Tema 6

Equilibrio de Fases

Equilibrio

Mecánico

$P_\alpha > P_\beta$

$\downarrow dV$

$P_\alpha = P_\beta$

Térmico

$T_\alpha > T_\beta$

$\downarrow dq$

$T_\alpha = T_\beta$

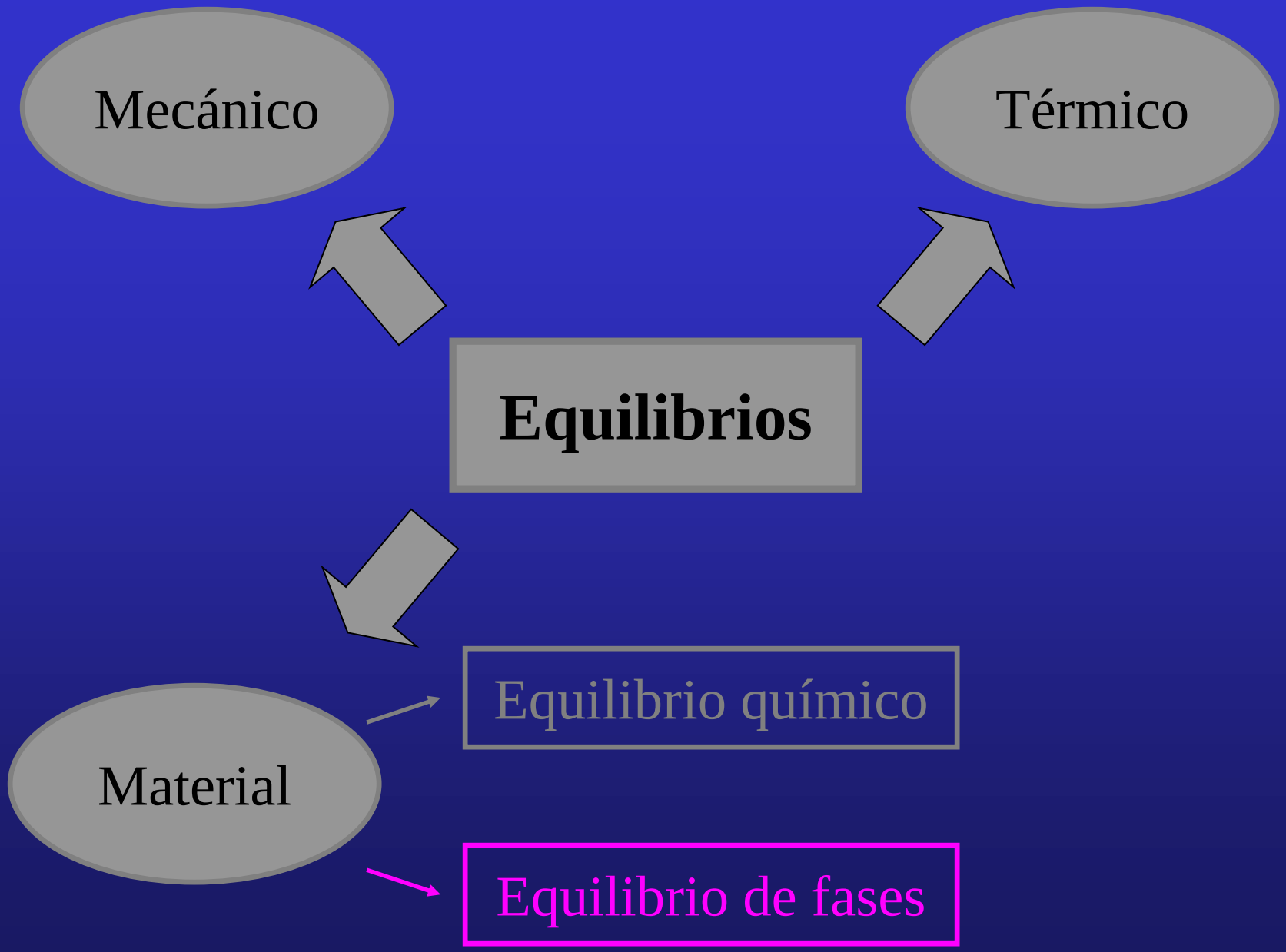
Material

- Equilibrio químico
- Equilibrio de fases

$\mu_i^\alpha > \mu_i^\beta$

$\downarrow dn_i$

$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$


Mecánico
Térmico
Equilibrios
Material
Equilibrio químico
Equilibrio de fases

CONTENIDO

1.- Conceptos Básicos.

- Fases y Transiciones de Fase.
- Equilibrio material entre Fases.
- Regla de las Fases

2.- Diagramas de Fase en Sistemas de un Componente.

- Equilibrio líquido-gas, sólido-gas. Curvas de presión de vapor.
- Efecto de T y P en las transiciones de fase.

3.- Equilibrio de Fases en Sistemas Multicomponentes.

1 CONCEPTOS BÁSICOS. FASES Y TRANSICIONES DE FASE.

Fase: Porción homogénea de un sistema.
Las propiedades macroscópicas intensivas son idénticas en cualquier punto del sistema

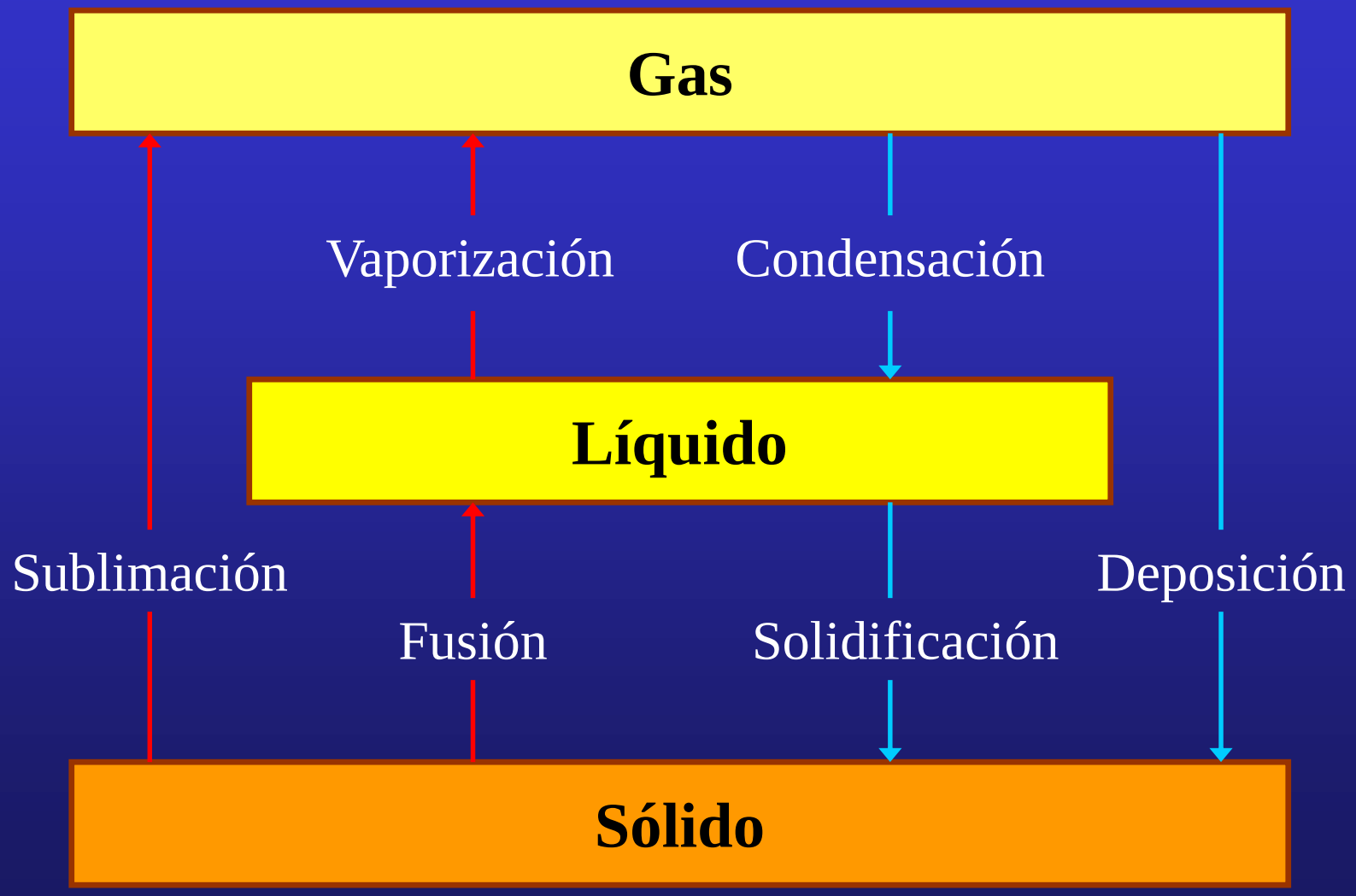
Varios componentes

Sistema homogéneo:
Formado por una fase.

Sistema heterogéneo:
Formado por más de una fase.

Un solo componente
(sustancia pura)

Transición de fase: Conversión de una fase en otra.

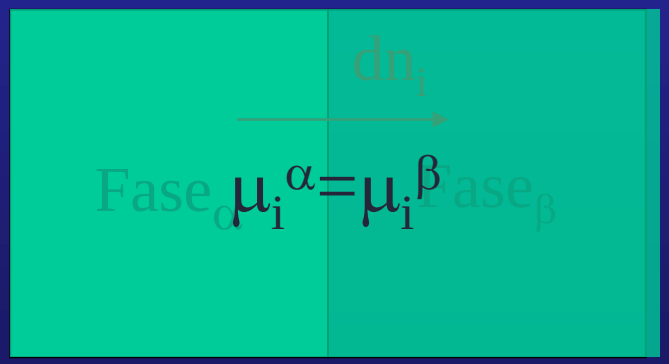


¿Cómo se alcanza el equilibrio material entre fases?

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{\alpha}\sum_{i} \mu_i^{\alpha} dn_i \leq 0$$

Si el sistema está en equilibrio térmico y mecánico y lo suponemos constituido por dos fases:

$$\mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} \leq 0 \xrightarrow{-dn_i^{\alpha} = dn_i^{\beta} = dn_i} \left(\mu_i^{\beta} - \mu_i^{\alpha}\right) dn_i \leq 0$$



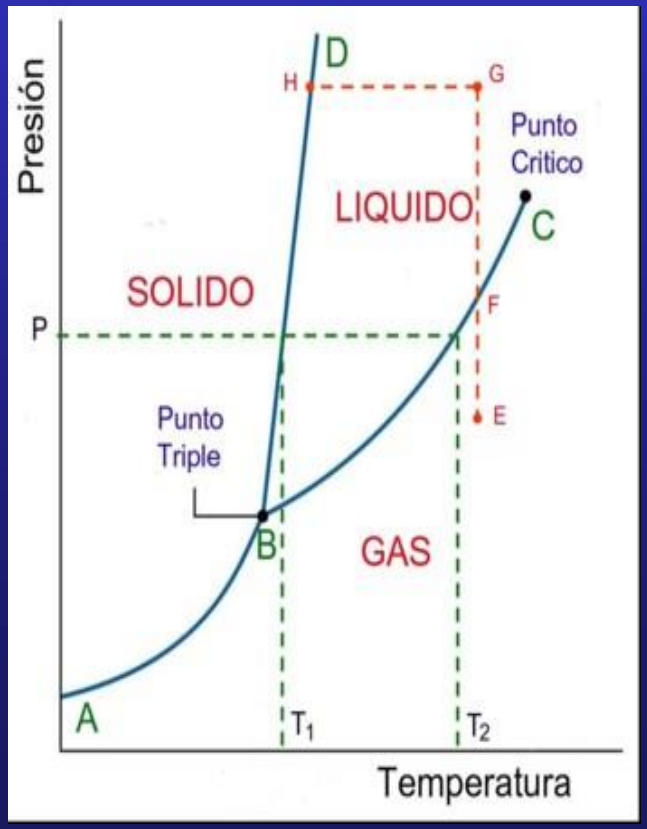
$$\mu_i^{\beta} \leq \mu_i^{\alpha}$$

Alcanzándose el equilibrio cuando el potencial químico en ambas fases es el mismo

Equilibrio Material

Regla de las fases

Para caracterizar completamente sistema termodinámico es necesario conocer el valor de un número de variables intensivas independientes.



$$L = C - F + 2$$

Sustancia pura: C = 1

F = 1	L = 1 - 1 +2 = 2	T y P
F = 2	L = 1 - 2 +2 = 1	T (o P)
F = 3	L = 1 - 3 +2 = 0	

Cuando en el sistema ocurren **r** reacciones químicas, el número de variables independientes se reducen

$$\mathbf{L = C - F + 2 - r}$$

Si además existen relaciones estequiométricas o de conservación de la electroneutralidad, el número de variables intensivas independientes es menor

$$\mathbf{L = C - F + 2 - r - a}$$

Mezcla gaseosa : N_2, H_2 y NH_3:

C = 3

F = 1 L = 3 - 1 +2 = 4 T , P, X_1 y X_2

Mezcla gaseosa : N_2, H_2 y NH_3 con catalizador

C = 3 F = 1

r = 1 $2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3\,H_2$

L = 3 – 1 + 2 – 1 = 3 T, P, X_1 (K_P)

