

# “FÍSICA APLICADA Y FISICOQUÍMICA I”

## Tema 5

### Equilibrio de fases en sistemas de un componente

5.1 Regla de las fases

5.2 Condiciones de equilibrio entre fases

5.3 Diagrama de fases de una sustancia pura

5.4 Ecuaciones de Clapeyron y Clausius-Clapeyron

Sistemas fisicoquímicos → sistemas complejos

- varios componentes
- varias fases

**¿número de variables necesario para caracterizar un sistema?**



### Regla de las fases

(ecuación que permite fijar el estado de un sistema)

debemos definir {

- fase
- componente
- grados de libertad

**FASE (F):** cada una de las partes homogéneas de que consta un sistema

#### Ejemplos:

a)  $\text{H}_2\text{O (l)} + \text{H}_2\text{O (g)}$

$$C = 1; F = 2$$

b) Mezcla de gases

$$F = 1$$

c) dos líquidos: etanol +  $\text{H}_2\text{O (l)}$

$$C = 2; F = 1$$

d) dos líquidos:  $\text{H}_2\text{O (50\%)} + \text{CCl}_4 (50 \%)$

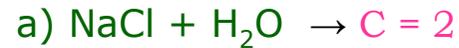
$$C = 2; F = 2$$

e) n sustancias sólidas

$$F = n \text{ (si no hay aleaciones)}$$

**NÚMERO DE COMPONENTES DE UN SISTEMA (C):** número de especies químicas "independientes" necesario para describir la composición de cada fase

### Ejemplos:



### En la práctica:

**C** =  $n^{\circ}$  especies químicas diferentes -  $n^{\circ}$  equilibrios entre ellas -  $n^{\circ}$  de restricciones tipo balance de materia o de carga

**NÚMERO DE GRADOS DE LIBERTAD DE UN SISTEMA (L):** número de variables intensivas necesarias para fijar su estado

### Ejemplos:

- a) Sustancia PURA (un componente), en una  sola fase , la experiencia nos dice que se necesitan  2 variables intensivas  para fijar el estado del sistema; p. ej.  $P$  y  $T$  (*2 grados de libertad o bivalente*)

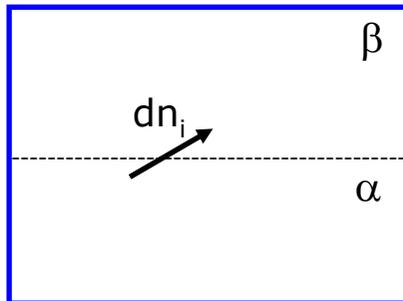
El número de grados de libertad (L) se relaciona con el número de fases (F) y de componentes (C) por la ecuación conocida como **regla de las fases**, que no vamos a demostrar y cuyo enunciado es:

$$L = C + 2 - F$$

## 5.2 Condiciones de equilibrio entre fases *Tema 5. Equilibrio fases sist. de un componente*

Un sistema de varios componentes y varias fases debe cumplir unos **requisitos para encontrarse en equilibrio**:

- La temperatura debe ser la misma (**equilibrio térmico**)
- La presión deber ser la misma (**equilibrio mecánico**)
- El potencial químico de cada componente debe ser el mismo en cada fase (**equilibrio material**). Justificación de esta última condición:



Supongamos un sistema con dos regiones  $\alpha$  y  $\beta$ :

- $\mu_i^\alpha$  y  $\mu_i^\beta$  son los potenciales químicos de una sustancia  $i$  en cada fase
- Para el paso de  $dn_i$  de la fase  $\alpha$  a la  $\beta$ , a  $T$  y  $P$  y las cantidades de los demás componentes ctes, las variaciones de  $G$  en cada fase serán:

$$dG^\alpha = \mu_i^\alpha dn_i^\alpha \qquad dG^\beta = \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

puesto que  $dn_i^\alpha = -dn_i^\beta$  y  $G$  es una propiedad extensiva ( $dG = dG^\alpha + dG^\beta$ ), la variación de  $G$  total en el proceso será:

$$dG = dG^\alpha + dG^\beta = (\mu_i^\beta - \mu_i^\alpha) dn_i^\beta$$

## 5.2 Condiciones de equilibrio entre fases *Tema 5. Equilibrio fases sist. de un componente*

---

- Puesto que  $dn_i^\beta > 0$ , si  $\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta \Rightarrow dG < 0$  (proceso espontáneo)  
(el componente  $i$  fluye espontáneamente de mayor a menor potencial químico)
- Cuando  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \Rightarrow dG = 0$  (equilibrio)

