

Tema 6

Equilibrio de Fases

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Mecánico

Térmico

$$P_{\alpha} > P_{\beta}$$

$$\downarrow dV$$

$$P_{\alpha} = P_{\beta}$$

$$T_{\alpha} > T_{\beta}$$

$$\downarrow dq$$

$$T_{\alpha} = T_{\beta}$$

Equilibrio

Equilibrio químico

Material

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

Mecánico

Térmico

Equilibrios

Equilibrio químico

Material

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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



Sistema homogéneo:

Formado por una fase.

Sistema heterogéneo:

Formado por más de una fase.



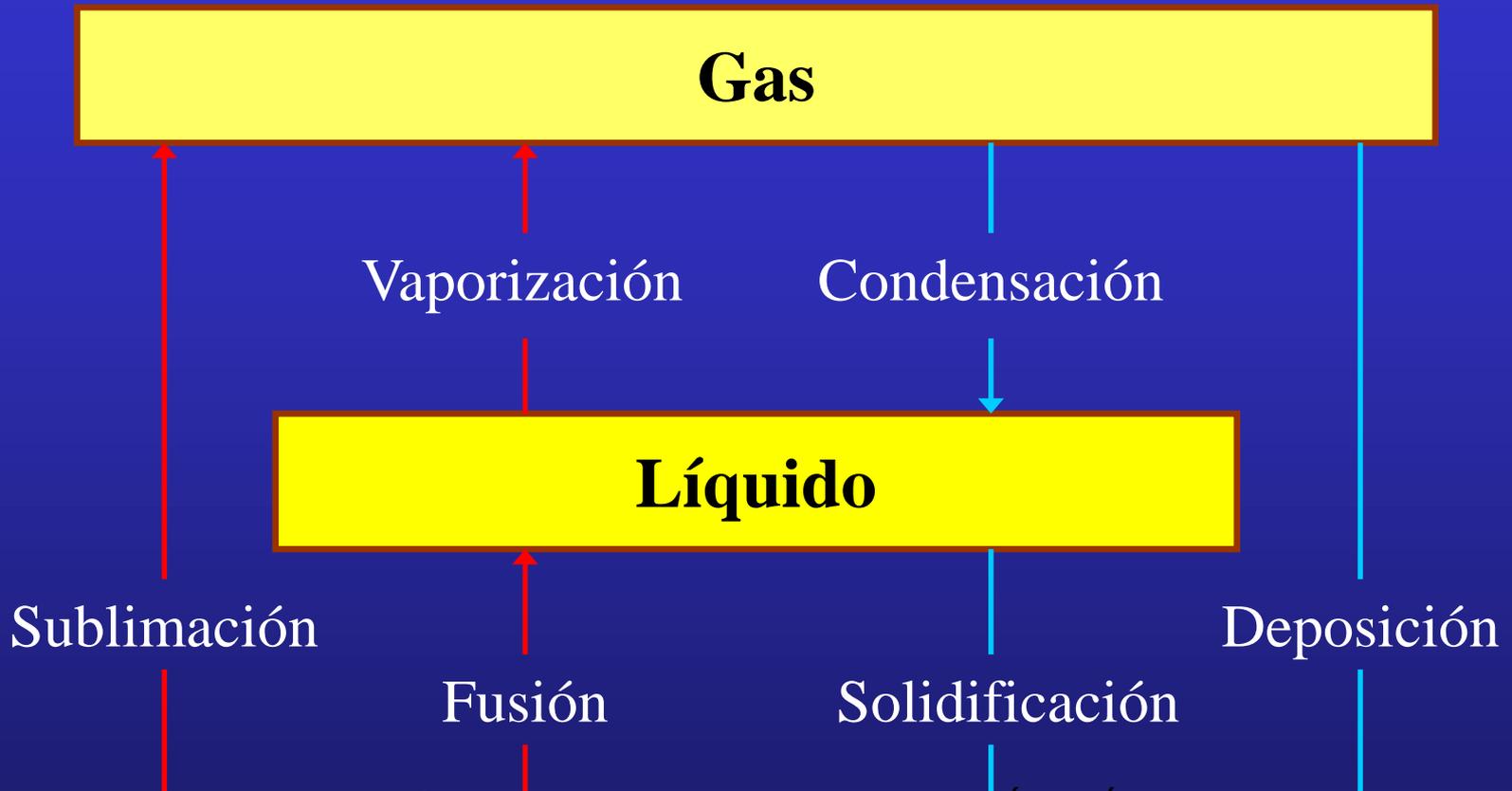
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

(sustancia pura)

Transición de fase: Conversión de una fase en otra.



