Equilibrio entre fases de sustancias puras

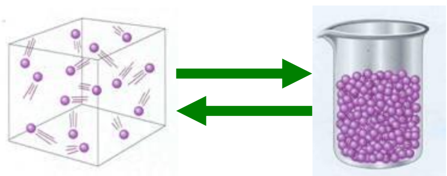
Diagramas de fases con un componente

Ecuaciones de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron

Fases de las sustancias puras

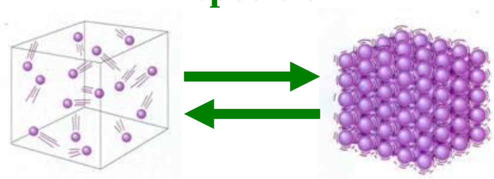
Variando *P* y/o *T* podemos modificar la fase

Condensación



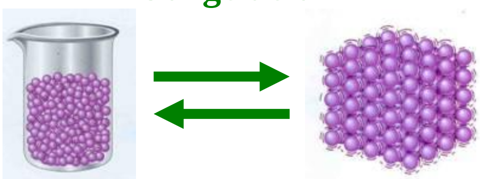
Evaporación

Deposición

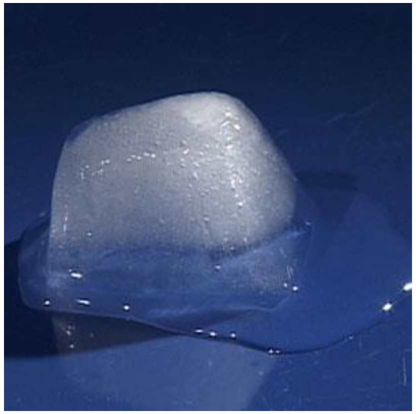


Sublimación

Congelación



Fusión



Fases de las sustancias puras

¿Cuál es la fase más estable para unos valores dados de *P* y *T*?

La que tenga el menor valor de *G* para una misma cantidad de sustancia

De esta forma, $\Delta G < 0$ (espontáneo a *P* y *T* constantes) cuando las otras fases se transforman en la fase con menor *G*

De esta forma, $\Delta G > 0$ (no se produce a *P* y *T* constantes) cuando se intenta transformar la fase con menor *G* en cualquiera de las otras fases

En un diagrama de fases se indica la fase más estable (con menor *G*) para cada valor de *P* y *T*

Criterio de estabilidad

Variación de *G* para la transferencia de masa entre fases a *P* y *T* constantes

Condición de espontaneidad
$dG < 0$

Criterio para la fase más estable

Condición de equilibrio
$dG = 0$

Criterio para el equilibrio entre fases

La G_m de una fase varía con *P* y *T* de acuerdo con:

$$dG_m = -S_m dT + V_m dP$$

Criterio de estabilidad

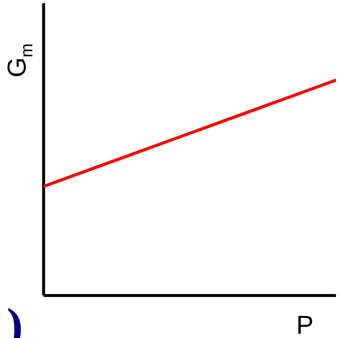
Variación de G_m con la presión

Manteniendo T constante

$$\int_{P_{inic}}^{P} dG_m = \int_{P_{inic}}^{P} V_m dP$$

V_m varía poco con P
Sólidos, líquidos

$$G_m(P) = G_m(P_{inic}) + V_m(P - P_{inic})$$

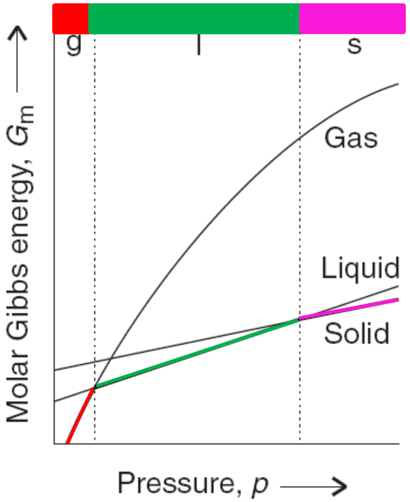


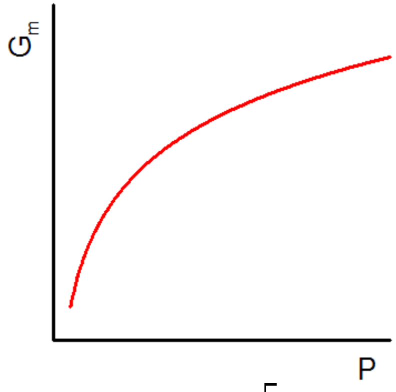
$$G_m(P) = G_m(P_{inic}) + RT\ln\left(\frac{P}{P_{inic}}\right)$$

Gases (ideales)

