presión composición.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial X_2}\right) = - \left[\frac{(1-X_2) \Delta_I^{\Pi} h_1 + X_2 \Delta_I^{\Pi} h_2}{\Delta_I^{\Pi} v_2 \Delta_I^{\Pi} h_1 - \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_2} \right] \left[\left(\frac{\partial g^{\Pi}}{\partial X_2^{\Pi}}\right)_{T_P} - \left(\frac{\partial g^F}{\partial X_2^F}\right)_{T_P} \right],$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_2}\right) = \left[X_2 \left(\frac{\partial g^{\Pi}}{\partial X_2^{\Pi}}\right)_{T_P} - \left(\frac{\partial g^F}{\partial X_2^F}\right)_{T_P} \right] + \frac{\Delta_I^{\Pi} v_1 [(1-X_2) \Delta_I^{\Pi} h_1 + X_2 \Delta_I^{\Pi} h_2]}{\Delta_I^{\Pi} v_2 \Delta_I^{\Pi} h_1 - \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_2} \left[\left(\frac{\partial g^{\Pi}}{\partial X_2^{\Pi}}\right)_{T_P} - \left(\frac{\partial g^F}{\partial X_2^F}\right)_{T_P} \right] \left(-\frac{T}{\Delta_I^{\Pi} h_1} \right),$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_2}\right) = -T \left[\left(\frac{\partial g^{\Pi}}{\partial X_2^{\Pi}}\right)_{T_P} - \left(\frac{\partial g^F}{\partial X_2^F}\right)_{T_P} \right] \left[\frac{X_2}{\Delta_I^{\Pi} h_1} + \frac{\Delta_I^{\Pi} v_1}{\Delta_I^{\Pi} h_1} \left(\frac{(1-X_2) \Delta_I^{\Pi} h_1 + X_2 \Delta_I^{\Pi} h_2}{\Delta_I^{\Pi} v_2 \Delta_I^{\Pi} h_1 - \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_2} \right) \right],$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_2}\right) = -T \left[\left(\frac{\partial g^{\Pi}}{\partial X_2^{\Pi}}\right)_{T_P} - \left(\frac{\partial g^F}{\partial X_2^F}\right)_{T_P} \right] \left[\frac{X_2 \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_1 - X_2 \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_2 + (1-X_2) \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_1 + X_2 \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_2}{\Delta_I^{\Pi} h_1 (\Delta_I^{\Pi} v_2 \Delta_I^{\Pi} h_1 - \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_2)} \right].$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_2}\right) = -T \left[\left(\frac{\partial g^{\Pi}}{\partial X_2^{\Pi}}\right)_{T_P} - \left(\frac{\partial g^F}{\partial X_2^F}\right)_{T_P} \right] \left[\frac{(1-X_2) \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_1 + X_2 \Delta_I^{\Pi} v_2 \Delta_I^{\Pi} h_1}{\Delta_I^{\Pi} h_1 (\Delta_I^{\Pi} v_2 \Delta_I^{\Pi} h_1 - \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_2)} \right]$$

La parcial a continuación define la curva temperatura com
posición

$$\left(\frac{\partial T}{\partial X_2}\right) = -T \left[\frac{(1-X_2) \Delta_I^{\Pi} v_1 + X_2 \Delta_I^{\Pi} v_2}{\Delta_I^{\Pi} v_2 \Delta_I^{\Pi} h_1 - \Delta_I^{\Pi} v_1 \Delta_I^{\Pi} h_2} \right] \left[\left(\frac{\partial g^{\Pi}}{\partial X_2^{\Pi}}\right)_{T_P} - \left(\frac{\partial g^F}{\partial X_2^F}\right)_{T_P} \right]$$

Obteniendo la derivada $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)$ como

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial X_2}\right) / \left(\frac{\partial T}{\partial X_2}\right),$$

tendremos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{x_1 \Delta_2^H h_1 + x_2 \Delta_1^H h_2}{T (x_1 \Delta_2^H v_1 + x_2 \Delta_1^H v_2)}$$

Haciendo un cambio de nomenclatura podemos resumirla como

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \frac{\Delta h_a^v}{T \Delta v_a^v}$$

que se puede identificar como una ecuación tipo Clapeyron para la línea de azeotropos.

Para un caso particular, cuando tenemos un proceso de evaporación. Aproximamos a Δv_a^v por el volumen del gas ideal RT/P . Sustituyendo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) \approx \frac{\Delta h_a^v}{T \frac{RT}{P}} = P \frac{\Delta h_a^v}{RT^2}$$

rearrreglando y haciendo

$$\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T}\right)$$

obtenemos

$$\frac{\partial \ln P}{\partial T} \approx \frac{\Delta h_a^v}{RT^2}$$

Queda por ahora determinar las condiciones que establecen en que caso tenemos un azeotropo negativo y en que otro tenemos un azeotropo positivo. Para esto recordaremos que un azeotropo positivo es aquel que presenta un mínimo en su temperatura de ebullición a presión constante, esto

es, un máximo en su presión de vapor a temperatura constante. Tales condiciones se cumplen exigiendo

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2}\right)^{Az} > 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x_2^2}\right)^{Az} < 0$$

Un azeotropo negativo presenta un máximo en su temperatura de ebullición a presión constante. Así las parciales segundas cumplen las siguientes desigualdades

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_2^2}\right)^{Az} < 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial x_2^2}\right)^{Az} > 0$$

Por lo tanto solo nos queda derivar las relaciones que acabamos de obtener.

Derivando la ecuación

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2^I}\right)_P = \frac{T(x_2^I - x_2^II)}{x_2^II \Delta_I^II h_2 + (1 - x_2^II) \Delta_I^II h_1} \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}$$

obtenemos

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_2^{I2}}\right)_P = (x_2^I - x_2^II) \frac{\partial}{\partial x_2^I} \left(\frac{T \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}}{x_2^II \Delta_I^II h_2 + x_1^II \Delta_I^II h_1} \right) + \frac{T \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}}{x_2^II \Delta_I^II h_2 + x_1^II \Delta_I^II h_1} \left(1 - \left(\frac{\partial x_2^II}{\partial x_2^I}\right)_P\right), \quad (49)$$

pero

$$\left(\frac{\partial x_2^II}{\partial x_2^I}\right)_P = \frac{[x_2^I \Delta_I^II h_2 + x_1^I \Delta_I^II h_1] \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}}{[x_2^II \Delta_I^II h_2 + x_1^II \Delta_I^II h_1] \left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial x_2^{II2}}\right)_{TP}} \quad (50)$$

Para la situación de azeotropía $x_2^I = x_2^II = x_2^{Az}$. Si utilizamos esta relación en 50 y en 49 y sustituyendo 50 en 49 encontramos que

$$\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x_2^{I2}}\right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}}{x_2 \Delta_I^II h_2 + x_1 \Delta_I^II h_1} \left[1 - \frac{\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}}{\left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial x_2^{II2}}\right)_{TP}}\right]. \quad (51)$$

Derivemos ahora la expresión para la presión. Si partimos de

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x_2^I}\right)_T = \frac{(x_2^II - x_2^I) \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}}{x_2^II \Delta_I^II v_2 + x_1^II \Delta_I^II v_1},$$

y derivamos con respecto a x_2^I

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x_2^{I2}}\right)_T = (x_2^II - x_2^I) \frac{\partial}{\partial x_2^I} \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}}{x_2^II \Delta_I^II v_2 + x_1^II \Delta_I^II v_1} \right] + \frac{\left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial x_2^{II2}}\right)_{TP}}{x_2^II \Delta_I^II v_2 + x_1^II \Delta_I^II v_1} \left[\left(\frac{\partial x_2^II}{\partial x_2^I}\right)_T - 1 \right]. \quad (52)$$

Recordando que

$$\left(\frac{\partial x_2^II}{\partial x_2^I}\right)_T = \frac{[x_2^I \Delta_I^II v_2 + x_1^I \Delta_I^II v_1] \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}}{[x_2^II \Delta_I^II v_2 + x_1^II \Delta_I^II v_1] \left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial x_2^{II2}}\right)_{TP}}, \quad (53)$$

podemos repetir procedimientos para cuando $x_2 = x_2^I = x_2^II$ y así sustituyendo 53 en 52 tenemos que

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x_2^{I2}}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}}{x_2 \Delta_I^II v_2 + x_1 \Delta_I^II v_1} \left[\frac{\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP}}{\left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial x_2^{II2}}\right)_{TP}} - 1 \right],$$

rearrreglando nos queda que

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x_2^{I2}}\right)_T = \frac{\left[\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP} / \left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial x_2^{II2}}\right)_{TP}\right]}{x_2 \Delta_I^II v_2 + x_1 \Delta_I^II v_1} \left[\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP} - \left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial x_2^{II2}}\right)_{TP} \right]. \quad (54)$$

Analicemos las ecuaciones obtenidas. Comencemos con

54. Por condición de estabilidad aseguramos que

$$\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^{I2}}\right)_{TP} > 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 g^II}{\partial x_2^{II2}}\right)_{TP} > 0.$$

Además para el caso de vaporización

$$\Delta_I^II v_2 > 0 \quad \text{y} \quad \Delta_I^II v_1 > 0.$$

Esto nos conduce a que el signo de la segunda derivada

queda especificado por

$$\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I2}}\right) - \left(\frac{\partial^2 g^{II}}{\partial \chi_2^{II2}}\right)_{T,P} \quad ; \quad (55)$$

si el término 55 es mayor que cero tenemos un mínimo en la presión de vapor, es decir, existe un máximo en la temperatura, para los diagramas p-x y T-x respectivamente. Condiciones que definen un azeotropo negativo. Ahora, para un azeotropo positivo nos basta que 55 sea menor que cero.

Podemos explorar aun más las condiciones que establecen el tipo de azeotropo. Una ruta alternativa es el análisis del signo de la primera derivada cuando nos desviamos del punto azeotrópico. Llamemos T_a a la temperatura a la cual encontramos un azeotropo y χ_{2a} a su composición expresada en fracción molar. Por lo tanto cerca del punto azeotrópico

$$T = T_a + dT \quad ,$$

$$\chi_2^{II} = \chi_{2a} + d\chi_2^{II} \quad , \quad (56)$$

$$\chi_2^I = \chi_{2a} + d\chi_2^I \quad (57)$$

Establecemos por conservación de la masa que

$$d\chi_2^{II} = -d\chi_2^I \quad . \quad (58)$$

Por lo que reescribiendo a χ_2^{II} obtendremos

$$\chi_2^{II} = \chi_{2a} - d\chi_2^I \quad (59)$$

Recordemos que la primera derivada de temperatura

con respecto a la composición está dada por

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \chi_2^I}\right)_P = - \frac{T(\chi_2^II - \chi_2^I) \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^2}\right)_{TP}}{\chi_2^II \Delta_1^II h_2 + (1 - \chi_2^II) \Delta_2^II h_1} . \quad (60)$$

Es claro que si conocemos el signo de esta derivada alrededor del punto azeotrópico podemos determinar que tipo de azeotropo tenemos. Por lo cual en este momento nos avocaremos a conocer que signo tiene cada uno de los términos que aparecen en la derivada. Comencemos con el numerador. Por condición de estabilidad

$$\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^2}\right)_{TP} > 0 .$$

Por otra parte sabemos que la temperatura siempre es mayor que cero. Para la diferencia en composiciones nos damos cuenta que al utilizar 56 y 59 obtenemos

$$(\chi_2^II - \chi_2^I) = (\chi_{2a} - d\chi_2^I) - (\chi_{2a} + d\chi_2^I) = -2d\chi_2^I . \quad (61)$$