Cuando en el sistema ocurren **r** reacciones químicas, el número de variables independientes se reducen

$$\mathbf{L = C - F + 2 - r}$$

Si además existen relaciones estequiométricas o de conservación de la electroneutralidad, el número de variables intensivas independientes es menor

$$\mathbf{L = C - F + 2 - r - a}$$

Mezcla gaseosa : N_2, H_2 y NH_3:

C = 3

F = 1 L = 3 - 1 +2 = 4 T , P, X_1 y X_2

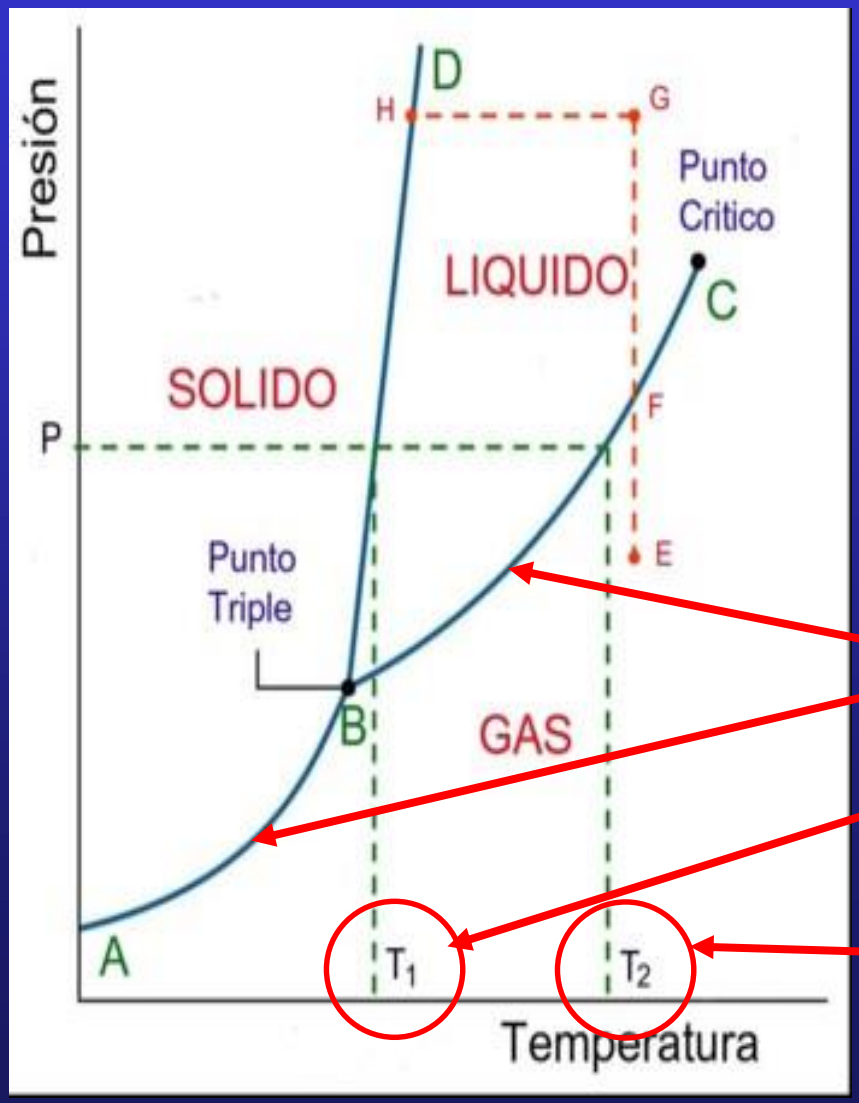
NH_3 con catalizador para establecer el equilibrio

$2NH_3 \leftrightarrow N_2 + 3\ H_2$

C = 3 F = 1 r = 1 a = 1 $[X(H_2) = 3X(N_2)]$

L = 3 – 1 + 2 – 1 - 1 = 2 T, P

2 DIAGRAMA DE FASES EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE.



Punto de ebullición normal:
Temperatura a la que la presión de vapor del líquido es igual a la presión de 1 bar (o 1 atm).

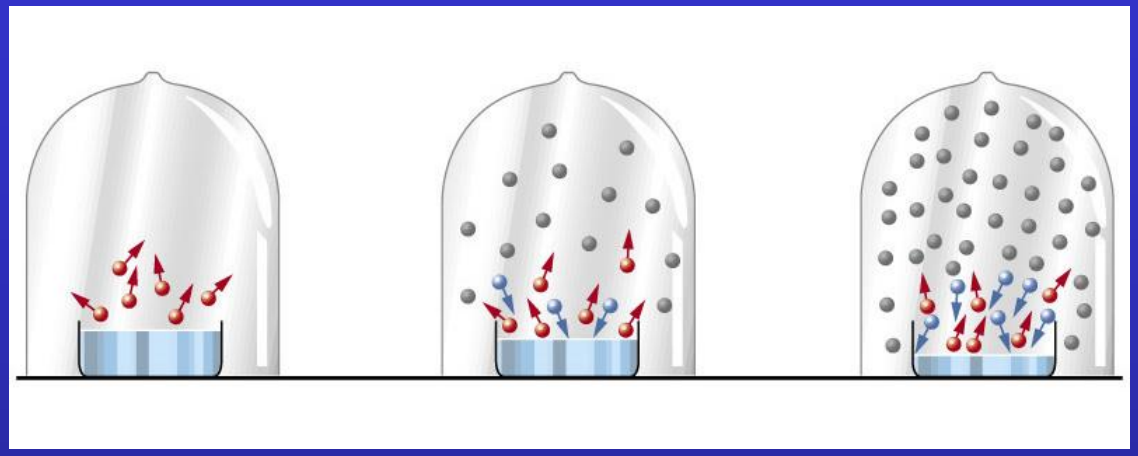
Punto de fusión normal:
Temperatura a la que funde el sólido si la presión es de 1 bar.

Curvas de Presión de Vapor

Temperatura de fusión a P

Temperatura de ebullición a P

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR. CURVAS DE PRESIÓN DE VAPOR.



Sistema cerrado

$$\mu_T^{gas} < \mu_T^{liq} \xrightarrow[\mu_i^{gas}(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln\frac{P_i}{P^0}]{P_i = X_i P} \mu_T^{gas} = \mu_T^{liq}$$

Cuando la velocidad de evaporación iguala la velocidad de condensación $\longrightarrow$ **Equilibrio entre las fases**

$$H_2O\ (l) \leftrightarrow H_2O\ (g)$$

¿Cómo varía la presión de vapor con la temperatura?

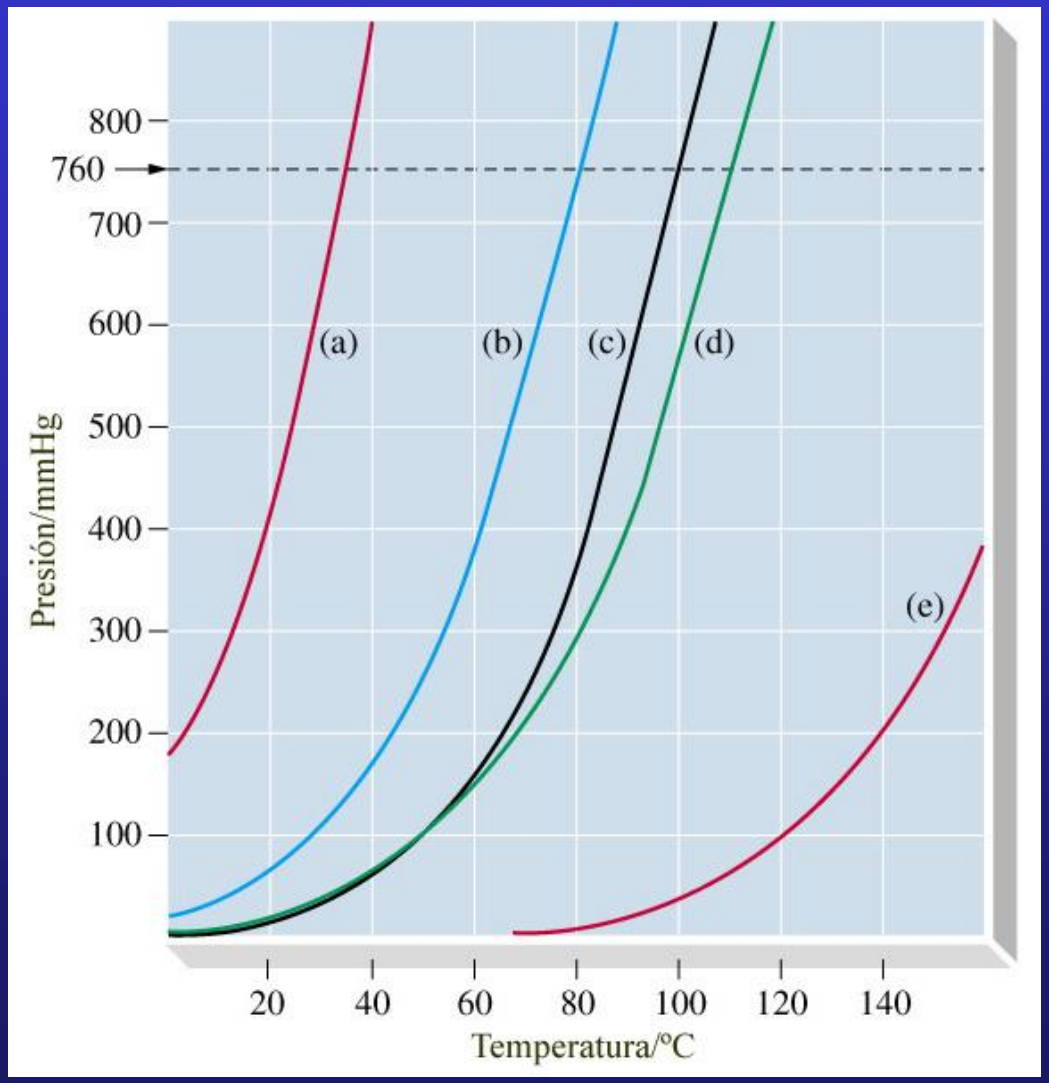
$$\mu_i^{gas}(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln\frac{P_i}{P^0}$$

¿Cuándo hierve un líquido?

Sistema abierto

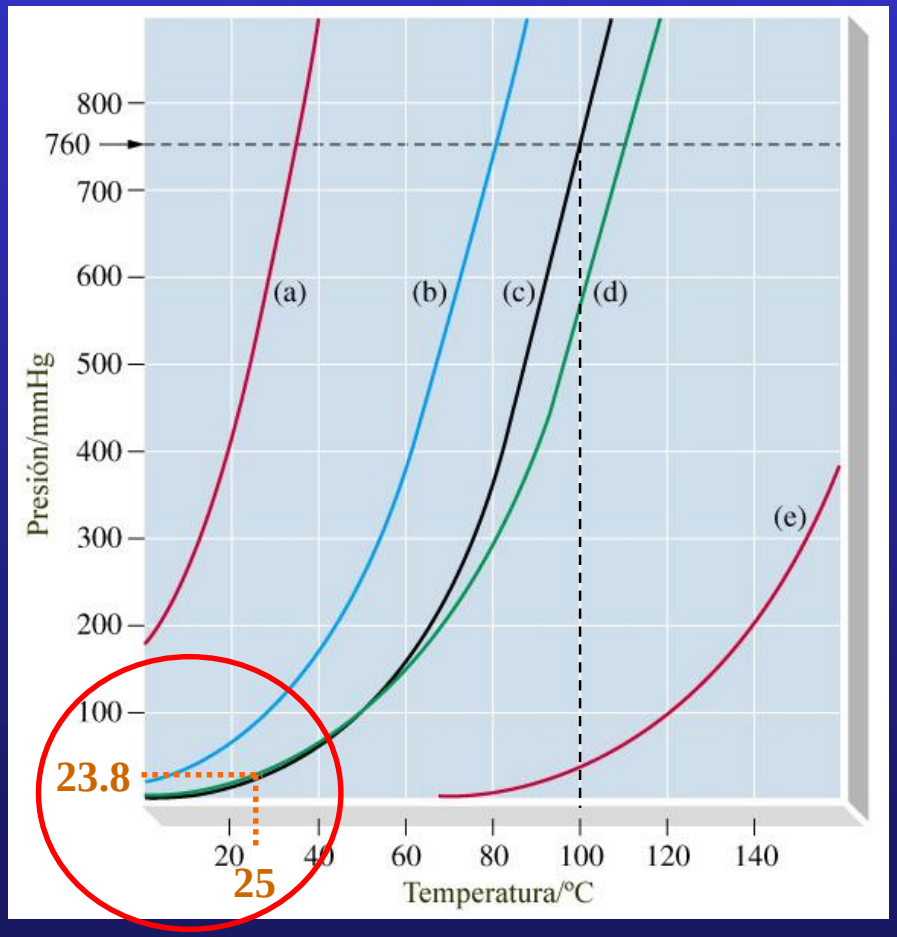
A la T a la que $P_{vap} = P_{ext}$

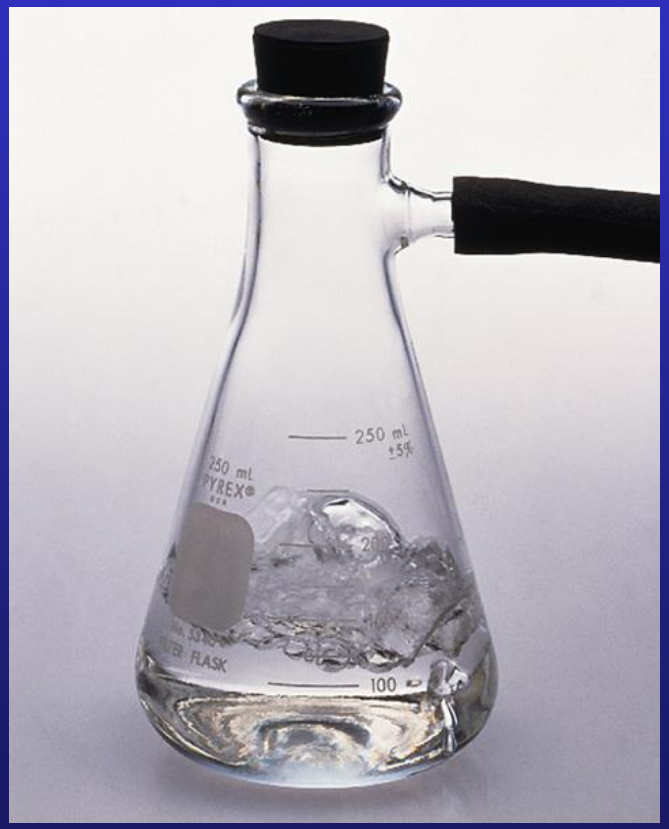
ya que es posible la formación de burbujas de vapor en el interior del líquido.