### Resumen de las condiciones de equilibrio:

$$T^\alpha = T^\beta = \dots \quad \text{equilibrio térmico}$$

$$P^\alpha = P^\beta = \dots \quad \text{equilibrio mecánico}$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta = \dots \quad \text{equilibrio material}$$

## 5.3 Diagrama de fases de una sustancia pura *Tema 5. Equilibrio fases sist. un componente*

Según las condiciones de  $T$ ,  $P$  y composición, un sistema puede encontrarse en:

- fase sólida, líquida o gaseosa
- distintas situaciones de equilibrio entre fases

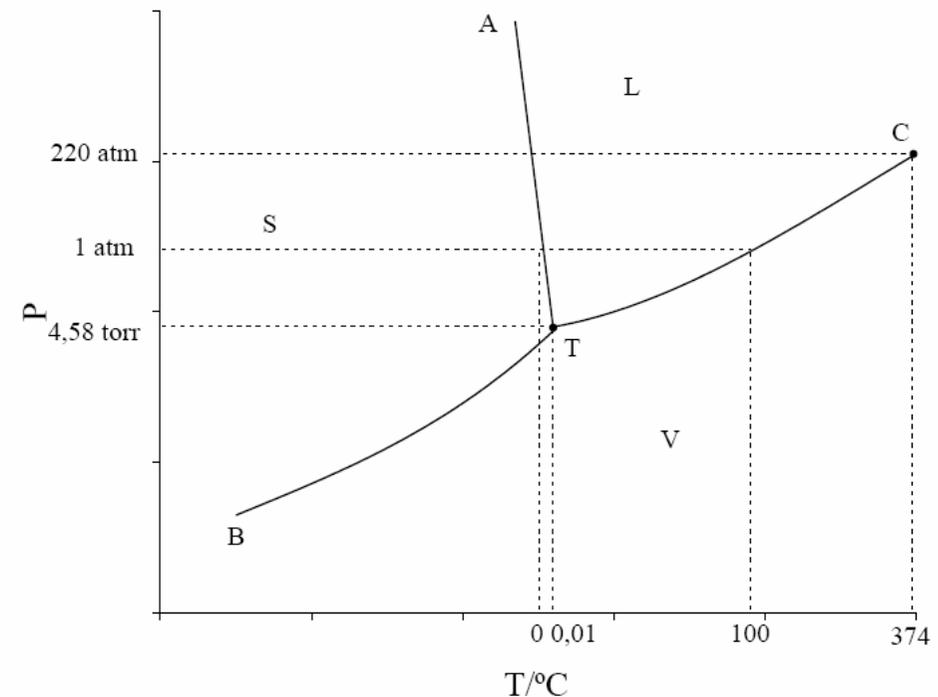
### Diagrama de fases

(variables = variables de estado  $T$ ,  $P$  y alguna concentración,  $X$  ó %)