Para el denominador primero debemos conocer la forma de las entalpias parciales molares. Para esto realizaremos una expansión alrededor del punto azeotrópico despreciando términos de segundo orden en adelante. La expansión toma la forma de

$$h_1^I = h_{1a}^I + \left(\frac{\partial h_1^I}{\partial \chi_2}\right)\bigg|_a d\chi_2^I + \left(\frac{\partial h_1^I}{\partial T}\right)\bigg|_a dT$$

y

$$h_1^II = h_{1a}^II + \left(\frac{\partial h_1^II}{\partial \chi_2}\right)\bigg|_a d\chi_2^II + \left(\frac{\partial h_1^II}{\partial T}\right)\bigg|_a dT$$

Si sustraemos las entalpías parciales molares de ambas fases podemos escribir la diferencia como

$$\Delta_{\pm}^{\text{II}} h_1 = h_1^{\text{II}} - h_1^{\text{I}} = \left(\frac{\partial h_1^{\text{I}}}{\partial \chi_2} \right)_{\text{a}} (d\chi_2^{\text{II}} - d\chi_2^{\text{I}}) \quad (62)$$

De la misma manera se obtiene para la diferencia de entalpías parciales molares entre la fase II y I para el componente dos la siguiente relación

$$\Delta_{\pm}^{\text{II}} h_2 = \left(\frac{\partial h_2^{\text{I}}}{\partial \chi_2} \right)_{\text{a}} (d\chi_2^{\text{II}} - d\chi_2^{\text{I}}) \quad (63)$$

Al usar las relaciones 62 y 63 en el denominador se puede ver que en conjunto con las ecuaciones 56 y 59 se llega a la expresión siguiente del denominador

$$(\chi_{2a} - d\chi_2^{\text{I}}) \left(\frac{\partial h_2^{\text{I}}}{\partial \chi_2} \right)_{\text{a}} (d\chi_2^{\text{II}} - d\chi_2^{\text{I}}) + (1 - \chi_{2a} + d\chi_2^{\text{I}}) \left(\frac{\partial h_1^{\text{I}}}{\partial \chi_2} \right)_{\text{a}} (d\chi_2^{\text{II}} - d\chi_2^{\text{I}}),$$

que reorganizando y utilizando 58 queda como

$$2(d\chi_2^{\text{I}})^2 \left[\left(\frac{\partial h_2^{\text{I}}}{\partial \chi_2} \right)_{\text{a}} - \left(\frac{\partial h_1^{\text{I}}}{\partial \chi_2} \right)_{\text{a}} \right] - 2 \left[\chi_{2a} \left(\frac{\partial h_2^{\text{I}}}{\partial \chi_2} \right)_{\text{a}} + (1 - \chi_{2a}) \left(\frac{\partial h_1^{\text{I}}}{\partial \chi_2} \right)_{\text{a}} \right] (d\chi_2^{\text{I}}). \quad (64)$$

Haremos un breve paréntesis para analizar más detenidamente los términos que contienen a las entalpías parciales molares. Si se toma a la entalpía como una función de la temperatura, presión y número de moles su diferencial total será

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_i h_i dn_i, \quad (65)$$

pero por otra parte sabemos que

$$H = \sum_i n_i h_i \quad , \quad (66)$$

que al diferenciarla obtenemos

$$dH = \sum_i (n_i dh_i + h_i dn_i) \quad (67)$$

Al comparar las expresiones 65 y 67 podemos asegurar que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_i n_i dh_i = 0$$

Cuando trabajamos a temperatura y presión constante esta relación se simplifica, por lo tanto

$$\sum_i n_i dh_i = 0 \quad .$$

Si dividimos entre el número total de moles la ecuación nos queda en función de las fracciones molares, entonces

$$\sum_i x_i dh_i = 0 \quad , \quad (68)$$

de aquí obtenemos

$$\sum_i x_i \left(\frac{\partial h_i}{\partial x_2}\right) = 0 \quad (69)$$

En nuestro caso la ecuación 66 en función de las fracciones molares la escribimos como

$$h^I = x_2 h_2^I + (1-x_2) h_1^I$$

Cuando la derivamos con respecto a la composición x_2 , tenemos

$$\left(\frac{\partial h^I}{\partial x_2}\right) = x_2 \left(\frac{\partial h_2^I}{\partial x_2}\right) + (1-x_2) \left(\frac{\partial h_1^I}{\partial x_2}\right) + h_2^I - h_1^I \quad ,$$

que por la relación 69 queda como

$$\left(\frac{\partial h^I}{\partial x_2}\right) = h_2^I - h_1^I$$

Derivando por segunda vez

$$\left(\frac{\partial^2 h^I}{\partial x_2^2}\right) = \left(\frac{\partial h_2^I}{\partial x_2}\right) - \left(\frac{\partial h_1^I}{\partial x_2}\right) \quad (70)$$

Retomemos la expresión del denominador, c4. Como podemos ver el segundo término por lo que obtuvimos en 69 es cero; además la diferencia de las derivadas de las entalpías parciales molares se puede identificar con 70. Por esto el denominador toma la siguiente forma al introducir el signo negativo que aparece en la derivada de la temperatura con respecto a la composición

$$-2(dx_2^I)^2 \left(\frac{\partial^2 h^I}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} \Big|_a \quad (71)$$

Por lo obtenido en 61 y 71 la expresión 60 queda como

$$\left(\frac{\partial T}{\partial x_2^I}\right)_P = \frac{T \left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^2}\right)_{T,P}}{dx_2^I \left(\frac{\partial^2 h^I}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} \Big|_a}$$

Debido a que el numerador es positivo el signo lo determina el denominador. Podemos concluir que cuando dx_2^I y

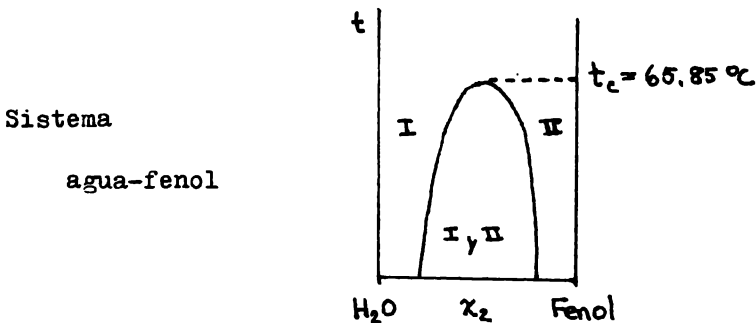
$\left(\frac{\partial^2 h^I}{\partial x_2^2}\right)_{T,P} \Big|_a$ son del mismo signo existe un máximo y por tanto tenemos un azeotropo negativo y que cuando tales términos tienen diferente signo existe un mínimo y el azeotropo será positivo.

Como ejemplo final de este tipo de desdoblamiento veamos

veamos el caso de miscibilidad parcial.

Miscibilidad Parcial.

Las ecuaciones generales que desarrollamos en párrafos anteriores se aplicarán ahora al caso de dos líquidos parcialmente miscibles. Analizaremos el diagrama temperatura composición a presión constante.³



Este diagrama nos permite delimitar las zonas en las cuales existen dos fases o una sola fase. Como sabemos las curvas que limitan tales zonas presentan un máximo o un mínimo, llamados puntos consolutos finales máximos o mínimos respectivamente. Es decir, para el primer caso existe una temperatura arriba de la cual los líquidos son completamente miscibles, esta temperatura límite se denomina temperatura crítica de solución y hablamos de que estamos en un punto consoluto superior. Cuando tenemos un mínimo estamos en el caso en el cual debajo de la temperatura crítica hay miscibilidad en cualquier proporción. por lo que se trata de un punto consoluto inferior.

Usando por segunda vez el criterio del signo de la primera derivada evaluada, en este caso, en un punto cercano al consoluto, para determinar si tenemos un máximo o un mínimo encontraremos las condiciones que nos dicen si se trata de un punto consoluto superior o inferior.

Para comenzar con nuestro estudio tómesese a la fase I más diluida en componente dos que la fase II, esto y recordando que $\left(\frac{\partial^2 g^I}{\partial x_2^2}\right)_{TP} > 0$ el numerador de la expresión 60 es positivo. De manera análoga al caso de la azeotropía haremos una expansión alrededor del punto crítico. Por lo cual cerca de este punto

$$T = T_c + dT ,$$

$$x_2^{\text{II}} = x_{2c} - dx_2^{\text{I}} . \quad (72)$$

La expansión en series de Taylor de las entalpías parciales molares toman la forma siguiente al desprestigiar términos de orden superior

$$h_1^{\text{I}} = h_{1c} + \left(\frac{\partial h_1}{\partial x_2}\right)\bigg|_c dx_2^{\text{I}} + \left(\frac{\partial h_1}{\partial T}\right)\bigg|_c dT$$

y

$$h_1^{\text{II}} = h_{1c} + \left(\frac{\partial h_1}{\partial x_2}\right)\bigg|_c dx_2^{\text{II}} + \left(\frac{\partial h_1}{\partial T}\right)\bigg|_c dT .$$

Quando sustraemos ambas expresiones obtenemos la diferencia en entalpías parciales molares para el componente uno que no es sino

$$\Delta_I^{\Pi} h_1 = h_1^{\Pi} - h_1^I = \left(\frac{\partial h_1}{\partial \chi_2} \right) \Big|_c (d\chi_2^{\Pi} - d\chi_2^I) \quad (73)$$

De igual forma para el componente dos se obtiene

$$\Delta_I^I h_2 = \left(\frac{\partial h_2}{\partial \chi_2} \right) \Big|_c (d\chi_2^{\Pi} - d\chi_2^I) \quad (74)$$

El denominador de la ecuación 60 nos queda como sigue al introducir tanto el signo negativo de la expresión como las relaciones 72, 73, 74

$$(\chi_{2c} - d\chi_2^I) \left(\frac{\partial h_2}{\partial \chi_2} \right) \Big|_c (d\chi_2^I - d\chi_2^{\Pi}) + (1 - \chi_{2c} + d\chi_2^I) \left(\frac{\partial h_1}{\partial \chi_2} \right) \Big|_c (d\chi_2^I - d\chi_2^{\Pi})$$

Si reorganizamos recordando que $d\chi_2^{\Pi} = -d\chi_2^I$

obtendremos

$$-2(d\chi_2^I)^2 \left(\left(\frac{\partial h_2}{\partial \chi_2} \right) \Big|_c - \left(\frac{\partial h_1}{\partial \chi_2} \right) \Big|_c \right) + \left[\chi_{2c} \left(\frac{\partial h_2}{\partial \chi_2} \right) \Big|_c + (1 - \chi_{2c}) \left(\frac{\partial h_1}{\partial \chi_2} \right) \Big|_c \right] (2d\chi_2^I)$$

Esta expresión la podemos simplificar si utilizamos las relaciones 69 y 70, por lo cual el denominador se transforma en

$$-2(d\chi_2^I)^2 \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \chi_2^2} \right) \Big|_c$$

En consecuencia podemos establecer que si $\left(\frac{\partial^2 h}{\partial \chi_2^2} \right) \Big|_c$ es menor que cero la derivada de la temperatura con respecto a la composición es positiva por lo que tenemos un máximo hecho que determina un punto con soluto superior. En caso contrario tendremos un punto con soluto inferior.

Diagramas de equilibrio líquido vapor.

En las secciones precedentes obtuvimos las derivadas que definían a las curvas de los diferentes diagramas de equilibrio. Sin embargo la información que se necesita para la integración de dichas ecuaciones no está disponible en la literatura. A continuación presentamos una ruta alternativa partiendo del hecho de que se conocen los coeficientes de actividad. Estos coeficientes son relativamente menos difíciles de obtener que los calores parciales molares.