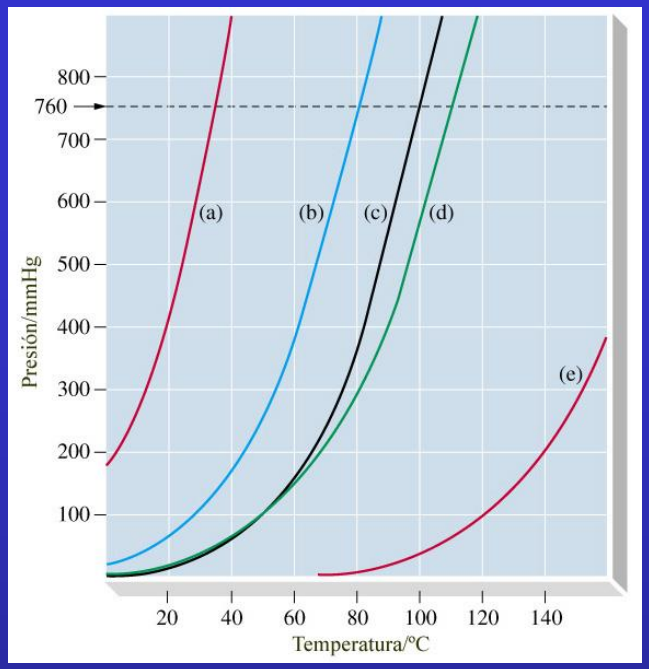
a) Éter dietílico, b) benceno, c) agua, d) tolueno, e) anilina

Lectura alternativa de las curvas:
El punto de ebullición de un líquido varía con la presión





Consecuencias



Monte Kilimanjaro (Tanzania)
5895 m de altitud, P = 350 mmHg → T_{eb} (agua) = 79ºC

Aplicaciones

Olla rápida

$P \approx 2$ atm

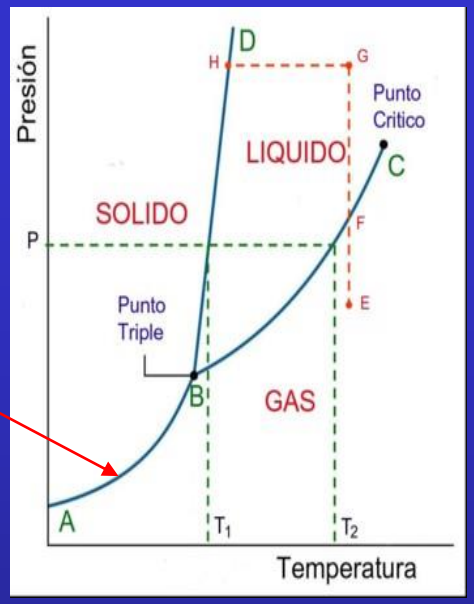
$\Downarrow$

T_{eb} (agua) $\approx 120^{o}C$

Tiempos de cocción más rápidos

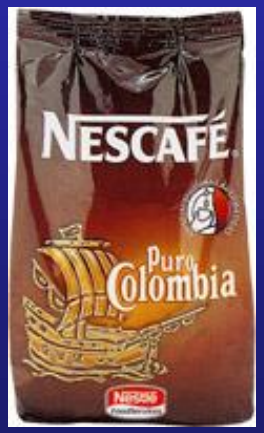
EQUILIBRIO SÓLIDO-VAPOR. CURVAS DE PRESIÓN DE VAPOR.

$$\mu_{T,P}^{solido} = \mu_{T,P}^{gas}$$



Sublimación: sólido→gas

Liofilización: deshidratación a baja presión

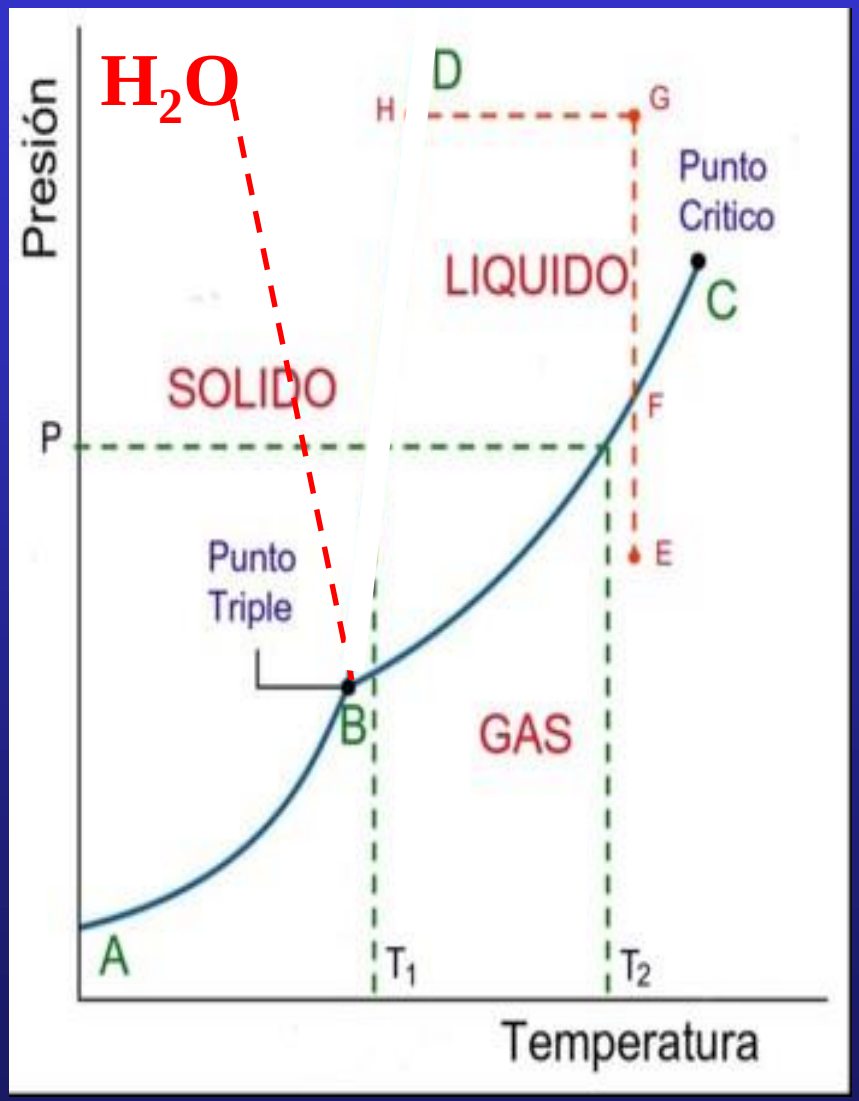


1) Congelar café molido
2) Disminuir la presión
3) El agua sólida pasa a agua gas, que se elimina.

Ventajas:

* Evita secado por calentamiento (destruiría moléculas del sabor)
* Evita que se estropee (en ausencia de agua no crecen bacterias)

Diagrama de fases de una sustancia pura



Curvas de equilibrio entre fases

Cada punto (P_E, T_E) da una pareja de valores (P, T) en los cuales existe equilibrio entre 2 fases, $\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$

$$\begin{cases} \mu^{gas} < \mu^{liq} \\ \mu^{gas} < \mu^{solido} \end{cases}$$

Isotérmicamente, $\Delta V<0$

$\Delta\rho_{gas} > 0$

$$(P_F, T_F = T_E) \begin{cases} \mu^{gas} = \mu^{liquido} < \mu^{solido} \end{cases}$$

Isotérmicamente, $\Delta V<0$

$\Delta\rho_{liquido} > 0$

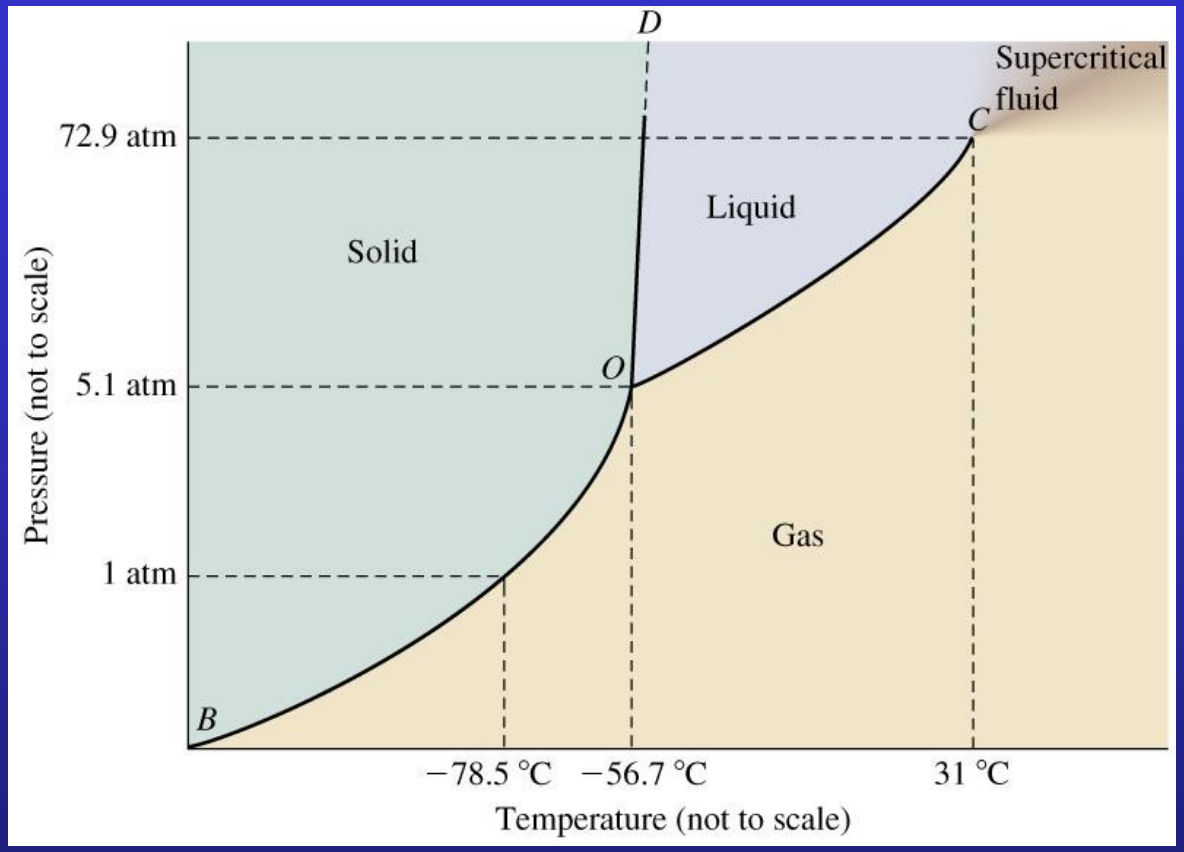
$$(P_G, T_G = T_E) \begin{cases} \mu^{liquido} < \mu^{gas} \\ \mu^{liquido} < \mu^{solido} \end{cases}$$