### Diagrama de fases de una sustancia pura: diagrama $P$ - $T$

#### Ejemplo: diagrama de fases del agua

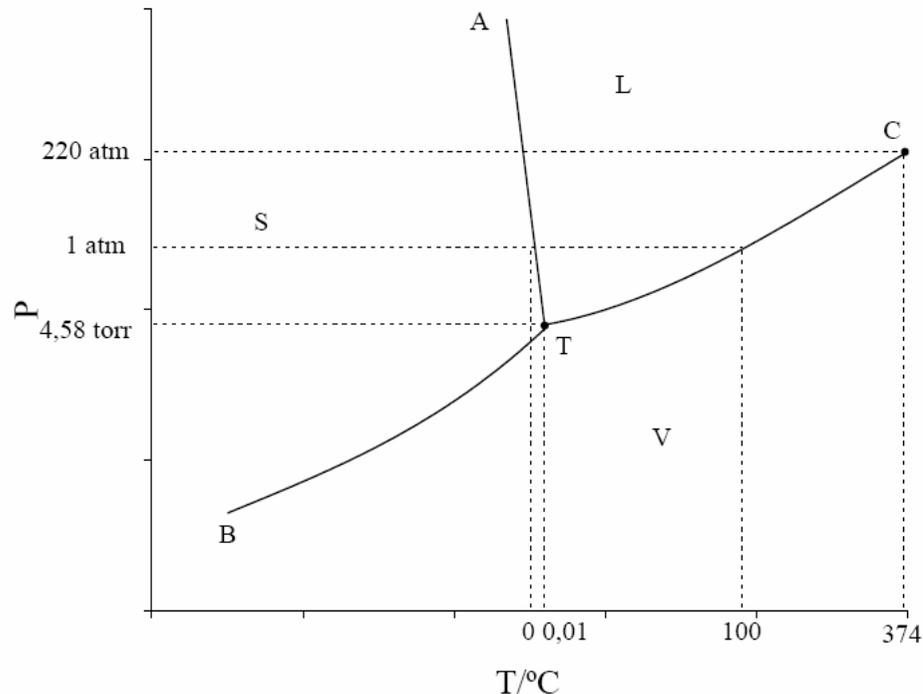
- **3 zonas:** agua sólida (hielo), líquida y vapor  
( $C = 1$ ,  $F = 1$ ,  $L = 2$ ,  $T$  y  $P$ )
- **líneas de separación entre zonas:**  
equilibrio S-L, L-V y S-V  
( $C = 1$ ,  $F = 2$ ,  $L = 1$ ,  $T$  y  $P$  no independientes)



**Nota:** no representado a escala y no se incluyen presiones muy altas en las que existen distintas formas de cristalización del hielo

## 5.3 Diagrama de fases de una sustancia pura *Tema 5. Equilibrio fases sist. un componente*

### Ejemplo: diagrama de fases del agua



### Ejemplo: equilibrio L-V

- a  $P = 1 \text{ atm} \Rightarrow 100^\circ\text{C}$
- Interpretación de la curva.  $T$  ebullición a  $\neq P$  ó  $P$  vapor de agua líquida a  $\neq T$

**Punto crítico (C):**  $T_c$  (374 °C) y  $P_c = 220 \text{ atm}$

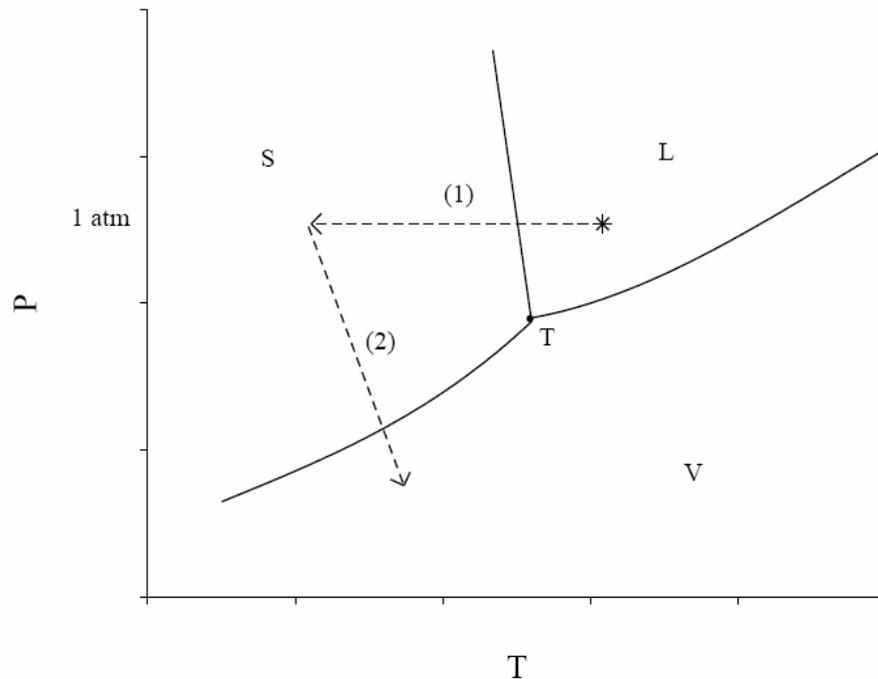
Si estamos a una presión constante de 1 atm:

- al calentar hielo a  $P = 1 \text{ atm}$ , en  $0^\circ\text{C}$  se alcanza el equilibrio S-L (fusión del hielo)
- $0^\circ\text{C} < T < 100^\circ\text{C}$  agua líquida; a  $T = 100^\circ\text{C}$ , equilibrio L-V (el agua hierve )
- a  $T > 100^\circ\text{C}$ , vapor de agua

**Punto triple (T):**  $L = 0$  (invariante),  $P = 4,58 \text{ Torr}$  y  $T = 0,01^\circ\text{C}$ , equilibrio S, L y V; desde 1954 sirve para establecer la escala absoluta de temperatura (unidad: Kelvin  $\equiv$  (intervalo entre cero absoluto y punto triple)/273,16)

## 5.3 Diagrama de fases de una sustancia pura *Tema 5. Equilibrio fases sist. un componente*

**Liofilización:** técnica habitualmente utilizada en las industrias farmacéutica y alimentaria



Procedimiento para eliminar prácticamente toda la humedad de una sustancia sólida (fundamentalmente agua)

**Opciones:**

a) Calentar la sustancia por encima de la  $T$  de ebullición del agua (inadecuado para sustancias termolábiles)

b) A  $P$  cte: enfriamiento desde las condiciones de laboratorio (\*) hasta una  $T$  en la que los restos de humedad se congelan (cristales de hielo en el seno del sólido),  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; conectar el recipiente (liofilizador) a vacío: sublimación

**Ventajas:**

- Se evitan temperaturas elevadas y así posibles alteraciones de la sustancia
- Se elimina la práctica totalidad del agua
- La sustancia liofilizada adquiere una estructura porosa que la hace fácilmente soluble

**Usos en la industria farmacéutica:**

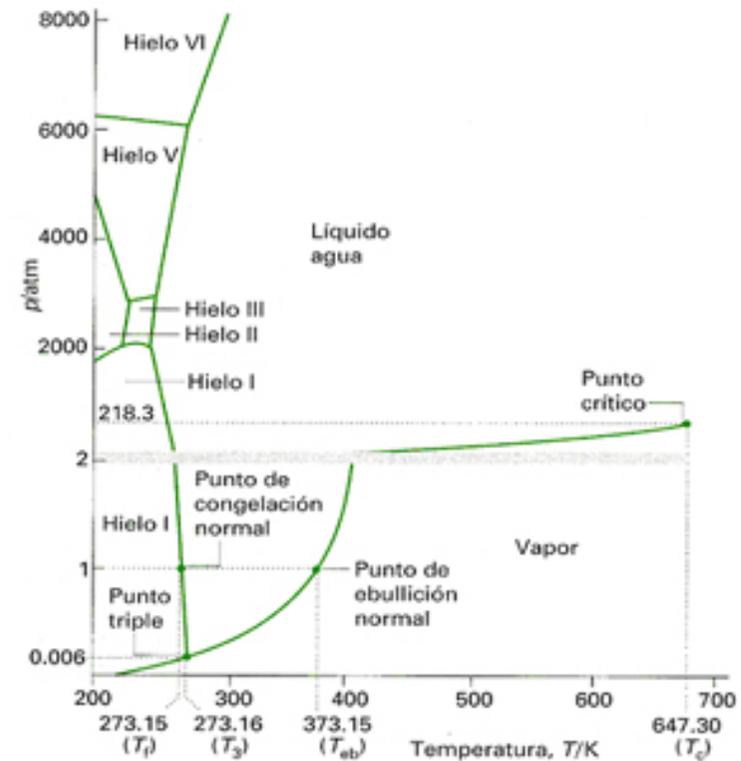
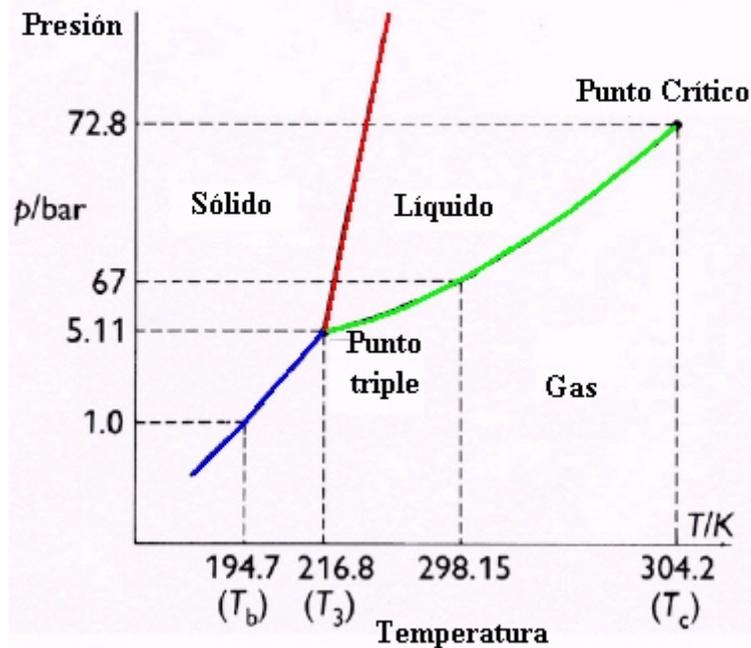
Desecado de antibióticos, vitaminas, hormonas, plasma sanguíneo, sueros, vacunas, enzimas, componentes vegetales y otros materiales delicados