Hemos de obtener la expresión de la diferencial de la afinidad química que como sabemos nos brinda la información termodinámica del sistema. Por lo tanto transcribiremos la ecuación 24, para un sistema de dos fases obtenemos

$$A_i = A_i^0 - RT \ln \frac{a_i^{\text{II}}}{a_i^{\text{I}}}$$

si recordamos que $A_i^0 = \mu_i^{\text{II}0} - \mu_i^{\text{I}0}$ y dividimos por la temperatura la expresión de la afinidad será

$$\frac{A_i}{T} = \frac{\mu_i^{\text{II}0} - \mu_i^{\text{I}0}}{T} + R \ln \frac{a_i^{\text{II}}}{a_i^{\text{I}}}$$

Al diferenciar al primer término, como hemos justificado en otra sección, obtenemos las diferencias de calores parciales molares y la diferencia de volúmenes parciales mo-

lares para el componente i puro. El segundo término lo re escribimos en función de los coeficientes de actividad.

En este caso el resultado es

$$d\left(\frac{A_i}{T}\right) = \frac{\Delta_{\Sigma}^{\Pi} h_i^{\circ}}{T^2} dT - \frac{\Delta_{\Sigma}^{\Pi} v_i^{\circ}}{T} dP + R d\left[\ln \frac{\chi_i^{\Sigma} \gamma_i^{\Sigma}}{\chi_i^{\Pi} \gamma_i^{\Pi}}\right].$$

En el equilibrio $d\left(\frac{A_i}{T}\right) = 0$ y por lo tanto

$$d\left[\ln \frac{\chi_i^{\Sigma} \gamma_i^{\Sigma}}{\chi_i^{\Pi} \gamma_i^{\Pi}}\right] = - \frac{\Delta_{\Sigma}^{\Pi} h_i^{\circ}}{RT^2} dT + \frac{\Delta_{\Sigma}^{\Pi} v_i^{\circ}}{RT} dP$$

Integremos desde la temperatura de ebullición del componente i puro y la presión parcial del mismo para lo cual sabemos que $\chi_i^{\Sigma} = \chi_i^{\Pi} = \gamma_i^{\Sigma} = \gamma_i^{\Pi} = 1$. De esta manera concluimos con

$$\ln \frac{\chi_i^{\Sigma} \gamma_i^{\Sigma}}{\chi_i^{\Pi} \gamma_i^{\Pi}} = \int_{P_i^{\circ}}^P \frac{\Delta_{\Sigma}^{\Pi} v_i^{\circ}}{RT} dP - \int_{T_i^{\circ}}^T \frac{\Delta_{\Sigma}^{\Pi} h_i^{\circ}}{RT^2} dT.$$

donde para conocer el diagrama de equilibrio es necesario tener la dependencia de los calores parciales molares con la temperatura y de los volúmenes parciales molares con respecto a la presión. Por lo que vemos nuestras integrales se han simplificado pues los términos que se involucran refieren a los componentes puros.

Enseguida analizaremos los diagramas para equilibrios isotérmicos e isobáricos. Cuando la presión es constante y tenemos un sistema de dos componentes las ecuaciones que obtenemos son

$$\ln \frac{\chi_1^I \gamma_1^I}{\chi_1^N \gamma_1^N} = - \int_{T_0}^T \frac{\Delta_1^N h_1^0}{RT^2} dT = f_1(T, T_0) ,$$

$$\ln \frac{(1-\chi_1^I) \gamma_2^I}{(1-\chi_1^N) \gamma_2^N} = - \int_{T_0}^T \frac{\Delta_2^N h_2^0}{RT^2} dT = f_2(T, T_0) .$$

Hay que recalcar que el lado derecho de ambas ecuaciones es función solo de la temperatura. Si tomamos antilogaritmo las expresiones quedan como

$$\chi_1^I \gamma_1^I(\chi_1^I) = \chi_1^N \gamma_1^N(\chi_1^N) e^{f_1(T, T_0)}$$

y

$$(1-\chi_1^I) \gamma_2^I(\chi_1^I) = (1-\chi_1^N) \gamma_2^N(\chi_1^N) e^{f_2(T, T_0)} .$$

que son dos ecuaciones con dos incógnitas. Sin embargo tenemos que recordar que los coeficientes de actividad de penden de la composición lo que puede dificultar su resolución.

Para un equilibrio isobárico se obtienen expresiones similares siendo posible una discusión análoga pero por ahora discutiremos la forma de las funciones cuando introducimos dos aproximaciones. La primera es el hecho de que para un equilibrio líquido vapor el volumen del gas es mucho mayor que el del líquido y por tanto podemos despreciar este último. La segunda aproximación es que el vapor se comporta como un gas ideal. De esta manera la ecuación

general se reduce a

$$\ln \frac{x_i^I \gamma_i^I}{x_i^II \gamma_i^II} = \int_{P_i^0}^P \frac{\Delta_I^II V_i^0}{RT} dP = \int_{P_i^0}^P \frac{V_i^II}{RT} dP,$$

$$\ln \frac{x_i^I \gamma_i^I}{x_i^II \gamma_i^II} = \int_{P_i^0}^P \frac{dP}{P} = \ln \frac{P}{P_i^0}.$$

que al tomar antilogaritmos y reorganizar tiene la forma de

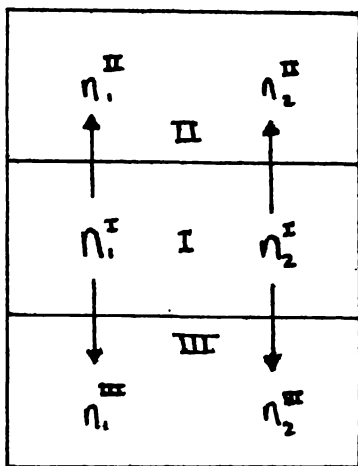
$$x_i^I \gamma_i^I P_i^0 = P x_i^II \gamma_i^II.$$

Para soluciones ideales $\gamma_i^II = \gamma_i^I = 1$ obteniéndose la ley de Raoult

$$P_i = P_i^0 x_i^I.$$

Podemos concluir que esta ley describirá de una manera muy vaga un equilibrio líquido vapor pues no toma en cuenta factores importantes.

Procesos de
transferencia
para un sistema
de tres fases y
dos componentes.



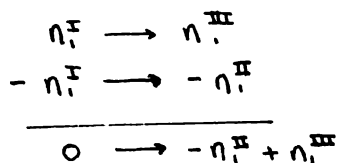
Sistema de tres fases y dos componentes.

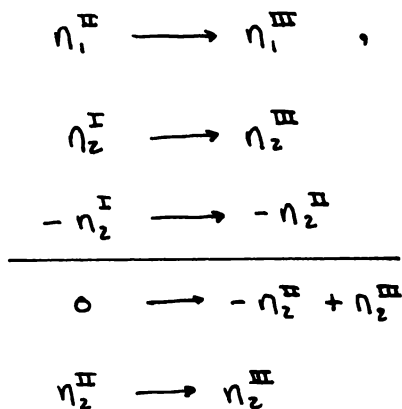
En el sistema que se va a estudiar existen diversos procesos de transferencia en donde los diferentes componentes pasan de una a otra fase. Los procesos que como se verá son importantes son: el proceso de transferencia del componente uno de la primera fase a la segunda y el paso del mismo componente de la fase uno a la fase tres, además, el proceso de transferencia del componente dos de la fase uno a la dos y de la fase uno a la tres. Por lo tanto este sistema consta de las siguientes reacciones



Estas ecuaciones son suficientes para describir todos los procesos. Por ejemplo la reacción $\eta_1^{II} \rightarrow \eta_1^{III}$ se puede obtener restando 75 de 76 y el proceso

$\eta_2^{II} \rightarrow \eta_2^{III}$ se obtiene sumando 78 con el negativo de 77. Así





Las coordenadas de reacción serán

$$d\xi_1 = \frac{d\eta_1^{\text{II}}}{+1} = \frac{d\eta_1^{\text{I}}}{-1} \quad , \quad d\xi_2 = \frac{d\eta_2^{\text{III}}}{+1} = \frac{d\eta_2^{\text{I}}}{-1} \quad ,$$

$$d\xi_3 = \frac{d\eta_2^{\text{II}}}{+1} = \frac{d\eta_2^{\text{I}}}{-1} \quad , \quad d\xi_4 = \frac{d\eta_2^{\text{III}}}{+1} = \frac{d\eta_2^{\text{I}}}{-1}$$

Como tenemos cuatro reacciones obtendremos cuatro afinidades que tendrán la siguiente forma

$$A_i = -\sum v_{ik} \mu_k \quad ,$$

donde

$$\mu_k = \mu_k(T, P, X_2) \quad .$$

De esta manera las afinidades en términos de los potenciales químicos quedan dadas por las relaciones

$$A_i = -v_i^{\text{I}} \mu_i^{\text{I}} - v_i^{\text{II}} \mu_i^{\text{II}} - v_i^{\text{III}} \mu_i^{\text{III}} \quad ,$$

$$A_i = -(-1)\mu_i^{\text{I}} - (1)\mu_i^{\text{II}} - (0)\mu_i^{\text{III}} = \mu_i^{\text{I}} - \mu_i^{\text{II}} \quad ,$$

$$A_2 = -v_2^I \mu_1^I - v_2^{II} \mu_1^{II} - v_2^{III} \mu_1^{III} ,$$

$$A_2 = -(-1)\mu_1^I - (0)\mu_1^{II} - (1)\mu_1^{III} = \mu_1^I - \mu_1^{III} ,$$

$$A_3 = -v_3^I \mu_2^I - v_3^{II} \mu_2^{II} - v_3^{III} \mu_2^{III} ,$$

$$A_3 = -(-1)\mu_2^I - (1)\mu_2^{II} - (0)\mu_2^{III} = \mu_2^I - \mu_2^{II} ,$$

$$A_4 = -v_4^I \mu_2^I - v_4^{II} \mu_2^{II} - v_4^{III} \mu_2^{III} ,$$

$$A_4 = -(-1)\mu_2^I - (0)\mu_2^{II} - (1)\mu_2^{III} = \mu_2^I - \mu_2^{III}$$

Las ecuaciones que definen al sistema dadas por las diferenciales de las afinidades serán entonces

$$d\left(\frac{A_1}{T}\right) = \frac{\Delta_I^I h_1}{T^2} dT - \frac{\Delta_I^I v_1}{T} dP + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} \right) d\xi_1 ,$$

$$d\left(\frac{A_2}{T}\right) = \frac{\Delta_I^{III} h_1}{T^2} dT - \frac{\Delta_I^I v_1}{T} dP + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} \right) d\xi_2 ,$$

$$d\left(\frac{A_3}{T}\right) = \frac{\Delta_I^{II} h_2}{T^2} dT - \frac{\Delta_I^I v_2}{T} dP + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_3}{\partial \xi_3} \right) d\xi_3 ,$$

$$d\left(\frac{A_4}{T}\right) = \frac{\Delta_I^{III} h_2}{T^2} dT - \frac{\Delta_I^I v_2}{T} dP + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A_4}{\partial \xi_4} \right) d\xi_4 .$$

inseguridad obtendremos la forma general del término

$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i$. De esta manera por definición de la afini-
dad

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = \left[\frac{\partial}{\partial \xi_i} \left(-\sum_{\alpha} v_i^{\alpha} u_i^{\alpha} \right) \right] d\xi_i,$$

operando y aplicando la regla de la cadena

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = -\sum_{\alpha} v_i^{\alpha} \frac{\partial u_i^{\alpha}}{\partial \xi_i} d\xi_i,$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = -\sum_{\alpha} v_i^{\alpha} \frac{\partial u_i^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}} \frac{\partial x_2^{\alpha}}{\partial \xi_i} d\xi_i,$$

que nos queda finalmente como

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = -\sum_{\alpha} v_i^{\alpha} \frac{\partial u_i^{\alpha}}{\partial x_2^{\alpha}} dx_2^{\alpha} \quad (79)$$