Isobáricamente, $\Delta T<0$

$\Delta\rho_{liquido} > 0$

$$(P_H = P_G, T_H) \begin{cases} \mu^{liquido} = \mu^{solido} \end{cases}$$

Diagrama de fases del CO_2



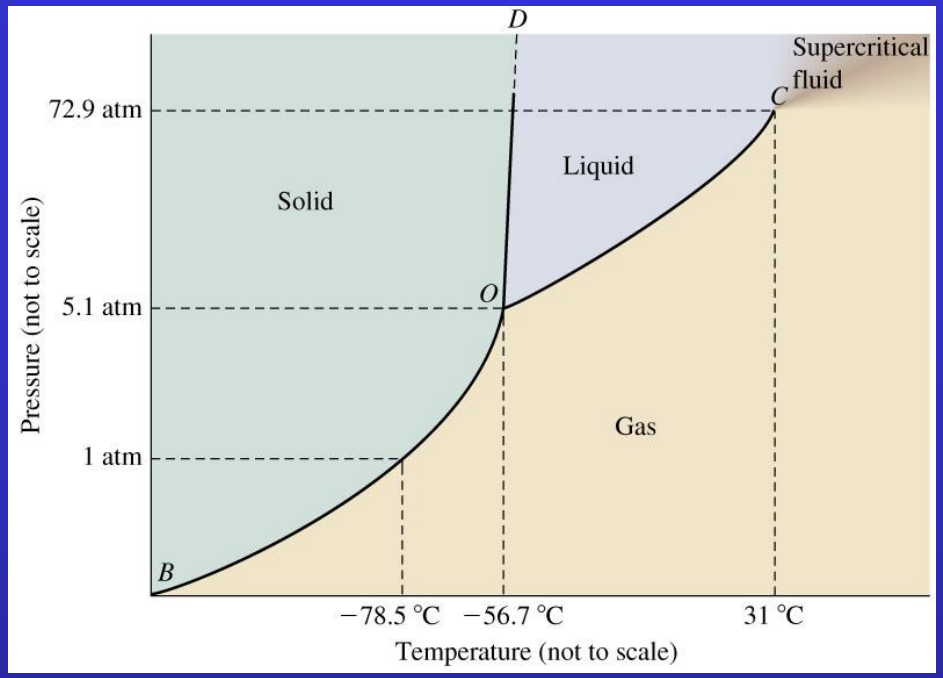
Curva pto. fusión: Pendiente positiva

Como $P_{PT} > 1$ atm

Sublima

Utilidad: efectos de humo y niebla

CO_2 (s): hielo seco

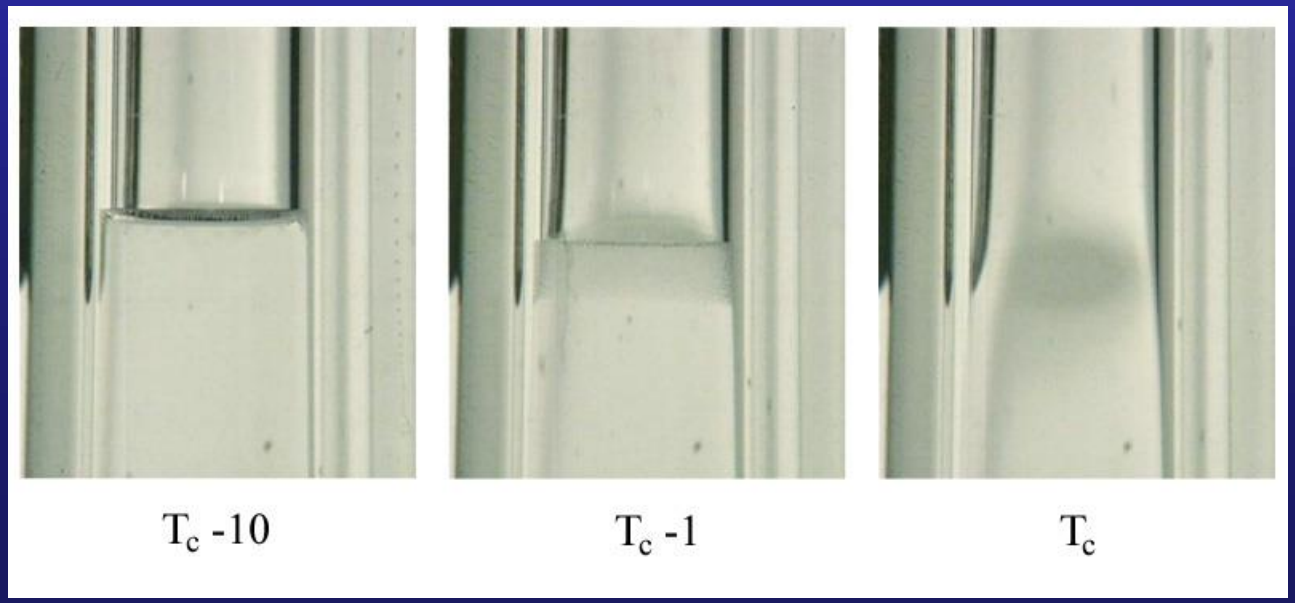


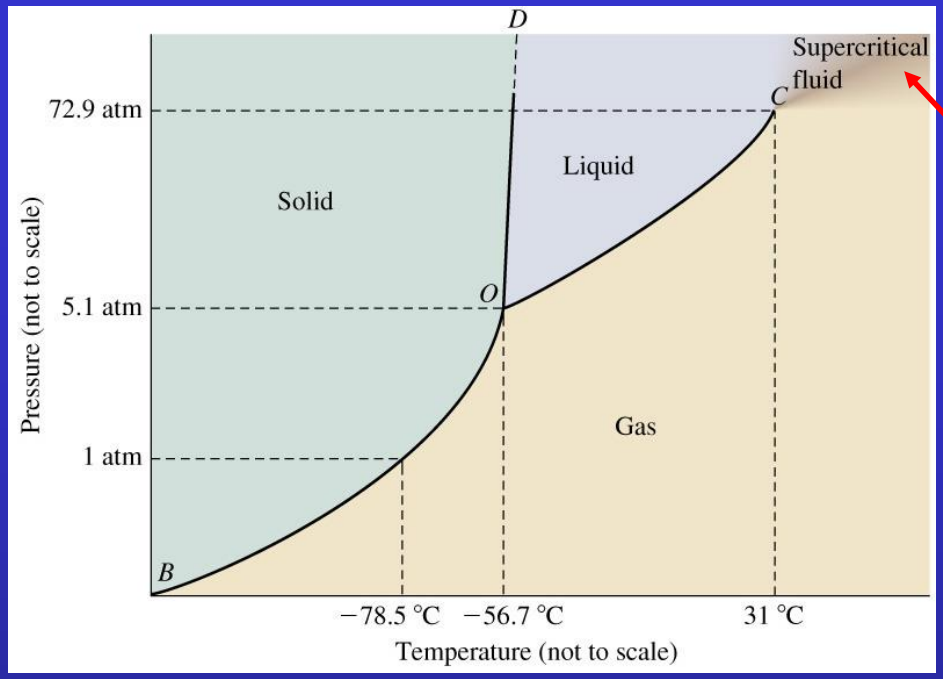
C: **punto crítico**

Característico de cada sustancia
(agua: T_c = 374ºC, P_c = 218 atm)

Al ascender por la curva L↔G
aumenta $\rho_{gas}(\Delta P>0)$
disminuye $\rho_{líq}(\Delta T>0)$

en *C*: $\rho_{gas} = \rho_{líq}$





Más allá del punto crítico

⇓

Fluido supercrítico

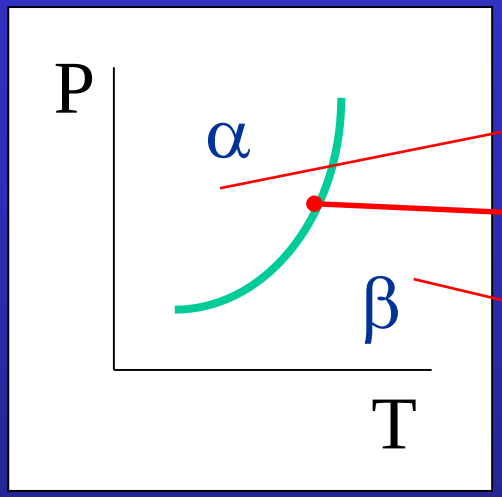
Consecuencia: Para $T > T_c$ la sustancia gaseosa no se puede licuar, por aumento de presión.

[p.ej.: T_c (O_2) = -118ºC. A T_{amb} es imposible licuarlo].

Aplicación:

CO_2 supercrítico se usa para extraer la cafeína del café.

VARIACIÓN DE LAS FUNCIONES DE ESTADO EN LAS TRANSICIONES DE FASE



$$\mu_i^{\alpha} < \mu_i^{\beta}$$

Para una sustancia pura $\mu = \overline{G}$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

Transición de Fase

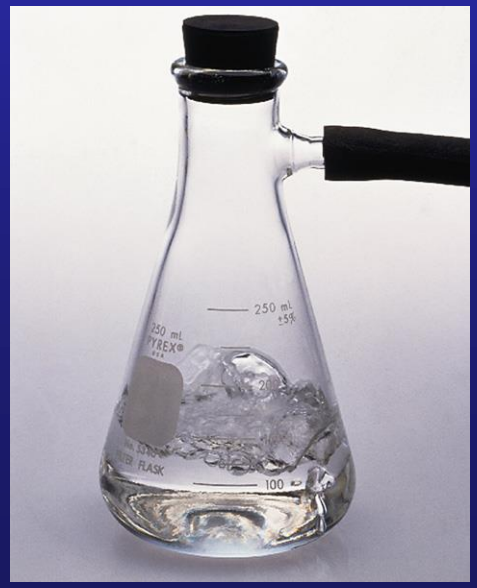
$$\mu_i^{\alpha} > \mu_i^{\beta}$$

Cambio de Fase a T y P constante

$$\Delta U = \int q + \int w = Q_P - P_{ext} \int dV$$

$$\Delta U = \Delta H - P\Delta V$$

- **El Q_P se emplea en ΔV y en ΔU, (U y V dependen del estado de agregación)**



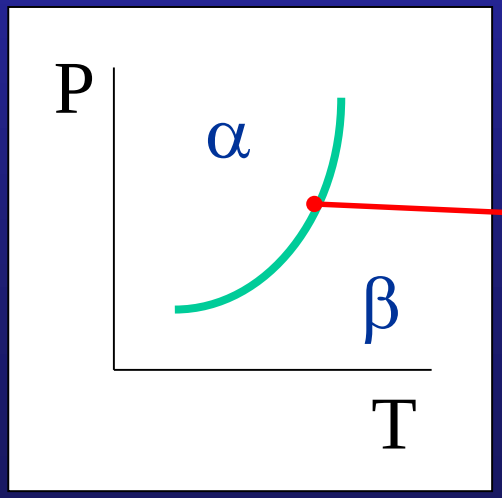
Cambio de Fase, [(T, P) = constantes].

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int dS = \int \frac{dq_{rev}}{T} = \frac{1}{T}\int dq_{rev} = \frac{Q_{rev}}{T} = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\Delta S_{cf} = \frac{\Delta H_{cf}}{T_{cf}}$$

(T, P) = constantes

$$\Delta G_{cf} = \Delta H_{cf} - T\Delta S_{cf} = 0$$

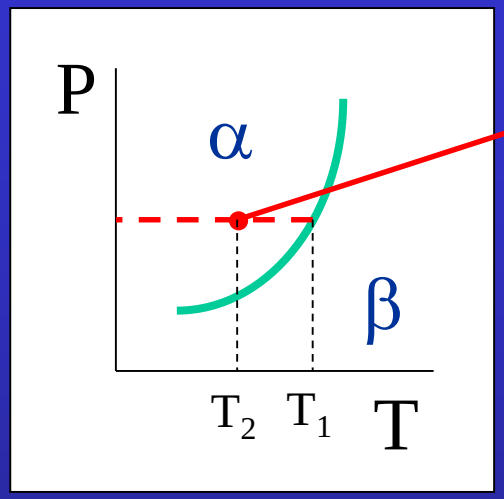


$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

Transición de Fase

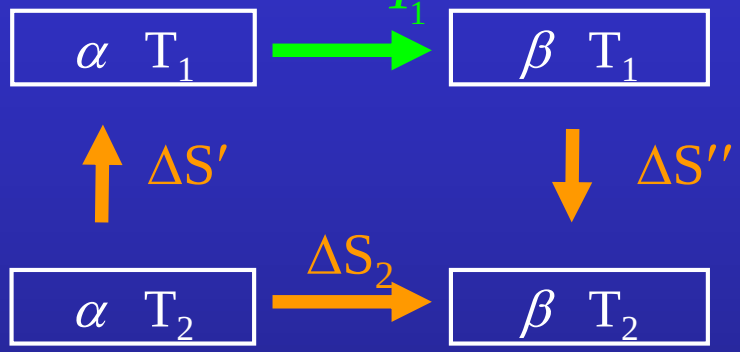
PROCESO REVERSIBLE

¿qué ocurre a otra T?



$$\mu_i^{\alpha} < \mu_i^{\beta}$$

$$\Delta S_1 = \frac{\Delta H_1}{T_1}$$



$$\alpha \rightarrow \beta$$

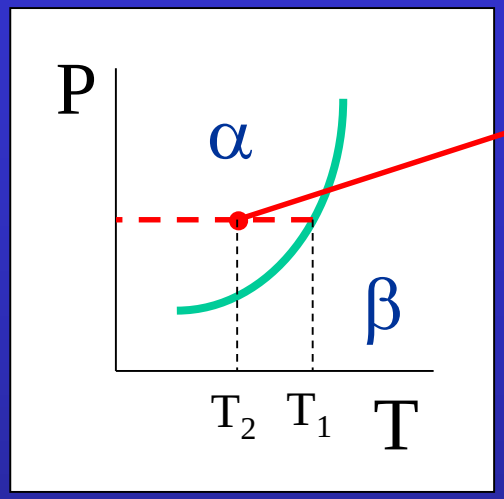
$$\Delta S_2 = \Delta S' + \Delta S_1 + \Delta S''$$

$$\left.\begin{aligned} \Delta S' &= -\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(\alpha)}{T}\, dT \\ \Delta S'' &= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(\beta)}{T}\, dT \end{aligned}\right\}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT \qquad \Delta C_P = C_P(\beta) - C_P(\alpha)$$

$$\boxed{\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT}$$

¿qué ocurre si la TF ocurre a otra T?