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

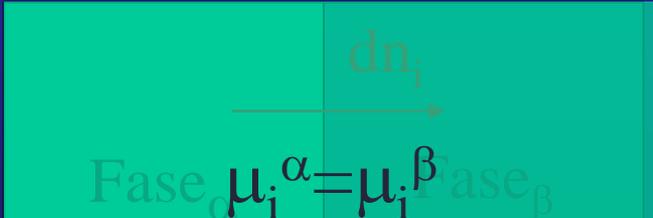
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

¿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:

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



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

Cartagena99

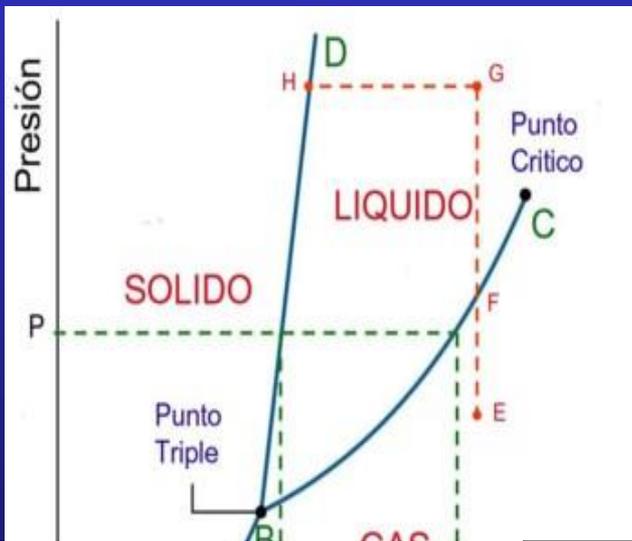
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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: $C = 1$

$$F = 1 \quad L = 1 - 1 + 2 = 2 \quad T \text{ y } P$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

$$F = 3 \quad L = 1 - 3 + 2 = 0$$

Cartagena99

Temperatura

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

$$L = C - F + 2 - r$$

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

$$L = C - F + 2 - r - a$$

Mezcla gaseosa : N_2 , H_2 y NH_3 :

$$C = 3$$

$$F = 1 \quad L = 3 - 1 + 2 = 4 \quad T, P, X_1 \text{ y } X_2$$

Mezcla gaseosa : N_2 , H_2 y NH_3 con catalizador

$$C = 3 \quad F = 1$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

$$L = 3 - 1 + 2 - 1 = 3$$

$T, P, X_1 (K_p)$

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

$$L = C - F + 2 - r$$

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

$$L = C - F + 2 - r - a$$

Mezcla gaseosa : N_2 , H_2 y NH_3 :

$$C = 3$$

$$F = 1 \quad L = 3 - 1 + 2 = 4 \quad T, P, X_1 \text{ y } X_2$$

NH_3 con catalizador para establecer el equilibrio



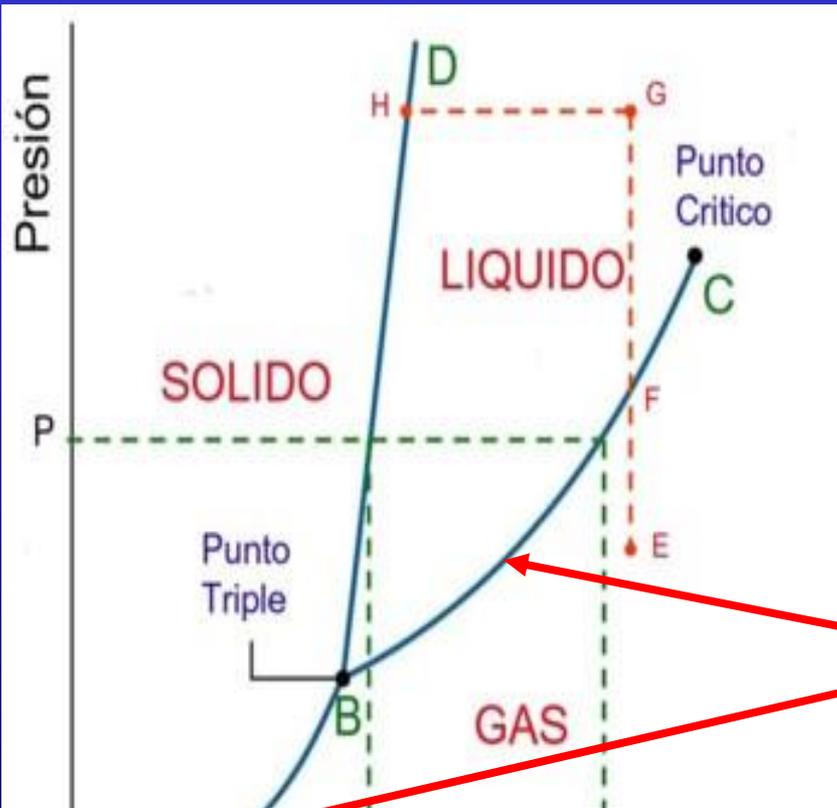
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