Utilizando esta ecuación encontraremos los cuatro términos correspondientes. El primero lo obtenemos como

$$\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} d\xi_1 = -v_1^I \frac{\partial u_1^I}{\partial x_2^I} dx_2^I - v_1^{II} \frac{\partial u_1^{II}}{\partial x_2^{II}} dx_2^{II} - v_1^{III} \frac{\partial u_1^{III}}{\partial x_2^{III}} dx_2^{III},$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} d\xi_2 = -(-1) \frac{\partial u_2^I}{\partial x_2^I} dx_2^I - (1) \frac{\partial u_2^{II}}{\partial x_2^{II}} dx_2^{II} - (0) \frac{\partial u_2^{III}}{\partial x_2^{III}} dx_2^{III},$$

$$\frac{\partial A_3}{\partial \xi_3} d\xi_3 = \frac{\partial u_3^I}{\partial x_2^I} dx_2^I - \frac{\partial u_3^{II}}{\partial x_2^{II}} dx_2^{II}$$

El segundo será

$$\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} d\xi_2 = -\nu_2^I \frac{\partial \mu_2^I}{\partial X_2^I} dX_2^I - \nu_2^{II} \frac{\partial \mu_2^II}{\partial X_2^{II}} dX_2^{II} - \nu_2^{III} \frac{\partial \mu_2^III}{\partial X_2^{III}} dX_2^{III},$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} d\xi_2 = -(-1) \frac{\partial \mu_2^I}{\partial X_2^I} dX_2^I - (0) \frac{\partial \mu_2^II}{\partial X_2^{II}} dX_2^{II} - (1) \frac{\partial \mu_2^III}{\partial X_2^{III}} dX_2^{III},$$

$$\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} d\xi_2 = \frac{\partial \mu_2^I}{\partial X_2^I} dX_2^I - \frac{\partial \mu_2^III}{\partial X_2^{III}} dX_2^{III}$$

Para el tercero tendremos

$$\frac{\partial A_3}{\partial \xi_3} d\xi_3 = -\nu_3^I \frac{\partial \mu_3^I}{\partial X_2^I} dX_2^I - \nu_3^{II} \frac{\partial \mu_3^II}{\partial X_2^{II}} dX_2^{II} - \nu_3^{III} \frac{\partial \mu_3^III}{\partial X_2^{III}} dX_2^{III},$$

$$\frac{\partial A_3}{\partial \xi_3} d\xi_3 = -(-1) \frac{\partial \mu_3^I}{\partial X_2^I} dX_2^I - (1) \frac{\partial \mu_3^II}{\partial X_2^{II}} dX_2^{II} - (0) \frac{\partial \mu_3^III}{\partial X_2^{III}} dX_2^{III},$$

$$\frac{\partial A_3}{\partial \xi_3} d\xi_3 = \frac{\partial \mu_3^I}{\partial X_2^I} dX_2^I - \frac{\partial \mu_3^II}{\partial X_2^{II}} dX_2^{II}.$$

El cuarto nos queda como

$$\frac{\partial A_4}{\partial \xi_4} d\xi_4 = -\nu_4^I \frac{\partial \mu_4^I}{\partial X_2^I} dX_2^I - \nu_4^{II} \frac{\partial \mu_4^II}{\partial X_2^{II}} dX_2^{II} - \nu_4^{III} \frac{\partial \mu_4^III}{\partial X_2^{III}} dX_2^{III},$$

$$\frac{\partial A_4}{\partial \xi_4} d\xi_4 = -(-1) \frac{\partial \mu_4^I}{\partial X_2^I} dX_2^I - (0) \frac{\partial \mu_4^II}{\partial X_2^{II}} dX_2^{II} - (1) \frac{\partial \mu_4^III}{\partial X_2^{III}} dX_2^{III},$$

$$\frac{\partial A_4}{\partial \xi_4} d\xi_4 = \frac{\partial \mu_4^I}{\partial X_2^I} dX_2^I - \frac{\partial \mu_4^III}{\partial X_2^{III}} dX_2^{III}$$

Sustituyendo en las ecuaciones para las afinidades obtenemos

$$d\left(\frac{A_1}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T^2} dT - \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1}{T} dP + \frac{1}{T} \frac{\partial M_1^{\text{I}}}{\partial x_2^{\text{I}}} dx_2^{\text{I}} - \frac{1}{T} \frac{\partial M_1^{\text{II}}}{\partial x_2^{\text{II}}} dx_2^{\text{II}},$$

$$d\left(\frac{A_2}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_1}{T^2} dT - \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_1}{T} dP + \frac{1}{T} \frac{\partial M_1^{\text{I}}}{\partial x_2^{\text{I}}} dx_2^{\text{I}} - \frac{1}{T} \frac{\partial M_1^{\text{III}}}{\partial x_2^{\text{III}}} dx_2^{\text{III}},$$

$$d\left(\frac{A_3}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T^2} dT - \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2}{T} dP + \frac{1}{T} \frac{\partial M_2^{\text{I}}}{\partial x_2^{\text{I}}} dx_2^{\text{I}} - \frac{1}{T} \frac{\partial M_2^{\text{II}}}{\partial x_2^{\text{II}}} dx_2^{\text{II}},$$

$$d\left(\frac{A_4}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_2}{T^2} dT - \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_2}{T} dP + \frac{1}{T} \frac{\partial M_2^{\text{I}}}{\partial x_2^{\text{I}}} dx_2^{\text{I}} - \frac{1}{T} \frac{\partial M_2^{\text{III}}}{\partial x_2^{\text{III}}} dx_2^{\text{III}}.$$

En el equilibrio $d(A_i/T) = 0$. introduciendo a la energía libre molar como fue obtenida en el caso de un sistema binario y multiplicando por -1 se tiene

$$-\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T} dT + \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 dP - x_2^{\text{II}} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^{\text{II}^2}} dx_2^{\text{II}} + x_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^{\text{I}^2}} dx_2^{\text{I}} = 0,$$

$$-\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_1}{T} dT + \Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_1 dP - x_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial x_2^{\text{III}^2}} dx_2^{\text{III}} + x_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^{\text{I}^2}} dx_2^{\text{I}} = 0,$$

$$-\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T} dT + \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2 dP + (1-x_2^{\text{II}}) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial x_2^{\text{II}^2}} dx_2^{\text{II}} - (1-x_2^{\text{I}}) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial x_2^{\text{I}^2}} dx_2^{\text{I}} = 0,$$

$$-\frac{\Delta_2^{\text{II}} h_2}{T} dT + \Delta_1^{\text{III}} v_2 dp + (1 - \chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III} 2}} d\chi_2^{\text{III}} - (1 - \chi_2^{\text{I}}) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I} 2}} d\chi_2^{\text{I}} = 0.$$

Este sistema posee un grado de libertad por lo que es posible encontrar la variación de cuatro de las variables en función de una. Los cinco sistemas que se obtienen son

$$AB = C$$

Donde A es la matriz

$$\begin{bmatrix} -\frac{\Delta_2^{\text{II}} h_1}{T} & \Delta_1^{\text{II}} v_1 & \chi_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I} 2}} & -\chi_2^{\text{II}} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} & 0 \\ -\frac{\Delta_2^{\text{III}} h_1}{T} & \Delta_1^{\text{III}} v_1 & \chi_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I} 2}} & 0 & -\chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III} 2}} \\ -\frac{\Delta_2^{\text{II}} h_2}{T} & \Delta_1^{\text{II}} v_2 & (\chi_2^{\text{I}} - 1) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I} 2}} & (1 - \chi_2^{\text{II}}) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II} 2}} & 0 \\ -\frac{\Delta_2^{\text{III}} h_2}{T} & \Delta_1^{\text{III}} v_2 & (\chi_2^{\text{I}} - 1) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I} 2}} & 0 & (1 - \chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III} 2}} \end{bmatrix}$$

B es la matriz



$$\begin{bmatrix}
 1 & \frac{\partial T}{\partial P} & \frac{\partial T}{\partial \chi_2^I} & \frac{\partial T}{\partial \chi_2^{II}} & \frac{\partial T}{\partial \chi_2^{III}} \\
 \frac{\partial P}{\partial T} & 1 & \frac{\partial P}{\partial \chi_2^I} & \frac{\partial P}{\partial \chi_2^{II}} & \frac{\partial P}{\partial \chi_2^{III}} \\
 \frac{\partial \chi_2^I}{\partial T} & \frac{\partial \chi_2^I}{\partial P} & 1 & \frac{\partial \chi_2^I}{\partial \chi_2^{II}} & \frac{\partial \chi_2^I}{\partial \chi_2^{III}} \\
 \frac{\partial \chi_2^{II}}{\partial T} & \frac{\partial \chi_2^{II}}{\partial P} & \frac{\partial \chi_2^{II}}{\partial \chi_2^I} & 1 & \frac{\partial \chi_2^{II}}{\partial \chi_2^{III}} \\
 \frac{\partial \chi_2^{III}}{\partial T} & \frac{\partial \chi_2^{III}}{\partial P} & \frac{\partial \chi_2^{III}}{\partial \chi_2^I} & \frac{\partial \chi_2^{III}}{\partial \chi_2^{II}} & 1
 \end{bmatrix}$$

y C la matriz cero con las dimensiones apropiadas.

Si a las componentes de la matriz A las representamos por a_{ij} , a las de B por b_{jk} y a las de C por c_{ik} . El producto de las matrices será

$$c_{ik} = \sum_j a_{ij} b_{jk}$$

Podemos ver que para cuando $k = 1$ generamos cuatro componentes de la matriz C . Es decir que multiplicando a la matriz A por la primera columna de B generamos un sistema de cuatro ecuaciones con cuatro incógnitas. En consecuencia obtendremos otros cuatro sistemas de ecuaciones al multiplicar A por las columnas restantes B .

En vez de resolver los cinco sistemas de ecuaciones reconoceremos las condiciones para las cuales estos sistemas no tienen solución. Siendo este procedimiento un método indirecto de conocer las soluciones.

El primer sistema no tiene solución cuando el determinante es igual a cero. Esto es

$$\begin{vmatrix}
 \Delta_I^{\text{II}} V_1 & \chi_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} & -\chi_2^{\text{II}} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}} & 0 \\
 \Delta_I^{\text{III}} V_1 & \chi_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} & 0 & -\chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}2}} \\
 \Delta_I^{\text{II}} V_2 & (\chi_2^{\text{I}} - 1) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} & (1 - \chi_2^{\text{II}}) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}} & 0 \\
 \Delta_I^{\text{III}} V_2 & (\chi_2^{\text{I}} - 1) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} & 0 & (1 - \chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}2}}
 \end{vmatrix} = 0$$

expandiendo por menores tenemos

$$\Delta_I^{\text{II}} V_1 \begin{vmatrix}
 \chi_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} & 0 & -\chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}2}} \\
 (\chi_2^{\text{I}} - 1) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} & (1 - \chi_2^{\text{II}}) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}} & 0 \\
 (\chi_2^{\text{I}} - 1) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} & 0 & (1 - \chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}2}}
 \end{vmatrix} -$$

$$\chi_2^I \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}} \begin{vmatrix} \Delta_I^{\text{III}} v_1 & 0 & -\chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} \\ \Delta_I^{\text{II}} v_2 & (1-\chi_2^{\text{II}}) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2}} & 0 \\ \Delta_I^{\text{I}} v_2 & 0 & (1-\chi_2^{\text{I}}) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} \end{vmatrix} -$$

$$\chi_2^{\text{II}} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2}} \begin{vmatrix} \Delta_I^{\text{III}} v_1 & \chi_2^I \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}} & -\chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} \\ \Delta_I^{\text{II}} v_2 & (\chi_2^I - 1) \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}} & 0 \\ \Delta_I^{\text{I}} v_2 & (\chi_2^I - 1) \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}} & (1-\chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} \end{vmatrix} = 0,$$

continuando la expansión

$$\Delta_I^{\text{III}} v_1 \left[\chi_2^I \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}} (1-\chi_2^{\text{II}}) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2}} (1-\chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} + \chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} (1-\chi_2^{\text{II}}) \cdot \right.$$

$$\left. \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2} (\chi_2^I - 1) \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}} \right] - \chi_2^I \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}} \left[\Delta_I^{\text{III}} v_1 (1-\chi_2^{\text{II}}) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2} (1-\chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} + \right.$$