$$\mu_i^{\alpha} < \mu_i^{\beta}$$

$$\Delta S_2 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT$$

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \; dT$$

$$\alpha \rightarrow \beta$$

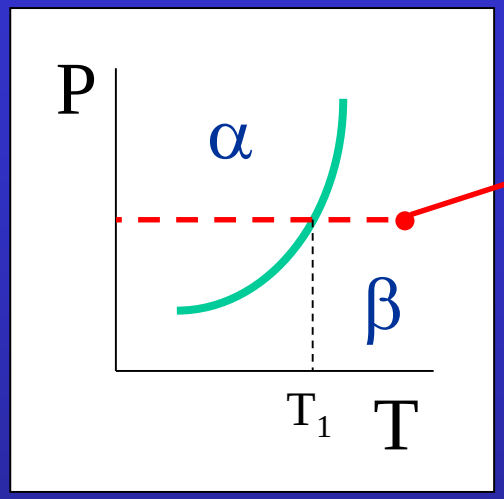
(T, P) = constantes

$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T_2 \Delta S_2 > 0$$

NO Transición de Fase

P. NO ESPONTÁNEO

¿qué ocurre si la TF ocurre a otra T?



$$\mu_i^{\alpha} > \mu_i^{\beta}$$

$$\Delta S_3 = \Delta S_1 + \int_{T_1}^{T_3} \frac{\Delta C_p}{T}\, dT$$

$$\Delta H_3 = \Delta H_1 + \int_{T_1}^{T_3} \Delta C_p \, dT$$

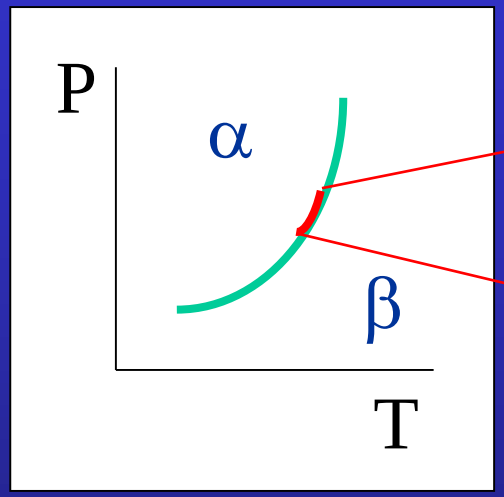
$$\alpha \rightarrow \beta$$

(T, P) = constantes

$$\Delta G_3 = \Delta H_3 - T_3 \Delta S_3 < 0$$

<u>Transición de Fase</u>
<u>P. ESPONTÁNEO</u>

EFECTO DE LA PRESIÓN y TEMPERATURA EN LAS TRANSICIONES DE FASE



$$d\mu_i^{\alpha} = d\mu_i^{\beta}$$

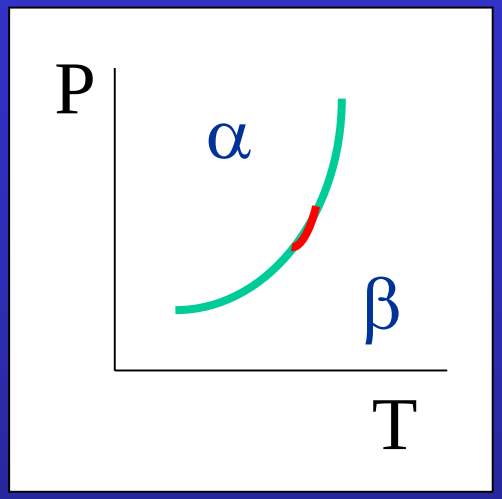
$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

Para una sustancia pura $\mu = \overline{G}$

$$\overline{G}^{\alpha} = \overline{G}^{\beta} \xrightarrow{\text{Cambio infinitesimal}} d\overline{G}^{\alpha} = d\overline{G}^{\beta}$$

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

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



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

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

Como el proceso de cambio de fase se realiza a T y P constantes

$$\Delta\bar{S} = \frac{\Delta\bar{H}}{T}$$

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

Ecuación de Clapeyron

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

líquido $\rightarrow$ gas $\left.\begin{array}{l}\Delta\bar{H} > 0 \\ \Delta\bar{V} > 0\end{array}\right\}$ $\frac{dP}{dT}$ Curva de pendiente positiva

sólido $\rightarrow$ líquido $\left.\begin{array}{l}\Delta\bar{H} > 0 \\ \Delta\bar{V} > 0\end{array}\right\}$ $\frac{dP}{dT}$ En general, curva de pendiente positiva

Excepciones: H_2O, Ga, Bi $\Delta V < 0 \Rightarrow$ curva de pendiente negativa

La pendiente es mayor que en el resto de transiciones porque ΔV es pequeño

sólido $\rightarrow$ gas $\left.\begin{array}{l}\Delta\bar{H} > 0 \\ \Delta\bar{V} > 0\end{array}\right\}$ $\frac{dP}{dT}$ Curva de pendiente positiva

APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE CLAPEYRON

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

Equilibrio líquido-vapor y sólido-vapor

$$\Delta \overline{V} = \overline{V}_g - \overline{V}_l \approx \overline{V}_g$$

y si el gas se comporta como gas ideal

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \overline{H}}{T \Delta \overline{V}} = \frac{\Delta \overline{H}}{T \overline{V}_g} = \frac{P \Delta \overline{H}}{RT^2}$$

$$\boxed{\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta \overline{H}}{RT^2}}$$

si ΔT pequeño

ΔH=cte

$$\int_{P_1}^{P_2} d \ln P \approx \Delta \overline{H} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{RT^2}$$

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

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Equilibrio sólido-líquido

Importante

No puede aplicarse la ec. de Clausius-Clapeyron,

Si la ecuación de Clapeyron ($\Delta V \neq V_g$)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \overline{H}}{T \Delta \overline{V}} \Longrightarrow \int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \overline{H}}{T \Delta \overline{V}} dT$$

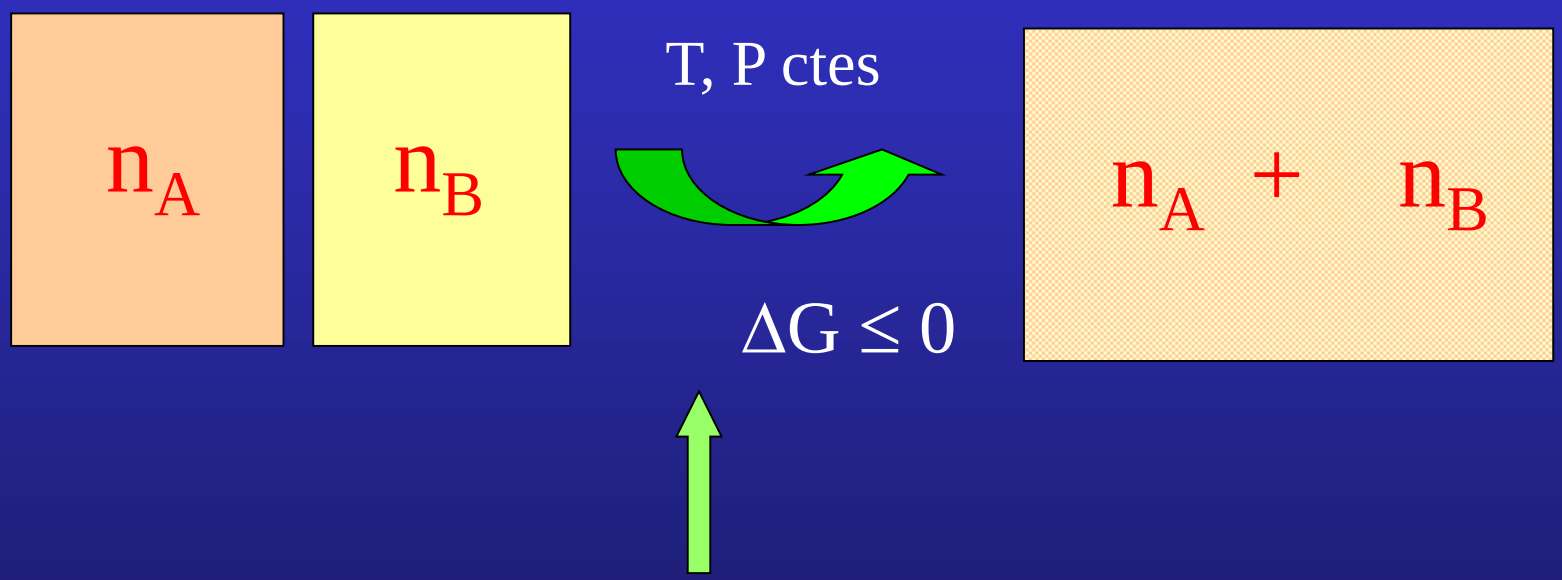
La elevada pendiente de esta línea, implica que si P no cambia de forma considerable, la variación de T será muy pequeña

si ΔH y ΔV cte $\longrightarrow$ en el rango de T y P

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta \overline{H}_{fus}}{\Delta \overline{V}_{fus}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

3 EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Equilibrio líquido - líquido en mezclas binarias

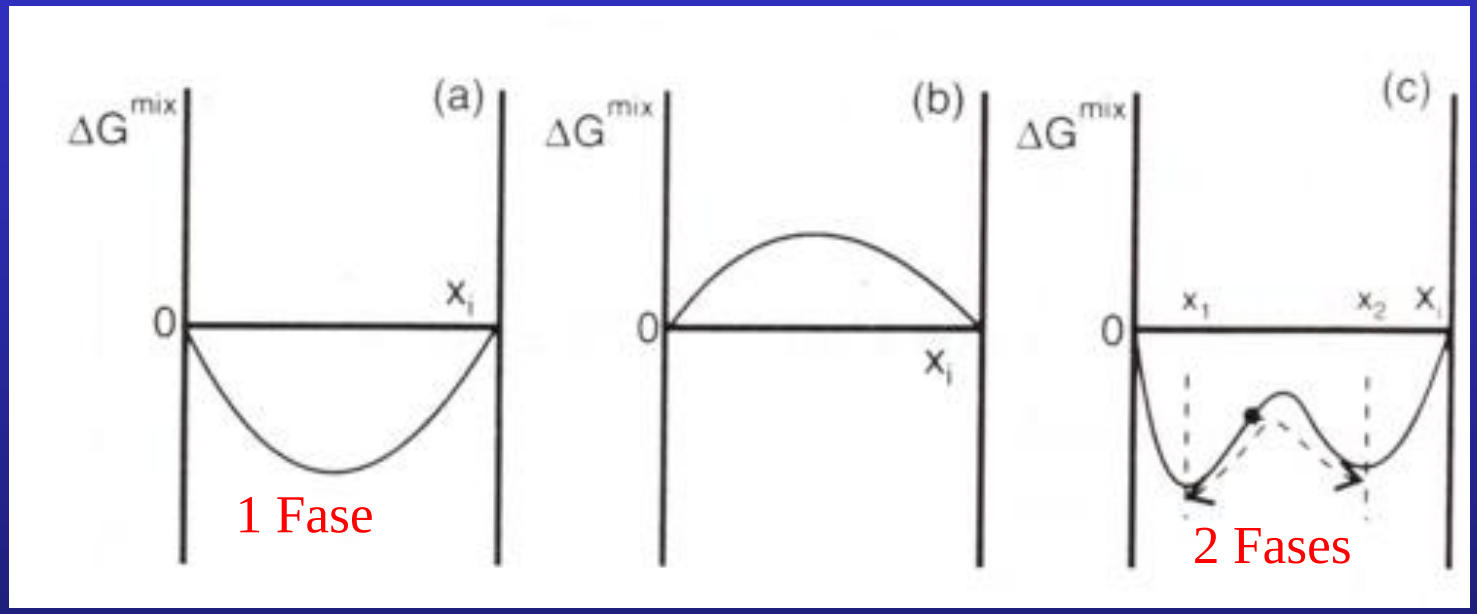


$$\Delta G^{mezcla} = \left[\left(n_A + n_B \right) \overline{G}_{(A+B)} \right] - \left[n_A \overline{G}_A + n_B \overline{G}_B \right] \leq 0$$

Para 1 mol de mezcla $$\Delta \overline{G}^{mezcla} = \overline{G}_{(A+B)} - \left[\chi_A \overline{G}_A + \chi_B \overline{G}_B \right] \leq 0$$

$$\Delta\overline{G}^{mezcla} = \overline{G}_{(A+B)} - \left[\chi_A \overline{G}_A + \chi_B \overline{G}_B\right] \leq 0$$

$$\Delta\overline{G}^{mezcla} \equiv f(\chi_A, \chi_B, T, P)$$



(a) Ambos líquidos son miscibles $\Delta\overline{G}^{mezcla} < 0$

(b) Ambos líquidos son inmiscibles $\Delta\overline{G}^{mezcla} > 0$

(c) Ambos líquidos son parcialmente miscibles (miscibles $\chi<\chi_1$ y $\chi>\chi_2$)

¿Por qué 2 líquidos son miscibles a una P, T y composición y no en otras condiciones?

$$\Delta\overline{H}^{mezcla} = \overline{H}_{(A+B)} - \left(X_A\overline{H}_A + X_B\overline{H}_B\right)$$

$$\Delta\overline{S}^{mezcla} = \overline{S}_{(A+B)} - \left(X_A\overline{S}_A + X_B\overline{S}_B\right)$$

$$\Delta\overline{G}^{mezcla} = \Delta\overline{H}^{mezcla} - T\Delta\overline{S}^{mezcla}$$