$$V_m = \frac{RT}{P}$$

Importante para el potencial químico de un gas puro





Criterio de estabilidad

Variación de G_m con la temperatura

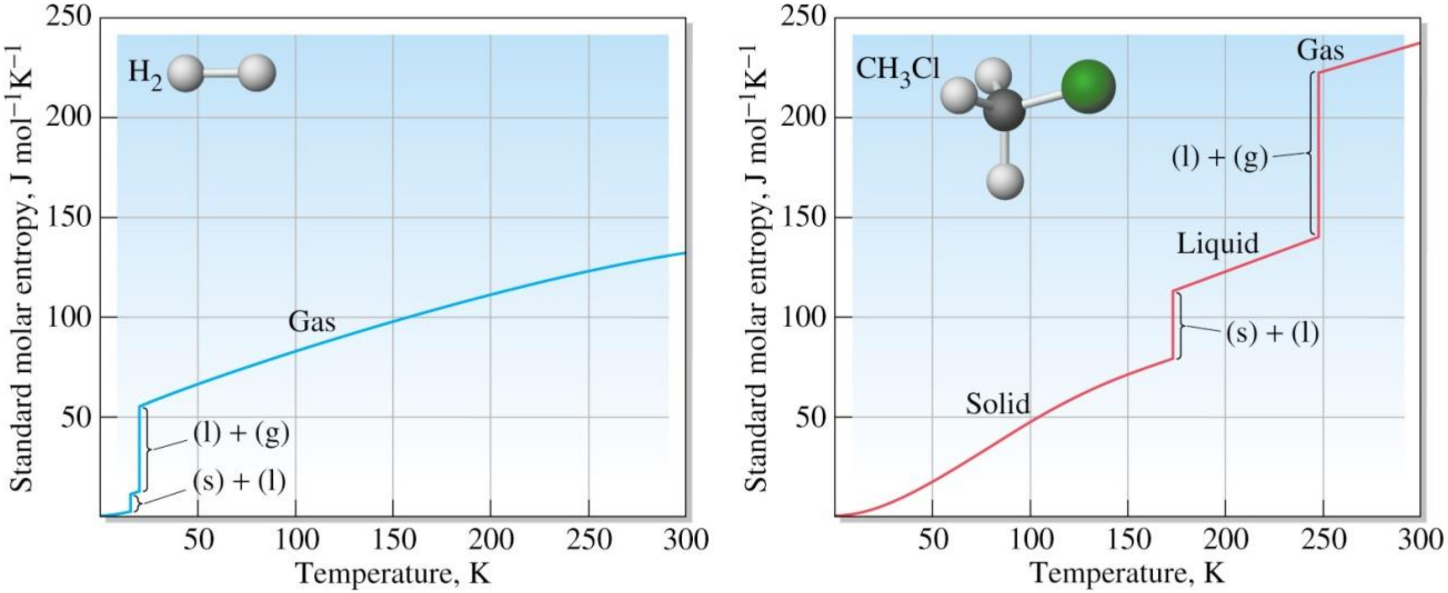
Manteniendo P constante

$$\int_{T_{inic}}^{T} dG_m = -\int_{T_{inic}}^{T} S_m dT$$

Suponiendo que S_m no varía con T

$$G_m(T) = G_m(T_{inic}) - S_m(T - T_{inic})$$

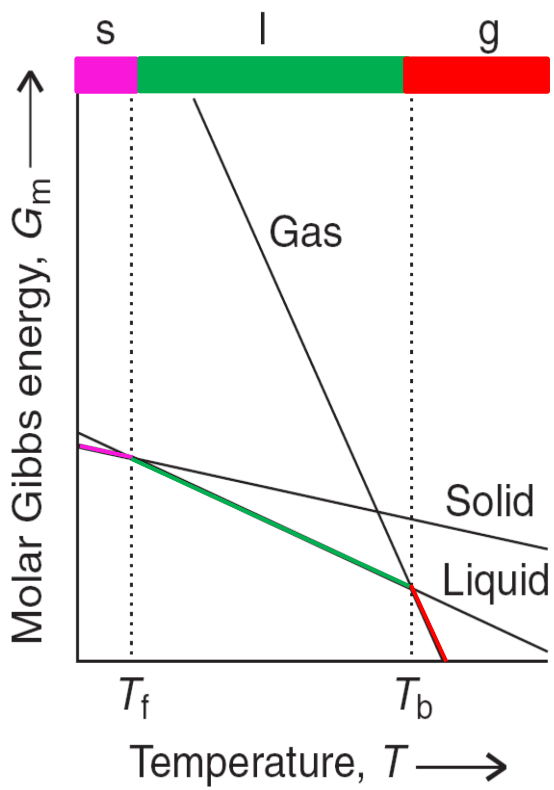
S_m(gas) > S_m(líquido) > S_m(sólido)