$$\left. \chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2} (1-\chi_2^{\text{II}}) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2}} \Delta_I^{\text{I}} v_2 \right] - \chi_2^{\text{II}} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2} \left[\Delta_I^{\text{III}} v_1 (\chi_2^I - 1) \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}} (1-\chi_2^{\text{III}}) \cdot \right.$$

$$\left. \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2} - \chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2} (\Delta_I^{\text{II}} v_2 (\chi_2^I - 1) \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}} - \Delta_I^{\text{I}} v_2 (\chi_2^I - 1) \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}}) \right] -$$

$$\chi_2^I \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I^2}} \left(\Delta_I^{\text{II}} v_2 (1-\chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2} \right) \Big] = 0,$$

rearrreglando

$$\begin{aligned}
& \Delta_I^{\text{II}} v_1 \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} (1 - \chi_2^{\text{II}}) \left[\chi_2^{\text{I}} (1 - \chi_2^{\text{III}}) + \chi_2^{\text{III}} (\chi_2^{\text{I}} - 1) \right] \\
& - \chi_2^{\text{I}} (1 - \chi_2^{\text{II}}) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} \left[\Delta_I^{\text{III}} v_1 (1 - \chi_2^{\text{III}}) + \Delta_I^{\text{III}} v_2 \chi_2^{\text{III}} \right] \\
& - \chi_2^{\text{II}} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} \left[\Delta_I^{\text{III}} v_1 (1 - \chi_2^{\text{III}}) (\chi_2^{\text{I}} - 1) - \right. \\
& \left. \chi_2^{\text{III}} (\Delta_I^{\text{II}} v_2 - \Delta_I^{\text{III}} v_2) (\chi_2^{\text{I}} - 1) - \chi_2^{\text{I}} \Delta_I^{\text{II}} v_2 (1 - \chi_2^{\text{III}}) \right] = 0,
\end{aligned}$$

factorizando

$$\begin{aligned}
& \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} \left[\Delta_I^{\text{II}} v_1 (1 - \chi_2^{\text{II}}) (\chi_2^{\text{I}} - \chi_2^{\text{III}}) - \chi_2^{\text{I}} (1 - \chi_2^{\text{II}}) \cdot \right. \\
& \left. (\Delta_I^{\text{III}} v_1 (1 - \chi_2^{\text{III}}) + \Delta_I^{\text{III}} v_2 \chi_2^{\text{III}}) - \chi_2^{\text{II}} ((\Delta_I^{\text{III}} v_1 (1 - \chi_2^{\text{III}}) - \chi_2^{\text{III}} \cdot \right. \\
& \left. (\Delta_I^{\text{II}} v_2 - \Delta_I^{\text{III}} v_2)) (\chi_2^{\text{I}} - 1) - \chi_2^{\text{I}} \Delta_I^{\text{II}} v_2 (1 - \chi_2^{\text{III}}) \right] = 0.
\end{aligned}$$

El determinante es cero si una de las cuatro condiciones siguientes se cumple

$$\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} = 0 \quad \text{ó} \quad \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}^2}} = 0 \quad \text{ó} \quad \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} = 0$$

ó esta última

$$\begin{aligned} & \left[(1-\chi_2^{\text{II}}) (\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 (\chi_2^{\text{I}} - \chi_2^{\text{III}}) - \chi_2^{\text{I}} (\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_1 (1-\chi_2^{\text{III}}) + \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2 \chi_2^{\text{III}})) \right. \\ & \left. - \chi_2^{\text{II}} ((\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_1 (1-\chi_2^{\text{III}}) - \chi_2^{\text{III}} (\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2 - \Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_2)) (\chi_2^{\text{I}} - 1) - \chi_2^{\text{I}} (1-\chi_2^{\text{III}}) \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2) \right] = 0. \end{aligned}$$

Para el segundo sistema de ecuaciones es fácil ver que las condiciones que anulan al determinante son

$$\frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}2}} = 0 \quad \text{o} \quad \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}} = 0 \quad \text{o} \quad \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}2}} = 0$$

ó esta última

$$\begin{aligned} & \left[(1-\chi_2^{\text{II}}) \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{\tau} (\chi_2^{\text{III}} - \chi_2^{\text{I}}) + \chi_2^{\text{I}} \left(\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_1}{\tau} (1-\chi_2^{\text{III}}) + \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{\tau} \chi_2^{\text{III}} \right) - \right. \\ & \left. \chi_2^{\text{II}} \left(\left(\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_1}{\tau} (\chi_2^{\text{III}} - 1) + \chi_2^{\text{III}} \left(\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{\tau} - \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_2}{\tau} \right) \right) (\chi_2^{\text{I}} - 1) - \chi_2^{\text{I}} (1-\chi_2^{\text{III}}) \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{\tau} \right) \right] = 0. \end{aligned}$$

Para los otros tres sistemas se pueden obtener resultados parecidos sin embargo solo los plantearemos.

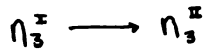
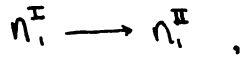
$$\begin{vmatrix} -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{\tau} & \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 & -\chi_2^{\text{II}} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}} & 0 \\ -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_1}{\tau} & \Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_1 & 0 & -\chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}2}} \\ -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{\tau} & \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2 & (1-\chi_2^{\text{II}}) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \chi_2^{\text{II}2}} & 0 \\ -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_2}{\tau} & \Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_2 & 0 & (1-\chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}2}} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{array}{cccc|c}
 -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 & \chi_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} & 0 & \\
 -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_1}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_1 & \chi_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} & -\chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} & = 0 \\
 -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2 & (\chi_2^{\text{I}} - 1) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} & 0 & \\
 -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_2}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_2 & (\chi_2^{\text{I}} - 1) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} & (1 - \chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} & ,
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccc|c}
 -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1 & \chi_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} & -\chi_2^{\text{III}} \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} & \\
 -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_1}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_1 & \chi_2^{\text{I}} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} & 0 & = 0 \\
 -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2 & (\chi_2^{\text{I}} - 1) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} & (1 - \chi_2^{\text{III}}) \frac{\partial^2 g^{\text{III}}}{\partial \chi_2^{\text{III}^2}} & \\
 -\frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{III}} h_3}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{III}} v_2 & (\chi_2^{\text{I}} - 1) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \chi_2^{\text{I}^2}} & 0 &
 \end{array}$$

Sistema de dos fases y tres componentes.

En este caso son tres los procesos de transferencia a saber la distribución de cada componente en las dos fases. Las reacciones son



donde sus coordenadas de reacción respectivas tienen la forma de

$$d\xi_1 = \frac{dn_1^{II}}{+1} = \frac{dn_1^I}{-1} ,$$

$$d\xi_2 = \frac{dn_2^{II}}{+1} = \frac{dn_2^I}{-1} ,$$

$$d\xi_3 = \frac{dn_3^{II}}{+1} = \frac{dn_3^I}{-1}$$

Para un sistema de tres componentes el potencial químico depende de la temperatura, presión y dos concentraciones, es decir, $\mu = \mu(T, P, \chi_2, \chi_3)$. Las afinidades para cada reacción toman la forma siguiente

$$A_1 = \mu_1^I - \mu_1^{II} ,$$

$$A_2 = \mu_2^I - \mu_2^{II} ,$$

$$A_3 = \mu_3^I - \mu_3^{II} ,$$

siendo las ecuaciones que determinan el comportamiento del sistema las diferenciales de estas afinidades

$$d\left(\frac{A_1}{T}\right) = \frac{\Delta_1^H h_1}{T^2} dT - \frac{\Delta_1^H v_1}{T} dP + \frac{1}{T} \frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} d\xi_1 ,$$

$$d\left(\frac{A_2}{T}\right) = \frac{\Delta_2^H h_2}{T^2} dT - \frac{\Delta_2^H v_2}{T} dP + \frac{1}{T} \frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} d\xi_2 ,$$

$$d\left(\frac{A_3}{T}\right) = \frac{\Delta_3^H h_3}{T^2} dT - \frac{\Delta_3^H v_3}{T} dP + \frac{1}{T} \frac{\partial A_3}{\partial \xi_3} d\xi_3 .$$

Para obtener los términos $\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i$ expresados en función de los potenciales químicos y fracciones molares introducimos la definición de afinidad química y operando

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = \frac{\partial}{\partial \xi_i} \left(- \sum_{\alpha} \nu_i^{\alpha} \mu_i^{\alpha} \right) d\xi_i = - \sum_{\alpha} \nu_i^{\alpha} \frac{\partial \mu_i^{\alpha}}{\partial \xi_i} d\xi_i ,$$

después de aplicar la regla de la cadena obtenemos

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = - \sum_{\alpha} \nu_i^{\alpha} \frac{\partial \mu_i^{\alpha}}{\partial x_i^{\alpha}} \frac{\partial x_i^{\alpha}}{\partial n_i^{\alpha}} \frac{dn_i^{\alpha}}{d\xi_i} d\xi_i ,$$

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = - \sum_{\alpha} \nu_i^{\alpha} \frac{\partial \mu_i^{\alpha}}{\partial x_i^{\alpha}} dx_i^{\alpha} . \quad (80)$$

Sin embargo el primer término se puede detallar aun más pues la fracción mol del primer componente depende de las fracciones molares restantes. De esta manera

$$\frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i = - \sum_{\alpha} \nu_i^{\alpha} \left(\sum_{k=2}^r \frac{\partial \mu_i^{\alpha}}{\partial x_k^{\alpha}} dx_k^{\alpha} \right) \quad (81)$$

Desarrollemos las sumas para los tres términos. En

el primer caso

$$\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} d\xi_1 = -\sqrt{I} \left(\frac{\partial \mu_1^I}{\partial x_2^I} dx_2^I + \frac{\partial \mu_1^I}{\partial x_3^I} dx_3^I \right) - \sqrt{II} \left(\frac{\partial \mu_1^II}{\partial x_2^II} dx_2^II + \frac{\partial \mu_1^II}{\partial x_3^II} dx_3^II \right),$$

$$\frac{\partial A_1}{\partial \xi_1} d\xi_1 = \frac{\partial \mu_1^I}{\partial x_2^I} dx_2^I + \frac{\partial \mu_1^I}{\partial x_3^I} dx_3^I - \frac{\partial \mu_1^II}{\partial x_2^II} dx_2^II - \frac{\partial \mu_1^II}{\partial x_3^II} dx_3^II$$

Para el segundo término

$$\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} d\xi_2 = -\sqrt{I} \frac{\partial \mu_2^I}{\partial x_2^I} dx_2^I - \sqrt{II} \frac{\partial \mu_2^II}{\partial x_2^II} dx_2^II,$$

con lo cual

$$\frac{\partial A_2}{\partial \xi_2} d\xi_2 = \frac{\partial \mu_2^I}{\partial x_2^I} dx_2^I - \frac{\partial \mu_2^II}{\partial x_2^II} dx_2^II$$

Por último tendremos que

$$\frac{\partial A_3}{\partial \xi_3} d\xi_3 = -\sqrt{I} \frac{\partial \mu_3^I}{\partial x_3^I} dx_3^I - \sqrt{II} \frac{\partial \mu_3^II}{\partial x_3^II} dx_3^II,$$

$$\frac{\partial A_3}{\partial \xi_3} d\xi_3 = \frac{\partial \mu_3^I}{\partial x_3^I} dx_3^I - \frac{\partial \mu_3^II}{\partial x_3^II} dx_3^II$$

Podemos simplificar estas expresiones usando la siguiente notación

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x_j} = \mu_{ij}$$

Las diferenciales de las afinidades $d\left(\frac{A_i}{T}\right)$ al reemplazar estos resultados quedan como sigue

$$d\left(\frac{A_i}{T}\right) = \frac{\Delta_{T1}^II}{T^2} dT - \frac{\Delta_{T1}^II}{T} d\theta + \frac{1}{T} (\mu_{12}^I dx_2^I + \mu_{13}^I dx_3^I - \mu_{12}^II dx_2^II - \mu_{13}^II dx_3^II),$$

$$d\left(\frac{A_2}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T^2} dT - \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2}{T} dP + \frac{1}{T} \mu_{22}^{\text{I}} dX_2^{\text{I}} - \frac{1}{T} \mu_{22}^{\text{II}} dX_2^{\text{II}} ,$$

$$d\left(\frac{A_3}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_3}{T^2} dT - \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_3}{T} dP + \frac{1}{T} \mu_{33}^{\text{I}} dX_3^{\text{I}} - \frac{1}{T} \mu_{33}^{\text{II}} dX_3^{\text{II}} .$$

Al igual que en el caso binario haremos un paréntesis para expresar a los potenciales químicos en función de la energía libre molar.