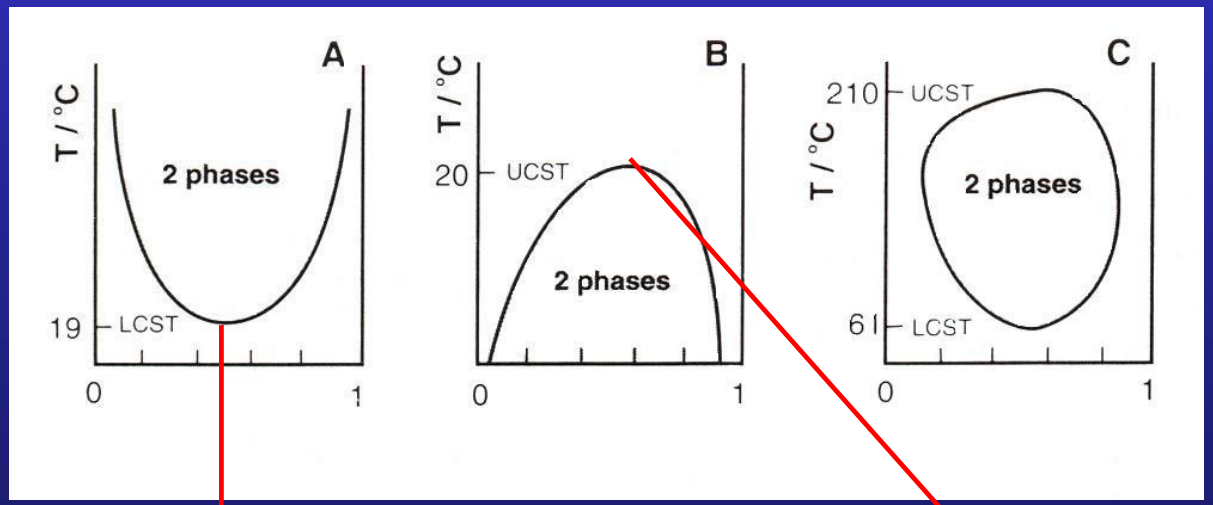
En general $\Delta\overline{S}^{mezcla} > 0$

$$\Delta\overline{G}^{mezcla} < 0$$

$$\Delta\overline{H}^{mezcla} < 0$$

$$\begin{cases} \Delta\overline{H}^{mezcla} > 0 \\ \Delta\overline{H}^{mezcla} < T\Delta\overline{S}^{mezcla} \end{cases}$$

- Aunque $\Delta\overline{H}^{mezcla}$ y $\Delta\overline{S}^{mezcla}$ no varíen mucho con T, aún a P constante, cuando varía T se puede producir un cambio en el signo de ΔG^{mezcla} .

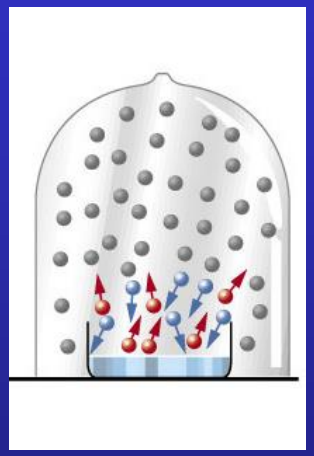


Temperatura superior de cosolubilidad

Temperatura inferior de cosolubilidad

3 EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Equilibrio líquido-gas de mezclas binarias



$$\mu_i^{liquido} = \mu_i^{gas}$$

Consideraciones sobre la mezcla:

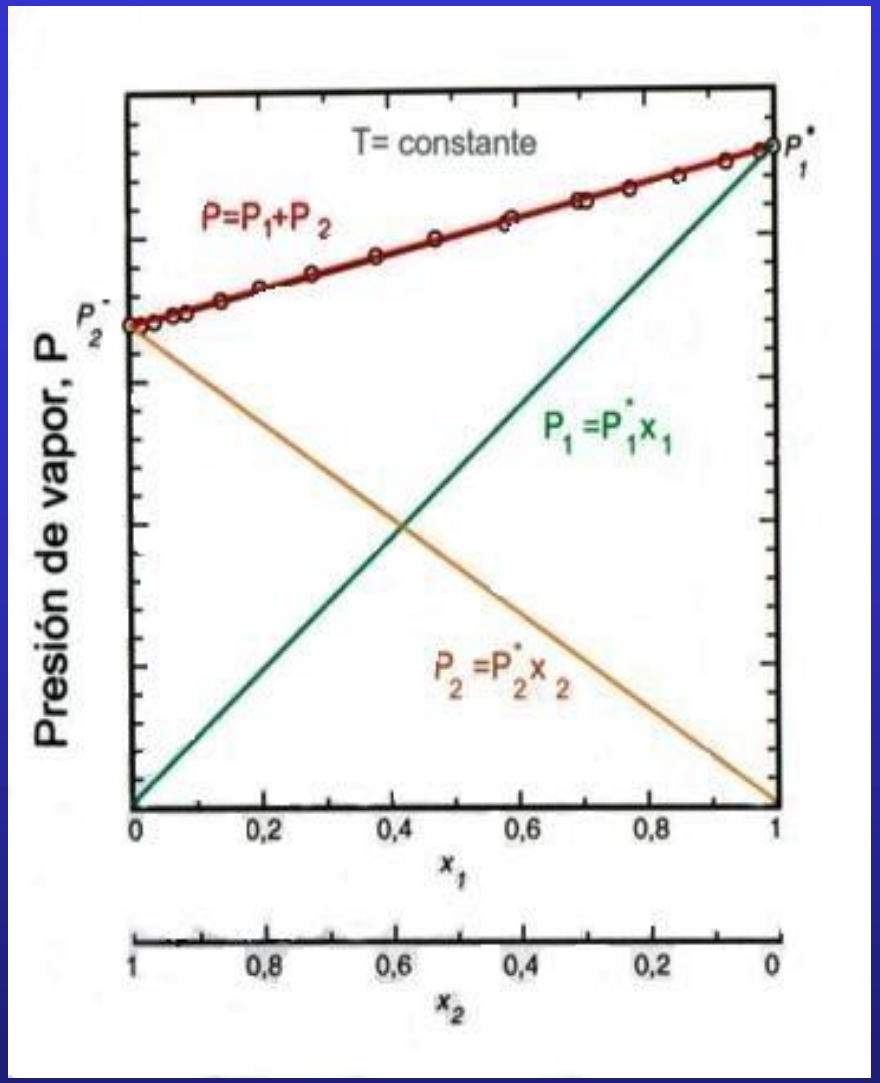
- Fase gas: Gases ideales
- Fase líquida: disolución ideal.

Características de las disoluciones ideales:

- Estructuralmente soluto y disolvente son muy similares
- Cada componente de la disolución ejerce una presión de vapor que es proporcional a su fracción molar en el líquido y a la presión de vapor del componente puro (a T)

Ley de Raoult

$$P_i = X_i P_i^*$$



$$P_i = X_i P_i^*$$

Potencial químico de un gas en una mezcla de gases

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

El potencial químico de cada componente en la disolución ideal en fase líquida

$$\mu_i^l = \mu_i^g = \mu_i^0 + RT \ln P_i^* + RT \ln X_i$$

Si X_i=1

$$\mu_i^*(l) = \mu_i^0(g) + RT \ln P_i^*$$

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln X_i$$

Cuando se produce una disolución ideal a (T,P)

$$\mu_i(l) = \mu_i^*(l) + RT \ln X_i$$

$$\Delta G^{mezcla} = \sum n_i \mu_i - \sum n_i \mu_i^* = RT \sum n_i \ln X_i$$

Si suponemos que formamos 1 mol de mezcla $n_i = X_i$

$$\boxed{\Delta G^{mezcla} = RT \sum X_i \ln X_i < 0}$$

El proceso de mezcla (disolución ideal) es espontáneo

Como la disolución es ideal $\Delta V^{mezcla} = 0$ $\Delta H^{mezcla} = 0$

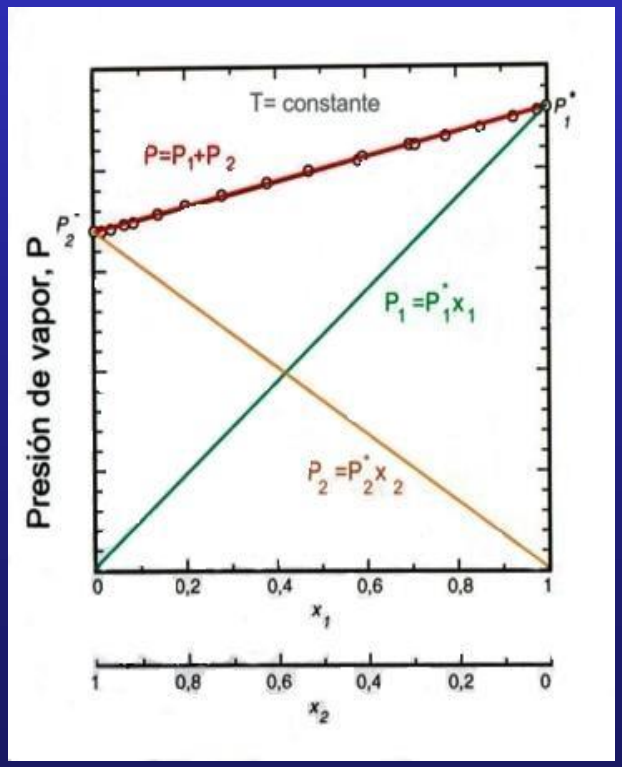
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\boxed{\Delta S^{mezcla} = -R \sum X_i \ln X_i}$$

Relaciones presión-composición y temperatura-composición de una disolución ideal.

En una disolución ideal ambos componentes siguen la ley de Raoult

$$P = P_1 + P_2 = P_1^* X_1 + P_2^* \left(1 - X_1\right) = P_2^* + \left(P_1^* - P_2^*\right) X_1$$



Suponiendo comportamiento ideal del gas

$$P_1 = y_1 P = X_1 P_1^*$$

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^* X_1}{P_2^* + \left(P_1^* - P_2^*\right) X_1}$$

Como $X_1 = \dfrac{y_1 P}{P_1^*}$ y $P = P_1 + P_2 = P_2^* + \left(P_1^* - P_2^*\right) X_1$

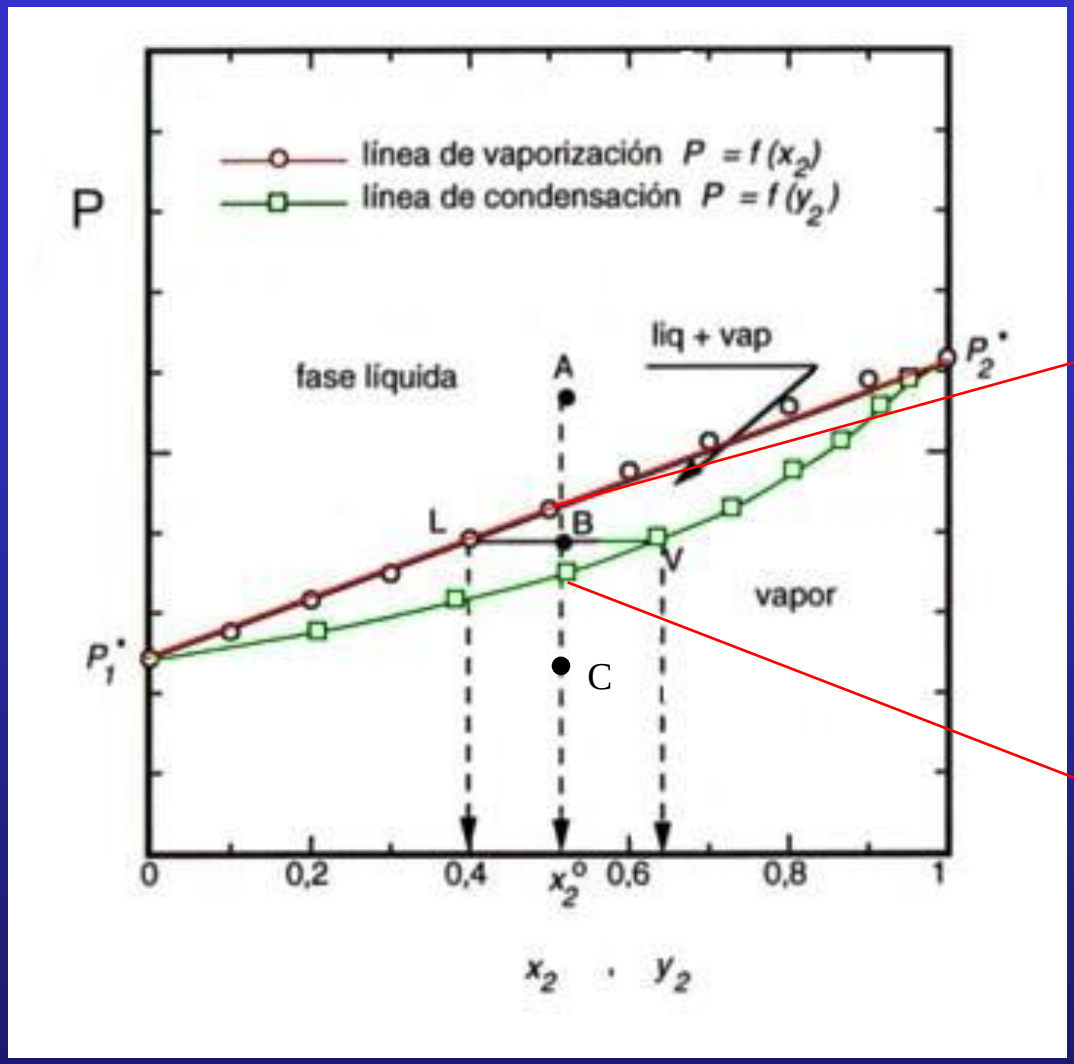
La relación entre la P total y la fracción molar en la <u>fase gas</u> (y_1) vendrá dado por

$$P = \frac{P_1^* P_2^*}{P_1^* - \left(P_1^* - P_2^*\right) y_1}$$

Mientras que la relación entre la P total y la fracción molar en la <u>fase líquida</u> (X_1) vendrá dada por

$$P = P_2^* + \left(P_1^* - P_2^*\right) X_1$$

El conocimiento de la P del sistema en función de las fracciones molares del líquido y el gas permite dibujar el diagrama de la presión frente a la composición de ambos a T constante