Criterio de estabilidad

Variación de G_m con la temperatura

Manteniendo *P* constante



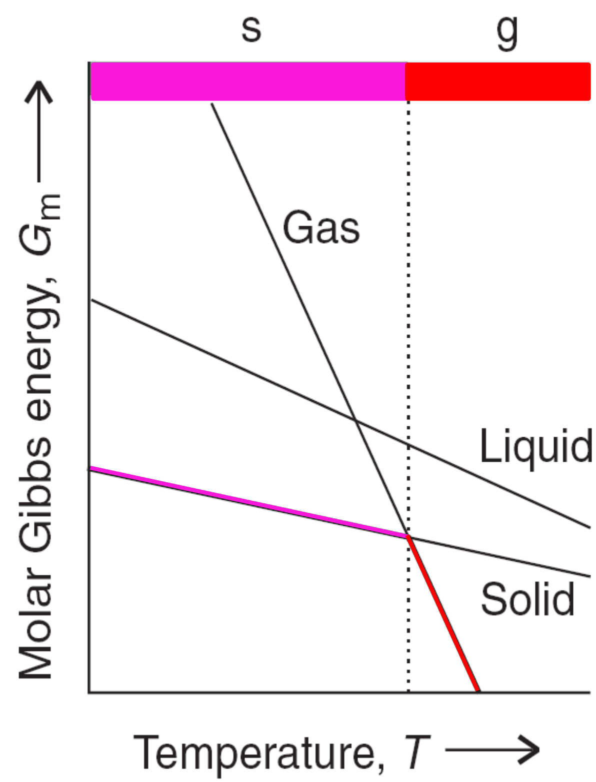


Diagrama de fases

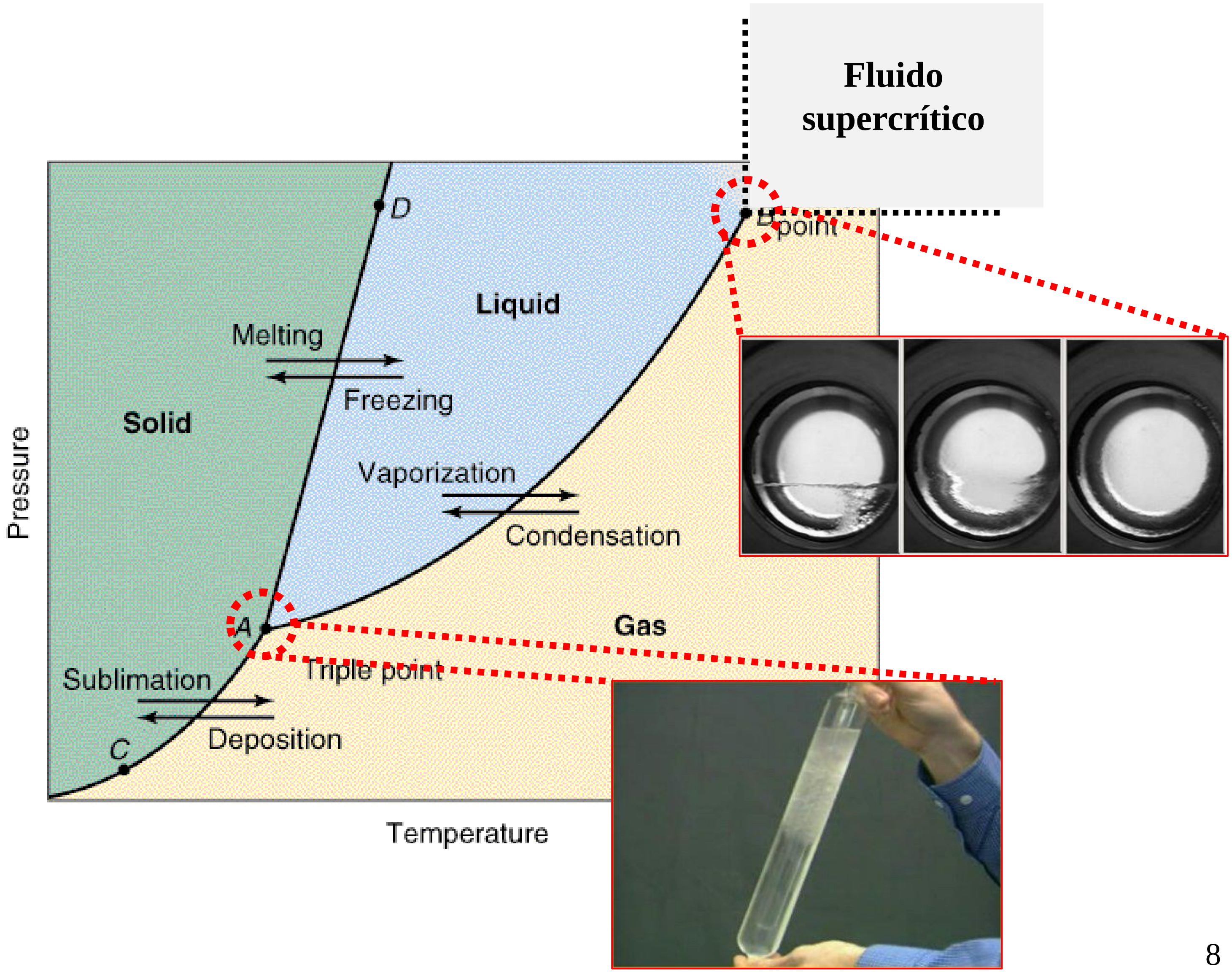
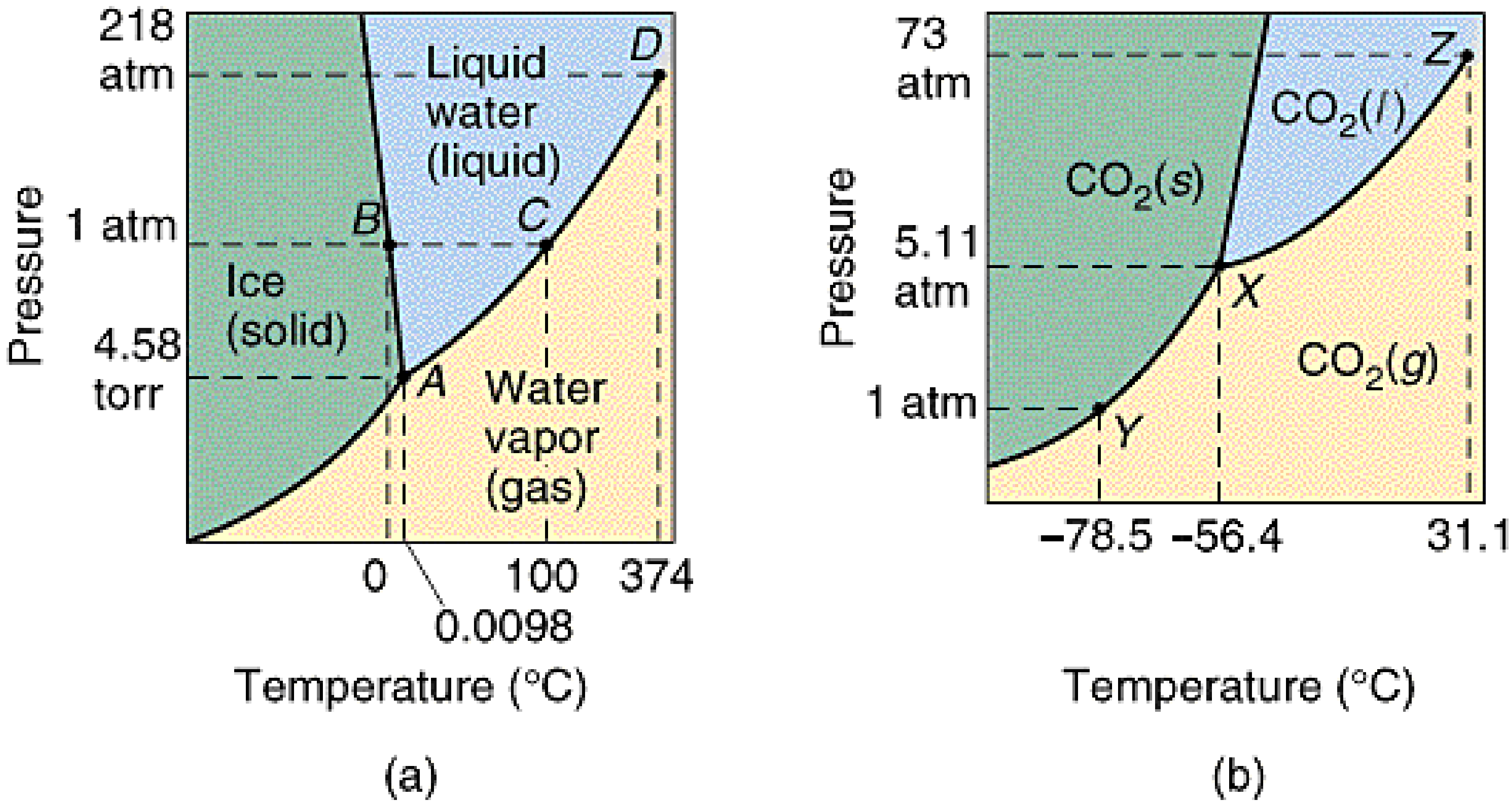