Partimos entonces de la ecuación

$$g = X_1 \mu_1 + X_2 \mu_2 + X_3 \mu_3 = (1 - X_2 - X_3) \mu_1 + X_2 \mu_2 + X_3 \mu_3 . \quad (82)$$

Derivando con respecto a x_2 obtenemos

$$\frac{\partial g}{\partial X_2} = X_1 \mu_{12} - \mu_1 + X_2 \mu_{22} + \mu_2 + X_3 \mu_{32} , \quad (83)$$

que por Gibbs-Duhem

$$X_1 \mu_{12} + X_2 \mu_{22} + X_3 \mu_{32} = 0 , \quad (84)$$

por lo tanto

$$\frac{\partial g}{\partial X_2} = \mu_2 - \mu_1 \quad (85)$$

Derivando 82 con respecto a x_3 encontramos

$$\frac{\partial g}{\partial X_3} = X_1 \mu_{13} - \mu_1 + X_2 \mu_{23} + X_3 \mu_{33} + \mu_3 ,$$

que también por Gibbs-Duhem

$$X_1 \mu_{13} + X_2 \mu_{23} + X_3 \mu_{33} = 0 , \quad (86)$$

por lo que

$$\frac{\partial g}{\partial x_3} = \mu_3 - \mu_1 \quad (87)$$

Si volvemos a derivar a 85 con respecto a x_2 y a 87 con respecto a x_3 resultará lo que sigue

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} = \mu_{22} - \mu_{12} \quad ,$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} = \mu_{33} - \mu_{13} \quad ,$$

que rearrreglando tienen la forma

$$\mu_{22} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} + \mu_{12} \quad , \quad (88)$$

$$\mu_{33} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} + \mu_{13} \quad (89)$$

Derivemos ahora para obtener las derivadas parciales cruzadas. Además usamos el hecho de que son iguales

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_3 \partial x_2} = \mu_{23} - \mu_{13} \quad ,$$

$$\frac{\partial^2 g}{\partial x_2 \partial x_3} = \mu_{32} - \mu_{12} \quad .$$

igualando y rearrreglando ambas expresiones tenemos

$$\mu_{23} - \mu_{13} = \mu_{32} - \mu_{12} \quad ,$$

pero

$$\mu_{23} = \mu_{32} \quad , \quad (90)$$

por lo que

$$\mu_{13} = \mu_{12} \quad (91)$$

Despejando de 89 a μ_{32} y de 88 a μ_{23} se obtiene

$$\mu_{32} = - \frac{\chi_1 \mu_{12} + \chi_2 \mu_{22}}{\chi_3} ,$$

$$\mu_{23} = - \frac{\chi_1 \mu_{13} + \chi_3 \mu_{33}}{\chi_2} ,$$

pero por 90 podemos igualar, de tal manera que re~~arreglan~~do se llega a

$$\chi_1 \chi_2 \mu_{12} + \chi_2^2 \mu_{22} = \chi_1 \chi_3 \mu_{13} + \chi_3^2 \mu_{33} ,$$

usando 91 podemos agrupar así

$$\chi_1 \mu_{12} (\chi_2 - \chi_3) = \chi_3^2 \mu_{33} - \chi_2^2 \mu_{22} .$$

Sustituyendo 88 y 89 en esta expresión junto con 91 podemos obtener lo que sigue

$$\chi_1 \mu_{12} (\chi_2 - \chi_3) = \chi_3^2 \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \chi_3^2} + \mu_{12} \right) - \chi_2^2 \left(\frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \chi_2^2} + \mu_{12} \right) ,$$

$$\chi_1 \mu_{12} (\chi_2 - \chi_3) = (\chi_3^2 - \chi_2^2) \mu_{12} + \chi_3^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \chi_3^2} - \chi_2^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \chi_2^2} ,$$

$$\mu_{12} [\chi_1 (\chi_2 - \chi_3) + (\chi_2^2 - \chi_3^2)] = \chi_3^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \chi_3^2} - \chi_2^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \chi_2^2} ,$$

$$\mu_{12} (\chi_2 - \chi_3) (\chi_1 + \chi_2 + \chi_3) = \chi_3^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \chi_3^2} - \chi_2^2 \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \chi_2^2} ,$$

$$\mu_{12} = \mu_{13} = \frac{\chi_3^2}{(\chi_2 - \chi_3)} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \chi_3^2} - \frac{\chi_2^2}{(\chi_2 - \chi_3)} \frac{\partial^2 \mathcal{F}}{\partial \chi_2^2} . \quad (92)$$

Sustituyendo en 88 y 89 y reagrupando

$$\mu_{22} = \frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_2^2} \left(1 - \frac{\lambda_2^2}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \right) + \frac{\lambda_3^2}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_3^2} .$$

$$\mu_{33} = \frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_3^2} \left(1 + \frac{\lambda_3^2}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \right) - \frac{\lambda_2^2}{(\lambda_2 - \lambda_3)} \frac{\partial^2 g}{\partial \lambda_2^2}$$

En este momento estamos en condiciones de sustituir nuestros resultados en las afinidades correspondientes.

De esta manera

$$d\left(\frac{A_1}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T^2} dT - \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_1}{T} dP + \frac{1}{T} \left[\frac{\lambda_3^{\text{I}2}}{(\lambda_2^{\text{I}} - \lambda_3^{\text{I}})} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \lambda_3^{\text{I}2}} - \frac{\lambda_2^{\text{I}2}}{(\lambda_2^{\text{I}} - \lambda_3^{\text{I}})} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}2}} \right] \cdot (d\lambda_2^{\text{I}} + d\lambda_3^{\text{I}}) - \frac{1}{T} \left[\frac{\lambda_3^{\text{II}2}}{(\lambda_2^{\text{II}} - \lambda_3^{\text{II}})} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \lambda_3^{\text{II}2}} - \frac{\lambda_2^{\text{II}2}}{(\lambda_2^{\text{II}} - \lambda_3^{\text{II}})} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{II}2}} \right] (d\lambda_2^{\text{II}} + d\lambda_3^{\text{II}}) ,$$

$$d\left(\frac{A_2}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T^2} dT - \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_2}{T} dP + \frac{1}{T} \left[\left(1 - \frac{\lambda_2^{\text{I}2}}{(\lambda_2^{\text{I}} - \lambda_3^{\text{I}})} \right) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}2}} + \frac{\lambda_3^{\text{I}2}}{(\lambda_2^{\text{I}} - \lambda_3^{\text{I}})} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \lambda_3^{\text{I}2}} \right] d\lambda_2^{\text{I}} - \frac{1}{T} \left[\left(1 - \frac{\lambda_2^{\text{II}2}}{(\lambda_2^{\text{II}} - \lambda_3^{\text{II}})} \right) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{II}2}} + \frac{\lambda_3^{\text{II}2}}{(\lambda_2^{\text{II}} - \lambda_3^{\text{II}})} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \lambda_3^{\text{II}2}} \right] d\lambda_2^{\text{II}} ,$$

$$d\left(\frac{A_3}{T}\right) = \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_3}{T^2} dT - \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} v_3}{T} dP + \frac{1}{T} \left[\left(1 + \frac{\lambda_3^{\text{I}2}}{(\lambda_2^{\text{I}} - \lambda_3^{\text{I}})} \right) \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \lambda_3^{\text{I}2}} - \frac{\lambda_2^{\text{I}2}}{(\lambda_2^{\text{I}} - \lambda_3^{\text{I}})} \frac{\partial^2 g^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}2}} \right] d\lambda_3^{\text{I}} - \frac{1}{T} \left[\left(1 + \frac{\lambda_3^{\text{II}2}}{(\lambda_2^{\text{II}} - \lambda_3^{\text{II}})} \right) \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \lambda_3^{\text{II}2}} - \frac{\lambda_2^{\text{II}2}}{(\lambda_2^{\text{II}} - \lambda_3^{\text{II}})} \frac{\partial^2 g^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{II}2}} \right] d\lambda_3^{\text{II}}$$

En el equilibrio $d\left(\frac{A_i}{T}\right) = 0$, que después de multiplicar por T da

$$\frac{\Delta_I^I h_I}{T} dT - \Delta_I^I v_I dP + c_I^I dx_2^I + c_I^I dx_3^I + c_I^I dx_2^I + c_I^I dx_3^I = 0 ,$$

$$\frac{\Delta_I^I h_I}{T} dT - \Delta_I^I v_I dP + c_I^I dx_2^I + c_I^I dx_2^I = 0 ,$$

$$\frac{\Delta_I^I h_I}{T} dT - \Delta_I^I v_I dP + c_I^I dx_3^I + c_I^I dx_3^I = 0 ,$$

donde

$$c_I^I = \left[\frac{\chi_3^{I2}}{(\chi_2^I - \chi_3^I)} \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_3^{I2}} - \frac{\chi_2^{I2}}{(\chi_2^I - \chi_3^I)} \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I2}} \right] ,$$

$$c_I^I = \left[\frac{\chi_2^{II2}}{(\chi_2^{II} - \chi_3^{II})} \frac{\partial^2 g^{II}}{\partial \chi_2^{II2}} - \frac{\chi_3^{II2}}{(\chi_2^{II} - \chi_3^{II})} \frac{\partial^2 g^{II}}{\partial \chi_3^{II2}} \right] ,$$

$$c_2^I = \left[\left(1 - \frac{\chi_2^{I2}}{(\chi_2^I - \chi_3^I)}\right) \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_3^{I2}} + \frac{\chi_3^{I2}}{(\chi_2^I - \chi_3^I)} \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_3^{I2}} \right] ,$$

$$c_2^{II} = - \left[\left(1 - \frac{\chi_2^{II2}}{(\chi_2^{II} - \chi_3^{II})}\right) \frac{\partial^2 g^{II}}{\partial \chi_2^{II2}} + \frac{\chi_3^{II2}}{(\chi_2^{II} - \chi_3^{II})} \frac{\partial^2 g^{II}}{\partial \chi_3^{II2}} \right] ,$$

$$c_3^I = \left[\left(1 + \frac{\chi_3^{I2}}{(\chi_2^I - \chi_3^I)}\right) \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_3^{I2}} - \frac{\chi_2^{I2}}{(\chi_2^I - \chi_3^I)} \frac{\partial^2 g^I}{\partial \chi_2^{I2}} \right] ,$$

$$c_3^{II} = \left[\frac{\chi_2^{II2}}{(\chi_2^{II} - \chi_3^{II})} \frac{\partial^2 g^{II}}{\partial \chi_2^{II2}} - \left(1 + \frac{\chi_3^{II2}}{(\chi_2^{II} - \chi_3^{II})}\right) \frac{\partial^2 g^{II}}{\partial \chi_3^{II2}} \right] .$$

Los sistemas a resolver serán

$$DF = G ,$$

donde D es la matriz

$$\begin{bmatrix} \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_1}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} V_1 & C_1^{\text{I}} & C_1^{\text{II}} & C_1^{\text{I}} & C_1^{\text{II}} \\ \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_2}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} V_2 & C_2^{\text{I}} & C_2^{\text{II}} & 0 & 0 \\ \frac{\Delta_{\text{I}}^{\text{II}} h_3}{T} & \Delta_{\text{I}}^{\text{II}} V_3 & 0 & 0 & C_3^{\text{I}} & C_3^{\text{II}} \end{bmatrix}$$