A solo líquido

$\Delta P<0$

$\mu_2^{gas} = \mu_2^{líquido}$

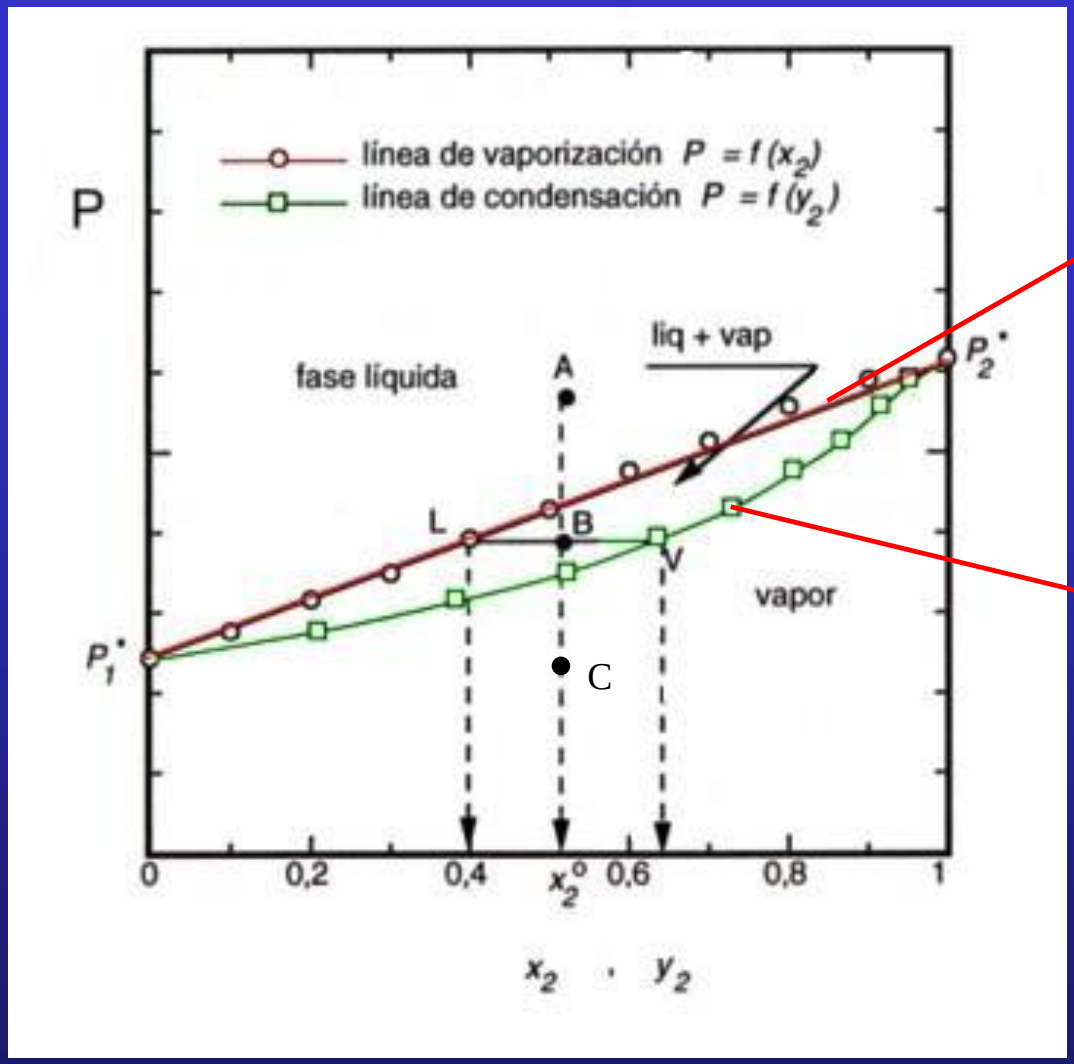
B equilibrio líquido-gas

composición líquido L
composición del gas V

$\mu_2^{gas} = \mu_2^{líquido}$

$\Delta P<0$

C solo gas



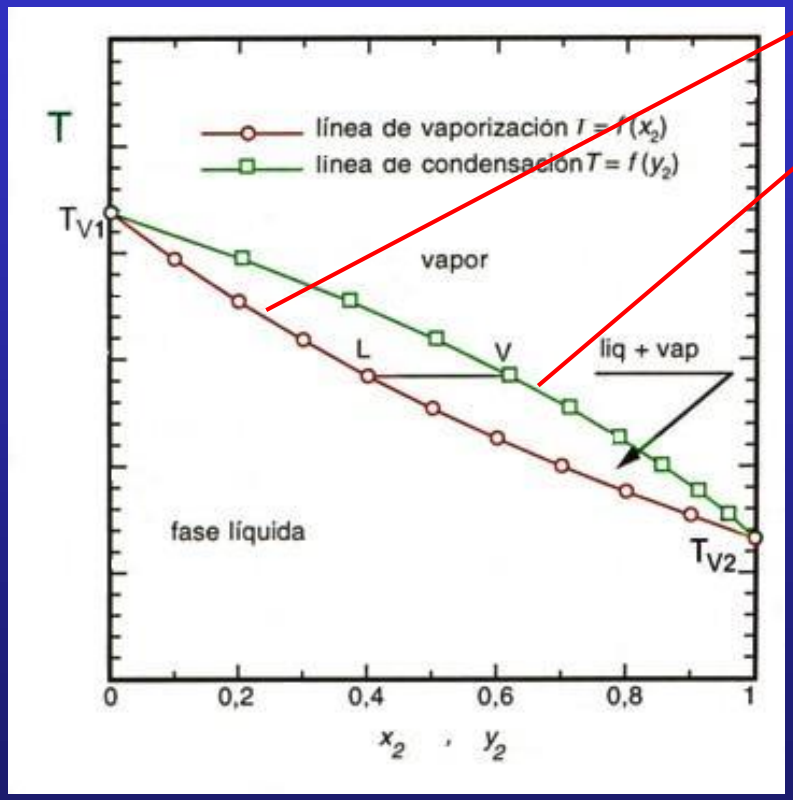
Línea de vaporización

Línea de condensación

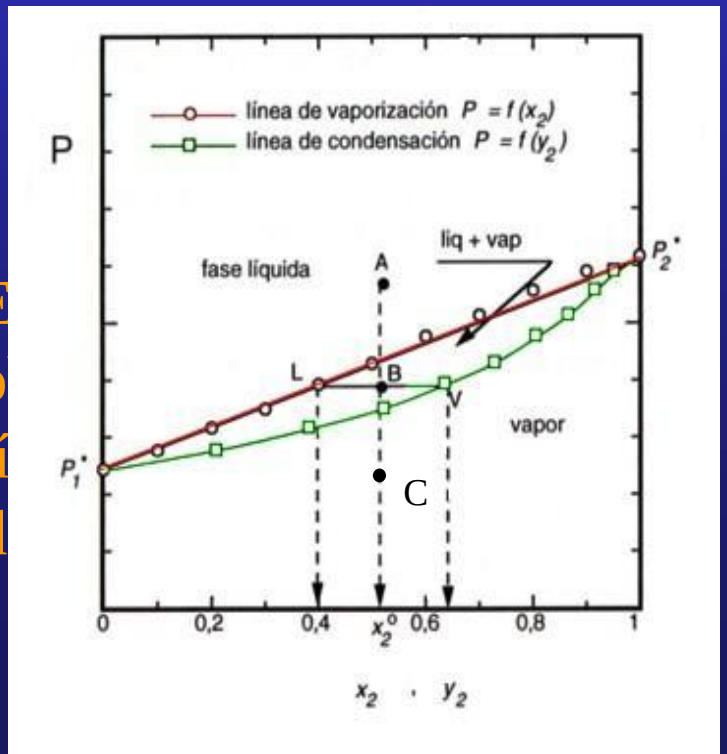
El vapor se enriquece en el componente más volátil

$$P_2^* > P_1^* \longrightarrow y_2 > x_2$$

Es posible representar a P constante , el diagrama de fases temperatura frente a composición

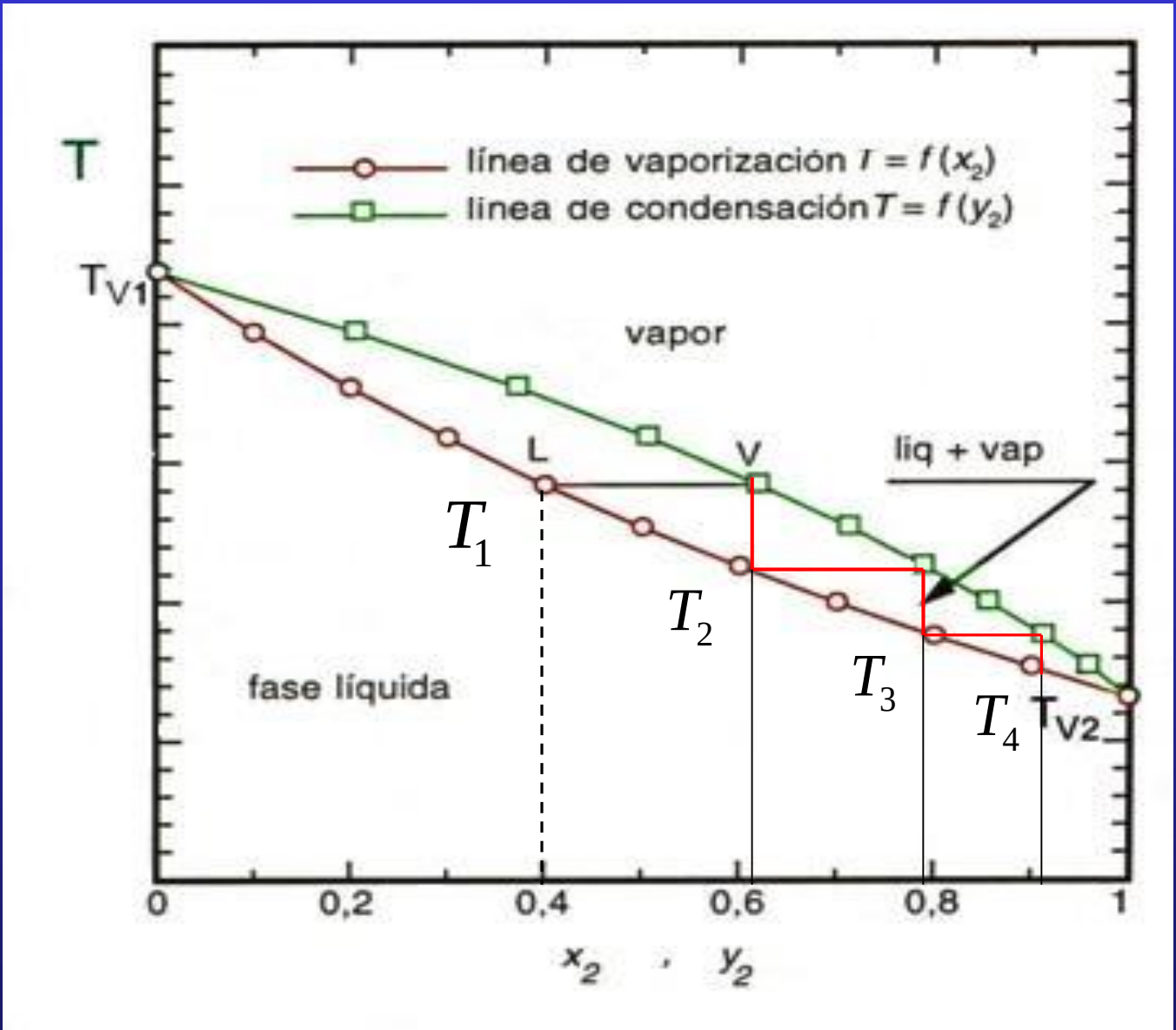


- La línea de vaporización no es una recta
- La curvatura de la línea de condensación está invertida respecto al diagrama de fase isotérmico, si $P_2^* > P_1^*$, $T_{V2}^* < T_{V1}^*$



E para
o dos
lí una
d

Destilación



Relaciones presión-composición y temperatura-composición en disoluciones no ideales

En general, las disoluciones no se comportan como disoluciones ideales, solo en el caso en que la fracción molar del disolvente tienda a uno, **disolución diluida ideal,** su comportamiento se puede asemejar al de una disolución ideal.