## 5.4 Ecuaciones de Clapeyron y Clausius-Clapeyron

## Tema 5. Equilibrio fases sist. un componente

- Esquema del diagrama de fases del  $\text{CO}_2$
- Esquema del diagrama de fases del  $\text{H}_2\text{O}$

### EL DIAGRAMA DE FASES DEL $\text{CO}_2$



La regla de las fases nos dice que para una sustancia pura con dos fases en equilibrio,  $T$  y  $P$  no son independientes ( $L = 1$ )



### Ecuaciones que relacionan $T$ y $P$

- Si tenemos dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio, debe cumplirse:

$$\bar{G}^{\alpha} = \bar{G}^{\beta}$$

- Si el sistema pasa a un estado de equilibrio infinitesimalmente próximo:

$$\bar{G}^{\alpha} + d\bar{G}^{\alpha} = \bar{G}^{\beta} + d\bar{G}^{\beta}$$

Comparando las dos ecuaciones:  $d\bar{G}^{\alpha} = d\bar{G}^{\beta}$

Teniendo en cuenta que :  $d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT$

$$\bar{V}^{\alpha}dP - \bar{S}^{\alpha}dT = \bar{V}^{\beta}dP - \bar{S}^{\beta}dT$$

y reordenando:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Recordando el valor de la entropía en un cambio de fase reversible:  $\Delta S = \Delta H/T$ :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

### Ecuación de Clapeyron

Generalmente la  $T$  de fusión de un sólido aumenta con  $P$  ( $dP/dT > 0$ ); en el agua y alguna otra sustancia ocurre lo contrario puesto que la densidad del líquido es mayor que la del sólido  $\Rightarrow \Delta V < 0$ .

- ¿cómo cambia la  $T$  de fusión de un sólido con la  $P$ ?

$$dP = \frac{\Delta H_f}{\Delta V_f} \frac{dT}{T}$$

- Si una de las fases en equilibrio es gaseosa, la ecuación de Clapeyron se puede modificar. Consideremos el equilibrio L-V:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T \Delta V_v} \approx \frac{\Delta H_v}{TV_g} \quad (\text{donde } \Delta V_v = V_g - V_l \approx V_g)$$

- Si además el gas se comporta como ideal:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\overline{\Delta H}_v}{RT^2}$$

Separando variables:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\overline{\Delta H}_v}{RT^2} dT$$

**Ecuación de Clausius-Clapeyron**

- ✓ Integrando entre los estados 1 y 2 y suponiendo  $\Delta H_v$  constante:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\overline{\Delta H}_v}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Permite obtener la  $P$  (ó  $T$ ) de equilibrio L-V conociendo  $T$  (ó  $P$ ) y una pareja de valores  $T$ - $P$

- ✓ Si se hace una integración indefinida:

$$\ln P = -\frac{\overline{\Delta H}_v}{R} \frac{1}{T} + cte$$

Permite obtener  $\Delta H_v$  a partir de medidas experimentales de presiones de vapor a distintas temperaturas