G es la matriz cero correspondiente y f es la matriz

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & \frac{\partial T}{\partial \lambda_2^{\text{II}}} & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 1 & \frac{\partial \lambda_2^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{II}}} & \frac{\partial \lambda_2^{\text{I}}}{\partial \lambda_3^{\text{I}}} & \frac{\partial \lambda_2^{\text{I}}}{\partial \lambda_3^{\text{II}}} & 0 & 0 & \dots \\ \frac{\partial \lambda_2^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} & 1 & \frac{\partial \lambda_2^{\text{II}}}{\partial \lambda_3^{\text{I}}} & \frac{\partial \lambda_2^{\text{II}}}{\partial \lambda_3^{\text{II}}} & \frac{\partial \lambda_2^{\text{II}}}{\partial T} & 1 & \dots \\ \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} & \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{II}}} & 1 & \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_3^{\text{II}}} & \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial T} & \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{II}}} & \dots \\ \frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} & \frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{II}}} & \frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial \lambda_3^{\text{I}}} & 1 & \frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial T} & \frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{II}}} & \dots \end{bmatrix}$$

Como podemos ver el sistema considerado posee 3 grados de libertad por lo que cada vez que fijamos 2 obtenemos 4 sistemas de ecuaciones, pero las combinaciones de 4 en 6 nos dan

$$C_6^4 = \frac{6!}{2! 4!} = \frac{6 \cdot 5}{2} = 15,$$

es decir, en total tenemos 60 sistemas de ecuaciones por

resolver; por lo que la matriz F tiene dimensiones de 6 por 60.

Como ejemplo resolveremos el primer sistema de ecuaciones, que se muestra como

$$c_1^{\text{II}} \frac{\partial \lambda_2^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} + c_1^{\text{I}} \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} + c_1^{\text{II}} \frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} = -c_1^{\text{I}} \quad (93)$$

$$c_2^{\text{II}} \frac{\partial \lambda_2^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} = -c_2^{\text{I}} \quad (94)$$

$$c_3^{\text{I}} \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} + c_3^{\text{II}} \frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} = 0 \quad (95)$$

Las soluciones son, primera, de 94

$$\frac{\partial \lambda_2^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} = -\frac{c_2^{\text{I}}}{c_2^{\text{II}}} \quad (96)$$

sustituyendo 96 en 93 y reorganizando

$$-c_1^{\text{II}} \frac{c_2^{\text{I}}}{c_2^{\text{II}}} + c_1^{\text{I}} \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} + c_1^{\text{II}} \frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} = -c_1^{\text{I}} \quad (97)$$

$$c_1^{\text{I}} \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} + c_1^{\text{II}} \frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} = -(c_1^{\text{I}} + c_1^{\text{II}} \frac{c_2^{\text{I}}}{c_2^{\text{II}}}) \quad (97)$$

despejando de 95 a $\frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}}$ tenemos

$$\frac{\partial \lambda_3^{\text{II}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} = -\frac{c_3^{\text{II}}}{c_3^{\text{I}}} \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} \quad (98)$$

introduciendo 98 en 97

$$\left(-c_1^{\text{I}} \frac{c_3^{\text{II}}}{c_3^{\text{I}}} + c_1^{\text{II}}\right) \frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} = -(c_1^{\text{I}} + c_1^{\text{II}} \frac{c_2^{\text{I}}}{c_2^{\text{II}}}) \quad (99)$$

así

$$\frac{\partial \lambda_3^{\text{I}}}{\partial \lambda_2^{\text{I}}} = \frac{c_1^{\text{I}} + c_1^{\text{II}} \frac{c_2^{\text{I}}}{c_2^{\text{II}}}}{-c_1^{\text{I}} + c_1^{\text{II}} \frac{c_3^{\text{II}}}{c_3^{\text{I}}}} \quad (99)$$

sustituyendo 99 en 98

$$\frac{\partial X_3^I}{\partial X_2^I} = \frac{C_1^I + C_1^H \frac{C_2^H}{C_3^H}}{C_1^H - C_1^I \frac{C_2^H}{C_3^H}} \left(\frac{C_3^H}{C_3^I} \right)$$

Por otra parte este sistema no tiene solución cuando

$$\begin{vmatrix} C_1^H & C_1^I & C_1^H \\ C_2^H & 0 & 0 \\ 0 & C_3^I & C_3^H \end{vmatrix} = C_1^H C_2^H C_3^I - C_1^I C_2^H C_3^H = 0 \quad ,$$

es decir cuando

$$C_1^H C_2^H C_3^I = C_1^I C_2^H C_3^H \quad ,$$

$$C_1^H C_3^I = C_1^I C_3^H \quad .$$

Sistema de dos fases y n componentes.

Para un sistema multicomponente es inmediata la generalización pues como podemos ver habrá m procesos del tipo

$$n_i^H \longrightarrow n_i^I \quad ,$$

siendo m el número de componentes. Por lo que respecta a las afinidades tendremos tantas como componentes por lo tanto habrá m ecuaciones del tipo

$$d\left(\frac{A_i}{T}\right) = \frac{\Delta_i^H h_i}{T^2} dT - \frac{\Delta_i^H v_i}{T} dP - \frac{1}{T} \frac{\partial A_i}{\partial \xi_i} d\xi_i \quad .$$

Todas las coordenadas de reacción se muestran como

$$d\xi_i = \frac{dn_i^I}{+1} = \frac{dn_i^II}{-1} \quad ,$$

con su afinidad

$$A_i = \mu_i^I - \mu_i^{II}$$

El potencial químico dependerá de todas las concentraciones menos una y claro de la temperatura y presión, osea

$\mu = \mu(T, P, X_2, X_3, \dots, X_m)$. Por lo tanto obtenemos que la expresión para la primera afinidad tiene la forma de

$$d\left(\frac{A_i}{T}\right) = \frac{\Delta_{i2}^I h_i}{T^2} dT - \frac{\Delta_{i2}^I v_i}{T} dP + \frac{1}{T} \sum_{i=2}^m \mu_{i1}^I dX_i^I - \frac{1}{T} \sum_{i=2}^m \mu_{i1}^{II} dX_i^{II} \quad ,$$

con las siguientes (m-1) ecuaciones de la forma

$$d\left(\frac{A_i}{T}\right) = \frac{\Delta_{i2}^I h_i}{T^2} dT - \frac{\Delta_{i2}^I v_i}{T} dP + \frac{1}{T} \mu_{i1}^I dX_i^I - \frac{1}{T} \mu_{i1}^{II} dX_i^{II}$$

El sistema resultante posee 2m diferenciales que nos dan (2m-1) derivadas y debido a que el sistema tiene m grados de libertad resultarán (m-1) variables. Las cuales se podrán combinar como

$$C_{2m}^{m+1} = \frac{2m!}{[2m-(m+1)]!(m+1)!} = \frac{2m!}{(m-1)!(m+1)!} \quad .$$

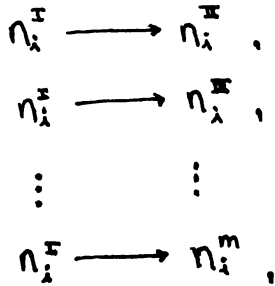
Lo que nos da que el número total de sistemas de ecuaciones a resolver será

$$N_0 \text{ S. Ec.} = \frac{(m+1)(2m!)}{(m+1)!(m-1)!} = \frac{2m!}{m!(m-1)!} \quad .$$

Sistema de m fases y n componentes.

Para este caso tenemos que considerar el número de

reacciones que cada componente presenta y analizando encon
tramos que las reacciones por componente serían



es decir tendríamos $(m-1)$ reacciones del tipo $n_i^I \rightarrow n_i^j$.
Sin embargo existen n componentes por lo que tendremos
finalmete $n(m-1)$ procesos de difusión.

Las coordenadas de reacción serán

$$d\xi_k = \frac{dn_i^I}{+1} = \frac{dn_i^j}{-1} ,$$

con

$$A_k = \mu_i^I - \mu_i^j .$$

Para terminar diremos que las expresiones para las
diferenciales se podrán obtener de

$$d\left(\frac{A_k}{T}\right) = \frac{\Delta_i^j h_i}{T^2} dT - \frac{\Delta_i^j v_i}{T} dP + \frac{1}{T} \frac{\partial A_k}{\partial \xi_k} d\xi_k ,$$

usando los resultados de las ecuaciones 80 y 81.

INTERFASE.

Apliquemos nuestra formulación al caso de la interfase. Esta fase no es autónoma pues para su existencia necesita de la presencia de dos fases. El camino que seguiremos para su análisis será ligeramente diferente ya que no utilizaremos de manera directa a la diferencial de la entropía. En su lugar usaremos a la función F que conteniendo la misma información tiene a diferentes variables como independientes. Además consideraremos solo intercarras planas, en cuyo caso la presión es uniforme.

Para un sistema compuesto con solo dos fases existe una sola interfase la cual por considerarla plana no contribuye en volumen pero si en las demás propiedades. Por lo tanto el volumen total será la suma del volumen de la fase I y de la fase II. Es decir obtendremos

$$V = V^I + V^{II} \quad (100)$$

En cambio para el número de moles y entropía tendremos un término adicional al considerar a la intercara. Así

$$n_i = n_i^I + n_i^{II} + n_i^A, \quad (101)$$

$$S = S^I + S^{II} + S^A \quad (102)$$

Como vemos al componente i es posible encontrarlo en la fase I, en la fase II y en la intercara γ . Por lo tanto existen procesos de transferencia de la fase I a la interfase γ y de la fase II a la intercara γ . Es decir las reacciones que consideramos son

$$n_i^I \rightarrow n_i^\gamma \quad \text{con} \quad \frac{dn_i^\gamma}{+1} = \frac{dn_i^I}{-1} = d\xi_i^I,$$

$$n_i^{II} \rightarrow n_i^\gamma \quad \text{con} \quad \frac{dn_i^\gamma}{+1} = \frac{dn_i^{II}}{-1} = d\xi_i^{II}.$$

Si en el sistema hay r componentes es claro que tenemos $2r$ reacciones que corresponden al paso del componente i de alguna de las fases a la interfase y por tanto $2r$ coordenadas de reacción pues la distribución de cada componente en la intercara es diferente.