En el caso de disoluciones **no** ideales el potencial químico es:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Actividad=concentración efectiva

Valores de la actividad

$\mathbf{a = P/P^0}$ en el caso de gases ideales , siendo $\mathbf{P^0 = 1bar}$

$\mathbf{a = P_i}$ en el caso de gases ideales en una mezcla

$\mathbf{a = 1}$ en el caso de sólidos o líquidos puros, ya que por definición $\boldsymbol{\mu_i = \mu_i^0}$

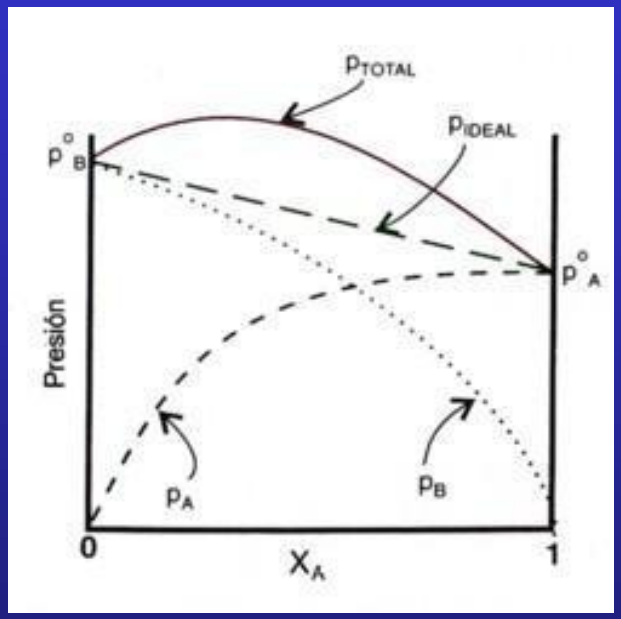
$\mathbf{a = \chi_i}$ en el caso de disoluciones ideales

$\mathbf{a = \gamma_i\, \chi_i}$ en el caso de disoluciones reales;

el coeficiente de actividad, γi es una medida de la discrepancia del comportamiento de la sustancia i respecto a la idealidad.

Desviaciones de la ley de Raoult

Desviaciones positivas

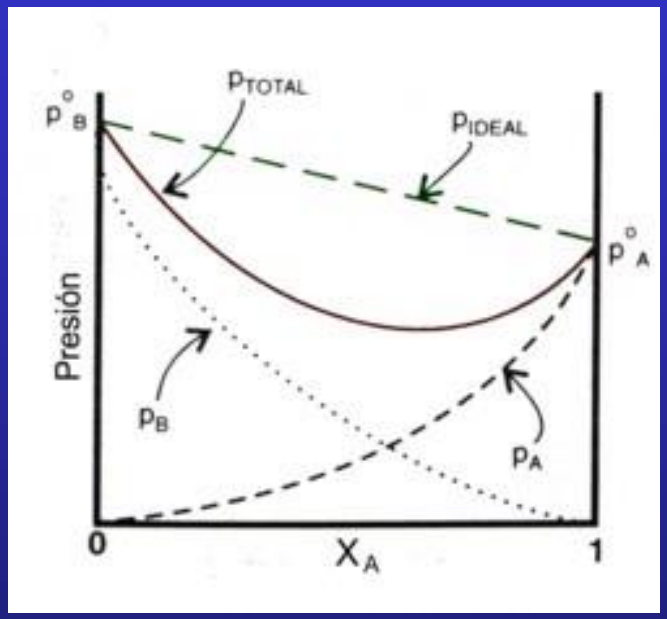


Interacciones intermoleculares < que interacciones en el líquido puro

$$P_i > P_i^{ideal}$$

$$\gamma_i > 1$$

Desviaciones negativas



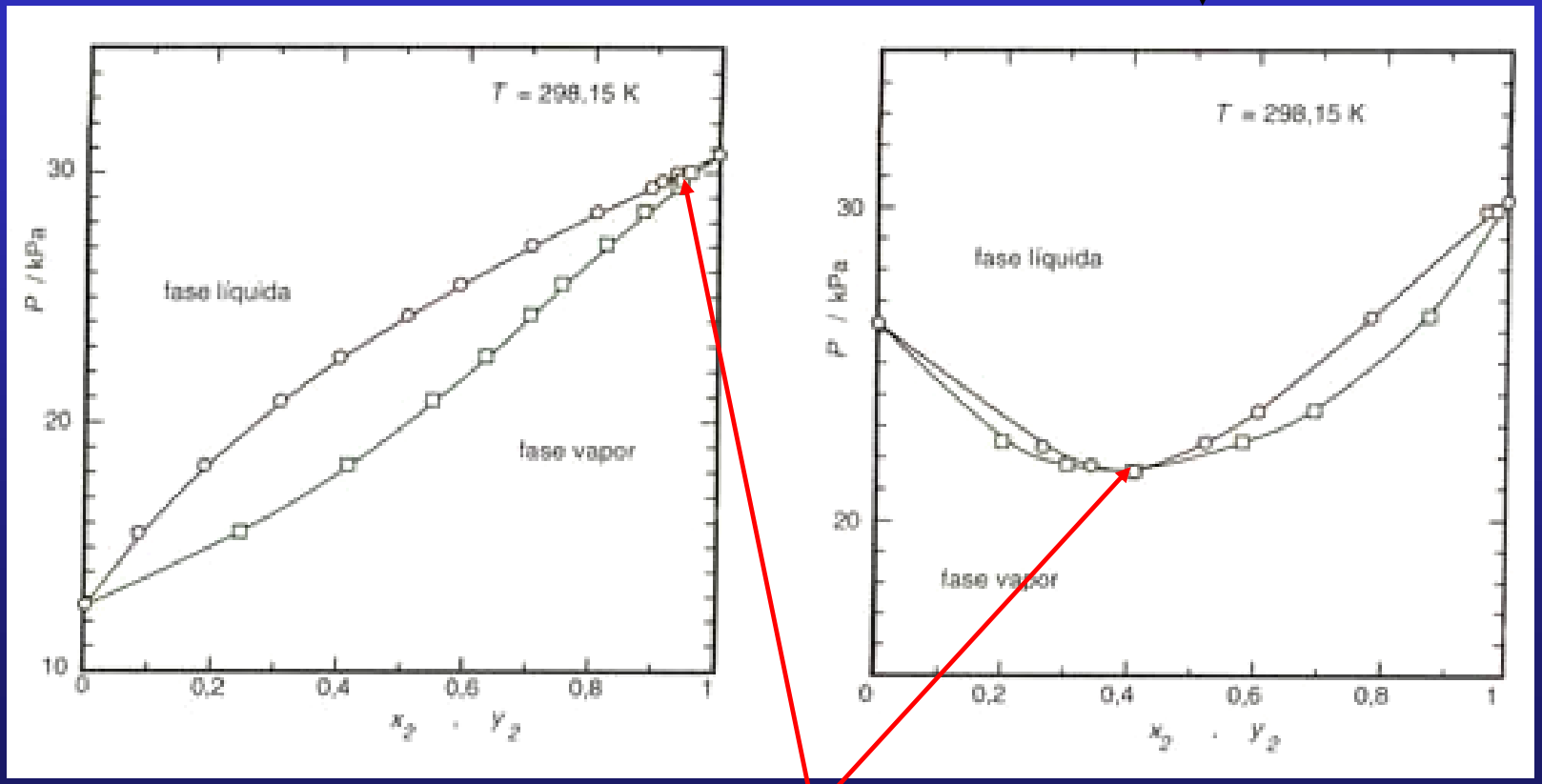
Interacciones intermoleculares > que Interacciones en líquido puro

$$P_i < P_i^{ideal}$$

$$\gamma_i < 1$$

Los diagramas líquido-gas de las disoluciones no ideales son mucho más complejos. Encontrándose mínimos o máximos. Azeótropos

Mezcla cloroformo-acetona



No se pueden separar

3 EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

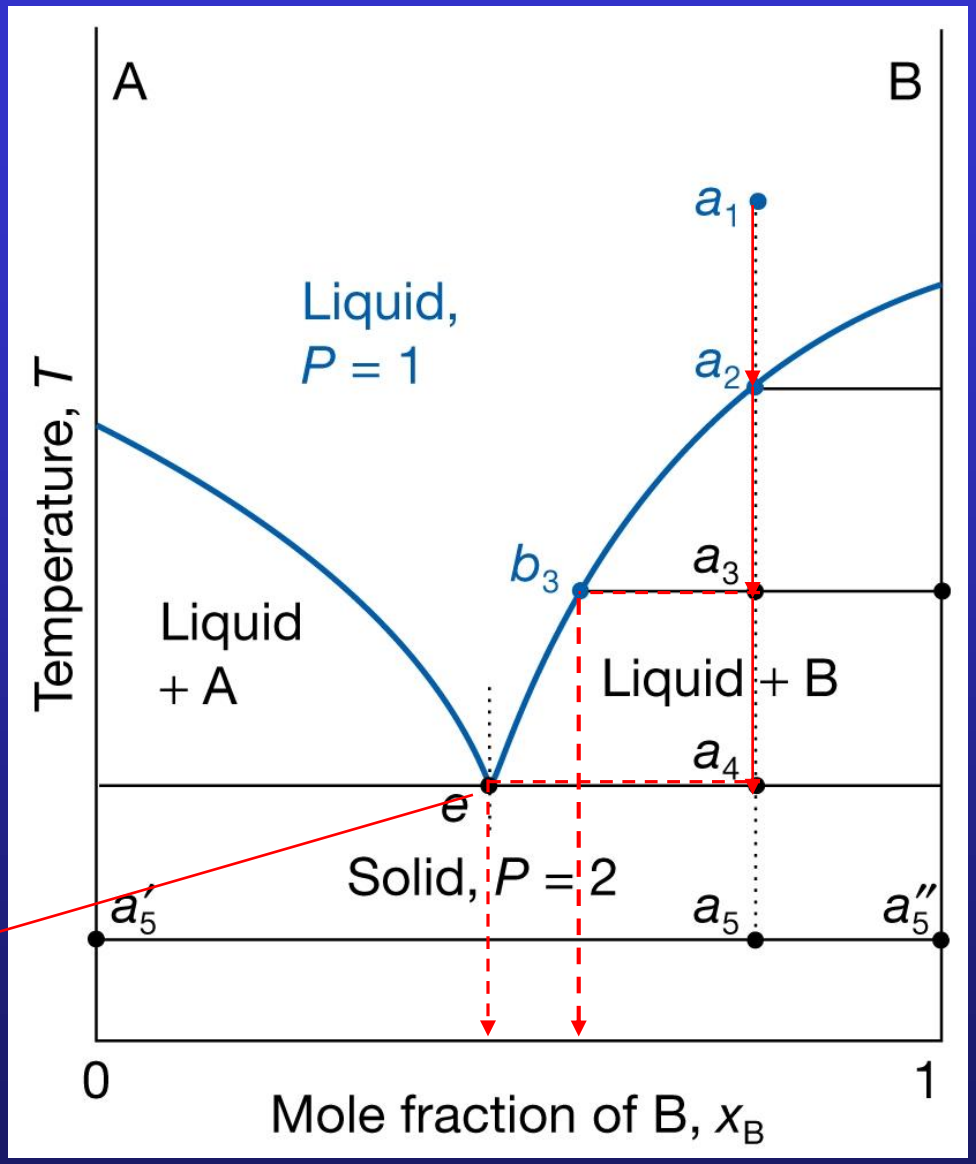
Equilibrio de fases sólido-líquido en sistemas de dos componentes

Llamaremos disolvente al componente más abundante (B) y soluto al menos abundante (A)

Cuando enfriamos una disolución a P=cte se produce la solidificación

- A + B (líquido) $\longleftrightarrow$ A (sólido) + disolución sobresaturada
- A + B (líquido) $\longleftrightarrow$ B (sólido)

Punto de solidificación de la disolución



$\mu_B^{liquido} = \mu_B^{solido}$

eutéctico

T_s única

El tratamiento en ambos casos es el mismo.

Tomemos el ejemplo A+B (líquido) $\longleftrightarrow$ A (sólido)

$$\mu^{0}_{A(solido)} = \mu_{A(disolucion)} = \mu^{*}_{A(liquido)} + RT\ln a_A$$

$$\underbrace{\mu^{0}_{A(solido)} - \mu^{*}_{A(liquido)}} = RT\ln a_A$$

$$\Delta G_A^{fusion} = \Delta H_A^f - T\Delta S_A^f$$

$$\Delta G_A^f = \Delta H_A^f - T\frac{\Delta H_A^f}{T_f} = RT\ln a_A$$

$$\Delta G_A^f = \Delta H_A^f - T\frac{\Delta H_A^f}{T_f} = RT\ln a_A$$

$$\ln a_A = \frac{\Delta H_A^f}{R}\left(\frac{1}{T_A^f} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\boxed{\frac{\partial \ln a_A}{\partial T} = \frac{\Delta H_A^f}{RT}}$$

Esta ecuación expresa como varia el límite de solubilidad de un soluto o el punto de fusión de la disolución en función de la composición.

Si la disolución es ideal

$$\boxed{X_A = a_A}$$

Solubilidad de A es la misma e independiente del disolvente

Equilibrio

Mecánico

$P_\alpha > P_\beta$

$\downarrow dV$

$P_\alpha = P_\beta$

Térmico

$T_\alpha > T_\beta$

$\downarrow dq$

$T_\alpha = T_\beta$

Material

Equilibrio químico

$$\sum \nu_i \mu_i < 0$$

$\downarrow d\mu_i \approx d\chi_i$

$$\sum \nu_i \mu_i = 0$$

Equilibrio de fases