Diagrama de fases



Equilibrio entre fases de sustancias puras

Diagramas de fases con un componente

Ecuaciones de Clapeyron y de Clausius-Clapeyron

Ecuación de Clapeyron

Pendiente de las líneas de coexistencia

Punto de partida $\boxed{G_m^{\alpha}(P,T) = G_m^{\beta}(P,T)}$

$\downarrow$ Perturbación del equilibrio por una variación infinitesimal de P o T a lo largo de una línea de coexistencia

$$\boxed{dG_m^{\alpha} = dG_m^{\beta}}$$

$\downarrow$ $dG_m = V_m dP - S_m dT$

$$\boxed{V_m^{\alpha} dP - S_m^{\alpha} dT = V_m^{\beta} dP - S_m^{\beta} dT}$$

$$\boxed{(V_m^{\beta} - V_m^{\alpha}) dP = (S_m^{\beta} - S_m^{\alpha}) dT}$$

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{(S_m^{\beta} - S_m^{\alpha})}{(V_m^{\beta} - V_m^{\alpha})} = \frac{(\Delta S_m)_{tr}}{(\Delta V_m)_{tr}}}$$

$$1 \text{ mol i } (\alpha) \xrightarrow[(\Delta V_m)_{tr}]{(\Delta S_m)_{tr}} 1 \text{mol i } (\beta)$$