$$L = 3 - 1 + 2 - 1 - 1 = 2 \quad T, P$$

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

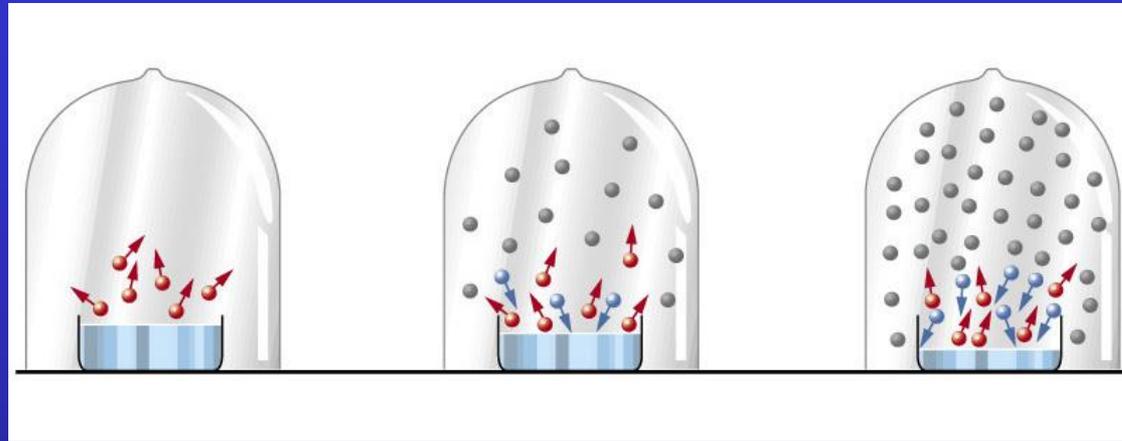
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

Temperatura

EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR. CURVAS DE PRESIÓN DE VAPOR.



Sistema cerrado

$$\mu_T^{gas} < \mu_T^{liq} \xrightarrow{P_i = X_i P} \mu_T^{gas} = \mu_T^{liq}$$

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



¿Cómo varía la presión de vapor con la temperatura?