El trabajo de expansión compresión del volumen junto con el debido a la tensión superficial son las contribuciones que tenemos en cuenta. Así

$$dW = -p_e dV + \gamma dA, \quad (103)$$

sustituyendo 100 en 103

$$dW = -p_e d(V^I + V^{II}) + \gamma dA,$$

$$dW = -p_e dV^I - p_e dV^{II} + \gamma dA$$

La expresión de la energía toma la forma de

$$dU = dQ + dW = dQ - p_e dV^I - p_e dV^II + \gamma dA . \quad (104)$$

Recordando lo que discutimos anteriormente la entropía tiene la forma de una contribución externa y otra contribución debida a procesos internos. Es decir

$$dS = dS_e + dS_i$$

en donde

$$dS_e = \frac{dQ}{T}$$

Resolviendo para dQ obtenemos

$$dQ = T dS - T dS_i . \quad (105)$$

Si sustituimos 105 en 104 encontramos que

$$dU = T dS - T dS_i - p_e dV^I - p_e dV^II + \gamma dA \quad (106)$$

En este momento introducimos el concepto de afinidad por tanto

$$T dS_i = \sum_{ik} A_{ik} d\xi_i ,$$

con lo cual 106 toma la siguiente forma

$$dU = T dS - p_e dV^I - p_e dV^II + \gamma dA - \sum_{ik} A_{ik} d\xi_i .$$

Utilizando una transformación de legendre para pasar de S a T como variable independiente transformamos la ecuación anterior. Si restamos $d(TS)$ en ambos lados de la ecuación y reorganizamos encontramos

$$dU - d(TS) = -d(TS) + Tds - p_e dV^I - p_e dV^{II} \\ + \delta dA - \sum_{iR} A_{ik} d\xi_i, \quad ,$$

$$d(U - TS) = -SdT - p_e dV^I - p_e dV^{II} + \delta dA \\ - \sum_{iR} A_{ik} d\xi_i$$

Recordando que $F=U-TS$ la ecuación nos queda como

$$dF = -SdT - p_e dV^I - p_e dV^{II} + \delta dA - \sum_{iR} A_{ik} d\xi_i .$$

Si recordamos A para cada reacción tiene la forma de

$$A_{ik} = \mu_i^{k+1} - \mu_i^k .$$

Sin embargo para nuestra situación tenemos

$$A_i^{II} = \mu_i^{II} - \mu_i^{\delta} \quad \text{y} \quad A_i^I = \mu_i^I - \mu_i^{\delta} ,$$

donde μ_i^{δ} es el potencial del componente i en la interfase y μ_i^{II} , μ_i^I son los potenciales químicos del componente i en las fases I y II respectivamente. Por lo que

$$dF = -SdT - p_e dV^I - p_e dV^{II} + \delta dA - \sum_i (\mu_i^{II} - \mu_i^{\delta}) d\xi_i^{II} - \sum_i (\mu_i^I - \mu_i^{\delta}) d\xi_i^I ,$$

reordenando

$$dF = -SdT - p_e dV^I - p_e dV^{II} + \delta dA - \sum_i \mu_i^{II} d\xi_i^{II} - \sum_i \mu_i^I d\xi_i^I \\ + \sum_i (\mu_i^{\delta}) (d\xi_i^{II} + d\xi_i^I) . \quad (107)$$

De 101

$$dn_i = dn_i^I + dn_i^{II} + dn_i^{\delta} = 0 ,$$

de donde

$$dn_i^{\delta} = -dn_i^I - dn_i^{II} ;$$

pero $d\xi_i^{II} = -dn_i^{II}$ y $d\xi_i^I = -dn_i^I$,

así
$$dn_i^{\delta} = d\xi_i^{\pi} + d\xi_i^{\delta}$$

Sustituyendo en 107

$$dF = -S^{\delta}dT - PdV^{\delta} - \delta dA + \sum_i \mu_i^{\pi} dn_i^{\pi} + \sum_i \mu_i^{\delta} dn_i^{\delta} + \sum_i \mu_i^{\delta} dn_i^{\delta}.$$

Además si sustituimos 102 obtendremos

$$\begin{aligned} dF &= -S^{\delta}dT - PdV^{\delta} + \sum_i \mu_i^{\pi} dn_i^{\pi} \\ &= -S^{\pi}dT - PdV^{\pi} + \sum_i \mu_i^{\pi} dn_i^{\pi} \\ &= -S^{\delta}dT + \delta dA + \sum_i \mu_i^{\delta} dn_i^{\delta} \end{aligned}$$

Esta ecuación tiene la forma de una suma de tres partes diferentes

$$dF = dF^{\pi} + dF^{\delta} + dF^{\delta}$$

Identificando términos, vemos que

$$dF^{\pi} = -S^{\pi}dT - PdV^{\pi} + \sum_i \mu_i^{\pi} dn_i^{\pi},$$

$$dF^{\delta} = -S^{\delta}dT - PdV^{\delta} + \sum_i \mu_i^{\delta} dn_i^{\delta},$$

$$dF^{\delta} = -S^{\delta}dT + \delta dA + \sum_i \mu_i^{\delta} dn_i^{\delta} \quad (108)$$

Si planteamos una función para F^{δ} con solo parámetros extensivos de tal manera que cumpla

$$F^{\delta}(\lambda \bar{X}) = \lambda F^{\delta}(\bar{X})$$

donde \bar{X} es un vector cuyas componentes son tales variables podemos proponer

$$F^{\gamma} = \gamma A + \sum_i \mu_i^{\gamma} n_i^{\gamma}$$

Diferenciando

$$dF^{\gamma} = \gamma dA + A d\gamma + \sum_i \mu_i^{\gamma} dn_i^{\gamma} + \sum_i n_i^{\gamma} d\mu_i^{\gamma} \quad (109)$$

Si comparamos 109 con 108 obtenemos que como condición para que sean iguales se hace necesario

$$s^{\gamma} dT + A d\gamma + \sum_i n_i^{\gamma} d\mu_i^{\gamma} = 0$$

Dividiendo por el area y definiendo a $s^{\gamma} = \frac{S^{\gamma}}{A}$
y a $\Gamma_i^{\gamma} = n_i^{\gamma} / A$ obtenemos

$$s^{\gamma} dT + d\gamma + \sum_i \Gamma_i^{\gamma} d\mu_i^{\gamma} = 0$$

mejor conocida como la ecuación de Gibbs. Γ_i^{γ} no es otra cosa que el exceso superficial y s^{γ} es la entropía por unidad de area.

Utilizando Gibbs-Duhem para fases uniformes tenemos que

$$-SdT + VdP - \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

que si dividimos por el volumen, con $s = \frac{S}{V}$
se obtiene

$$-sdT + dP - \sum_i c_i d\mu_i = 0$$

Rearreglando para p, indizando para las fases I y II

$$dP^I = s^I dT + \sum_i c_i^I d\mu_i$$

y

$$dP^{\text{II}} = S^{\text{II}} dT + \sum_i c_i^{\text{II}} d\mu_i$$

De esta forma debemos cumplir hecho de que

$$P^{\text{I}} = P^{\text{II}} \quad \text{o} \quad dP^{\text{I}} = dP^{\text{II}}$$

por lo que

$$S^{\text{I}} dT + \sum_{i=1} c_i^{\text{I}} d\mu_i = S^{\text{II}} dT + \sum_{i=1} c_i^{\text{II}} d\mu_i \quad ,$$

$$S^{\text{I}} dT - S^{\text{II}} dT = \sum_{i=1} c_i^{\text{II}} d\mu_i - \sum_{i=1} c_i^{\text{I}} d\mu_i \quad ,$$

$$(S^{\text{I}} - S^{\text{II}}) dT = \sum_{i=1} (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}) d\mu_i$$

Separando al primer término de la suma y resolviendo para

$d\mu_1$

$$(S^{\text{I}} - S^{\text{II}}) dT = (c_1^{\text{II}} - c_1^{\text{I}}) d\mu_1 + \sum_{i=2} (c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}) d\mu_i \quad ,$$

$$d\mu_1 = \frac{S^{\text{I}} - S^{\text{II}}}{c_1^{\text{II}} - c_1^{\text{I}}} dT - \sum_{i=2} \frac{c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}}{c_1^{\text{II}} - c_1^{\text{I}}} d\mu_i$$

Si sustituimos en la ecuación de adsorción de Gibbs encontraremos

$$S^{\text{I}} dT + d\delta + \Gamma_1 \left(\frac{S^{\text{I}} - S^{\text{II}}}{c_1^{\text{II}} - c_1^{\text{I}}} dT - \sum_{i=2} \frac{c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}}{c_1^{\text{II}} - c_1^{\text{I}}} d\mu_i \right) + \sum_{i=2} \Gamma_i d\mu_i = 0 \quad ,$$

rearrreglando

$$d\delta = - \left[S^{\text{I}} + \Gamma_1 \frac{S^{\text{I}} - S^{\text{II}}}{c_1^{\text{II}} - c_1^{\text{I}}} \right] dT + \sum_{i=2} \left[\Gamma_i - \Gamma_1 \frac{c_i^{\text{II}} - c_i^{\text{I}}}{c_1^{\text{II}} - c_1^{\text{I}}} \right] d\mu_i \quad .$$

Esta es la ecuación de Gibbs que por un momento se nombra

tura quedaria resumida como

$$d\gamma = -s_1 d\tau - \sum_{i=2} \Gamma_{i,1} d\mu_i$$

Expresión que es la base para toda la teoría de fenómenos de superficie.

CONCLUSIONES.

El expresar a una variable extensiva como la suma de contribuciones de diferentes procesos nos permitió introducir a la coordenada de reacción en la formulación de Tisza-Callen obteniéndose además una relación operacional entre afinidad química y energía libre de Gibbs. Por otra parte la definición de coordenada interna y afinidad termodinámica expresa a la diferencial de la entropía de forma más compacta y simétrica, englobando toda la información sobre la direccionalidad del proceso y condiciones del equilibrio. Así cada afinidad termodinámica contiene información particular. Por ejemplo, como pudimos observar, la afinidad asociada a la energía posee el hecho de igualdad de temperaturas en el equilibrio.

El plantear a la diferencial de la entropía como una suma de productos de afinidades por las diferenciales de las coordenadas internas va más lejos, así escrita toma la forma de una estructura causa-efecto. Retornando a la afinidad asociada a la energía vista como causa (fuerza) y a su coordenada interna como flujo como ejemplo, podemos afirmar lo siguiente. Un cambio de estado se debe a la acción de una fuerza, en este caso esta causa sería una

diferencia de temperaturas, el flujo es la energía; resultado final, igualdad de temperaturas, la fuerza es cero en el equilibrio.

Los primeros términos de la diferencial de la entropía nos proporcionan condiciones de equilibrio, por ejemplo, igualdad de temperaturas, igualdad de presiones e igualdad de potenciales químicos. Sin embargo el término o los términos asociados a la afinidad química nos brindan información adicional. Es precisamente la diferencial de la afinidad química la que nos proporciona las ecuaciones que describen al sistema de manera completa. Recordemos el caso de equilibrio líquido vapor para un sistema bicomponente. Las ecuaciones en ese momento nos permitieron conocer cuando se presentaría un azeotropo y de que tipo sería teniendo de antemano una expresión para la energía libre molar. En el caso de un sistema monocomponente pudimos derivar la ecuación de Clapeyron. Cuando tratamos fenómenos de superficie obtuvimos la ecuación de Gibbs.

Por lo tanto si se logra plantear la diferencial de la afinidad para algún caso particular que se presente se esta en posibilidad de predecir el comportamiento termodinámico del sistema. Parte de la importancia de nuestra formulación reside precisamente en la diferencial de la

afinidad ya que uno temas de la termodinámica aparentemente
te inconexos convirtiendo las aplicaciones de la termodiná
mica en la aplicación.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Callen, H.B. Thermodynamics.
New York, Jhon wiley & Sons, 1960.
- 2.- Malensinski, W. Azeotropy.
London, Interscience Publisher, 1965.
- 3.- Castellan, G.W. Fisicoquímica.
México, Fondo Educativo Interamericano, 1976.
- 4.- Tisza, L. Generalized Thermodynamics.
Cambridge, MIT Press, 1966.
- 5.- Berry, R.S., Rice S.A., Ross, J. Physical Chemistry.
John Wiley & Sons, 1980.
- 6.- Prigogine, I. Introducción a la Termodinámica de Procesos Irreversibles. Selecciones Científicas, Madrid, 1980.
- 7.- Reid, R.C., Sherwood, T.K. The Properties of Gases and Liquids. New York, McGraw-Hill, 1958.
- 8.- Tisza, L. The Conceptual Structure of Physics. Reviews of Modern Physics. Vol. 35, No. 1, pp 151-185, (1963).
- 9.- Sandler, S.I. Chemical and Engineering Thermodynamics.
New York, John Wiley & Sons, 1977.
- 10.- Lewis, G.W., Randall, M. Thermodynamics. Second Ed.
New York, McGraw-Hill, 1961.
- 11.- Hougen, O.A., Watson, K.M. Chemical Process Principles. Part two. Thermodynamics. New York, John Wiley & Sons, 1956.
- 12.- Modell, M., Reid, R.C. Thermodynamics and its Applications.
New Jersey, Prentice-Hall, 1974.