Expresar $(\Delta S_m)_{tr}$ en función de $(\Delta H_m)_{tr}$ $\rightarrow$

Transferencia en condiciones de equilibrio: $(\Delta G_m)_{tr} = 0$
Por otro lado: $(\Delta G_m)_{tr} = (\Delta H_m)_{tr} - T(\Delta S_m)_{tr}$
$\Big\} \; (\Delta S_m)_{tr} = \dfrac{(\Delta H_m)_{tr}}{T}$

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{T(\Delta V_m)_{tr}}}$$

Ec. de Clapeyron

Ecuación de Clapeyron

Pendiente de las líneas de coexistencia

Vaporización (Líquido- Gas)
Sublimación (Sólido-Gas)

$(\Delta H_m)_{tr} > 0$ ya que : $\text{sólido} \rightarrow \text{liquido} \rightarrow \text{gas}$ (Vencer fuerzas intermoleculares)

$(\Delta V_m)_{tr} >> 0$ ya que: $(V_m)_g >> (V_m)_{l,s}$

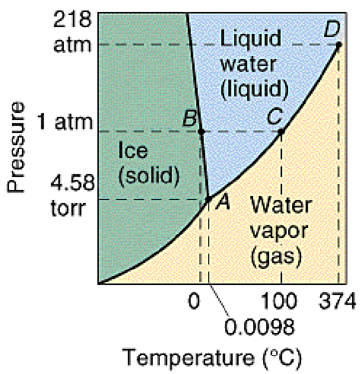
Pendiente de las líneas L-G y V-G es positiva y pequeña

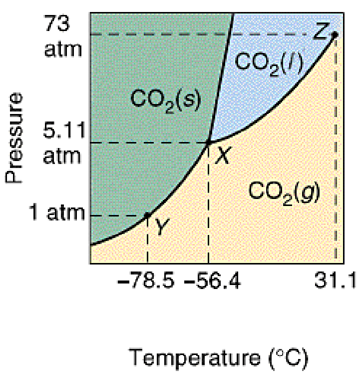
Fusión (Sólido- Líquido)

Generalmente $(\Delta H_m)_{tr} > 0$, $(\Delta V_m)_{tr} > 0$ — Pendiente de la línea S-L es positiva y grande

Algunos casos (H_2O, Ga, Bi) $(V_m)_l < (V_m)_s \rightarrow (\Delta V_m)_{tr} < 0$ — Pendiente de la línea S-L es negativa y grande

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{T(\Delta V_m)_{tr}}$$





Integración de la ecuación de Clapeyron

Equilibrio entre fases condensadas

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{T(\Delta V_m)_{tr}}$$

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{T(\Delta V_m)_{tr}} dT \approx \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{(\Delta V_m)_{tr}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T}$$

$$\int \frac{dx}{x} = \ln x$$

$$P_2 - P_1 \approx \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{(\Delta V_m)_{tr}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

Integración de la ecuación de Clapeyron

Equilibrio con una fase gaseosa

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{T(\Delta V_m)_{tr}} \approx \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{T(V_m)_g}$$

Gas ideal $(V_m)_g = \dfrac{RT}{P}$

$$\frac{dP}{PdT} = \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{RT^2}$$

$$\frac{dx}{x} = d\ln x$$

$$\frac{d\ln P}{dT} \approx \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{RT^2}$$

Integración entre dos estados de equilibrio (P_1,T_1) y (P_2, T_2) con $(\Delta H_m)_{tr} \approx cte$

$$\int_{P_1}^{P_2} d\ln P \approx \frac{(\Delta H_m)_{tr}}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$$

$$\int \frac{dx}{x^2} = -\frac{1}{x}$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) \approx -\frac{(\Delta H_m)_{tr}}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Ecuación de Clausius -Clapeyron