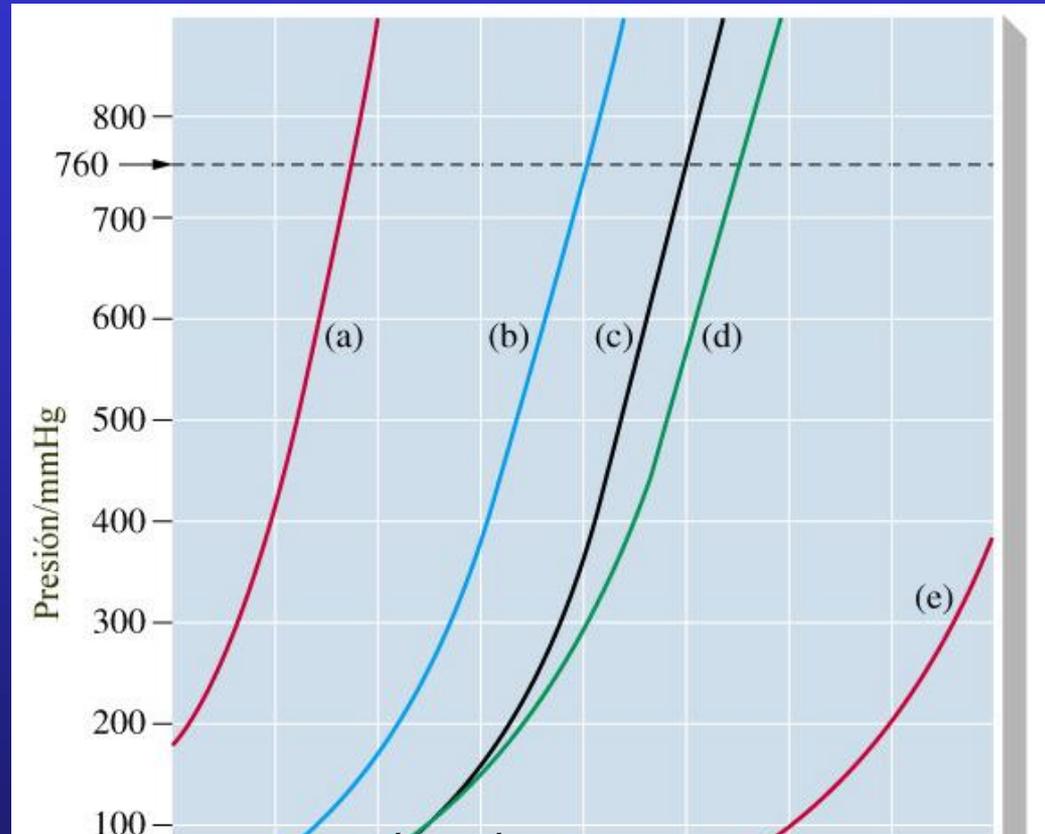
$$\mu_i^{gas}(T, P) = \mu_i^0(T) + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

¿Cuándo hierve un líquido?



Sistema abierto

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



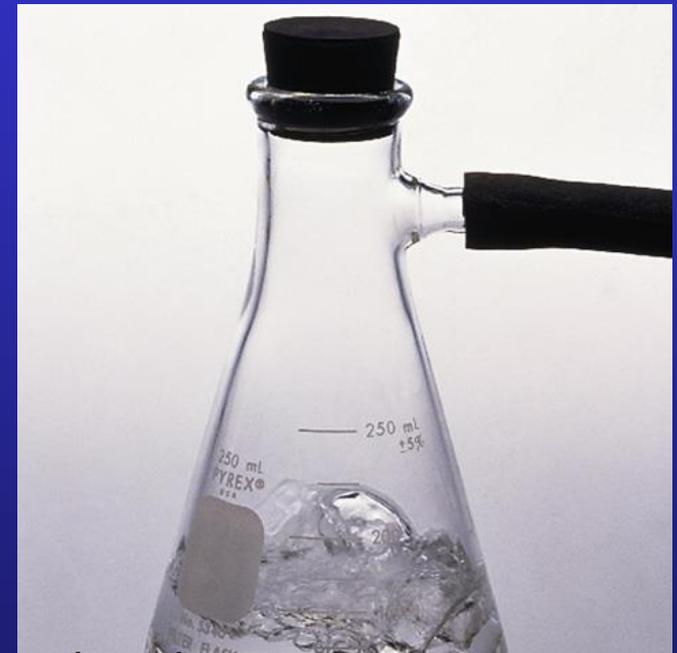
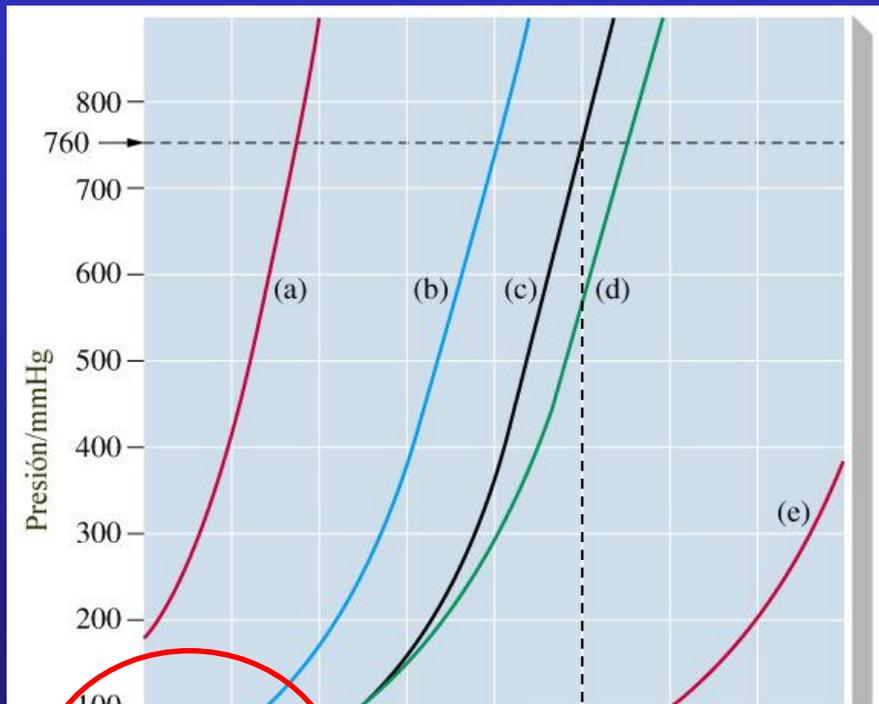
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Temperatura/°C

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

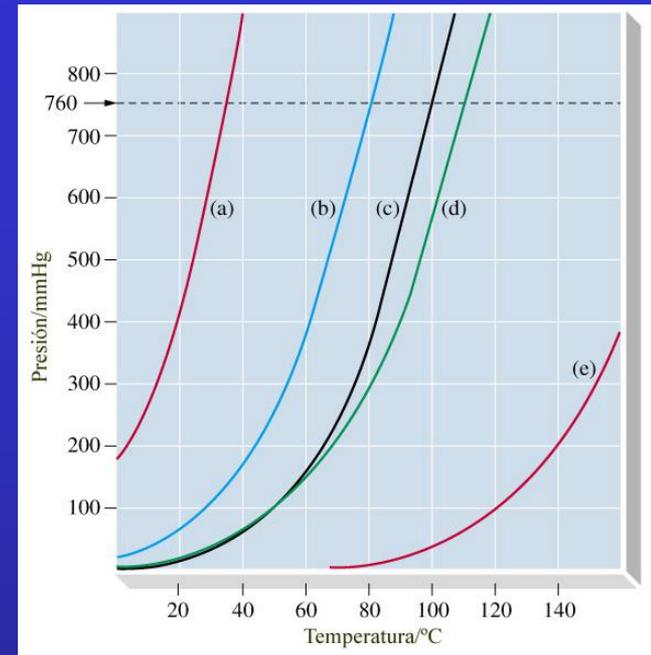


Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Consecuencias



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Aplicaciones



$$P \approx 2 \text{ atm}$$



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

Olla rápida

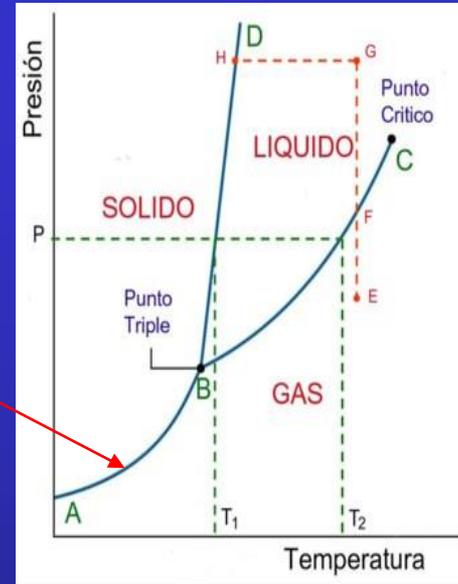
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

EQUILIBRIO SÓLIDO-VAPOR. CURVAS DE PRESIÓN DE VAPOR.

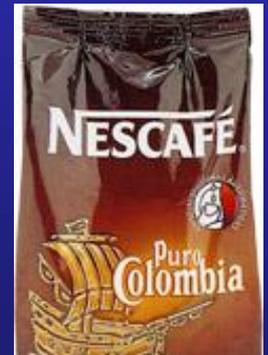
$$\mu_{T,P}^{sólido} = \mu_{T,P}^{gas}$$



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.



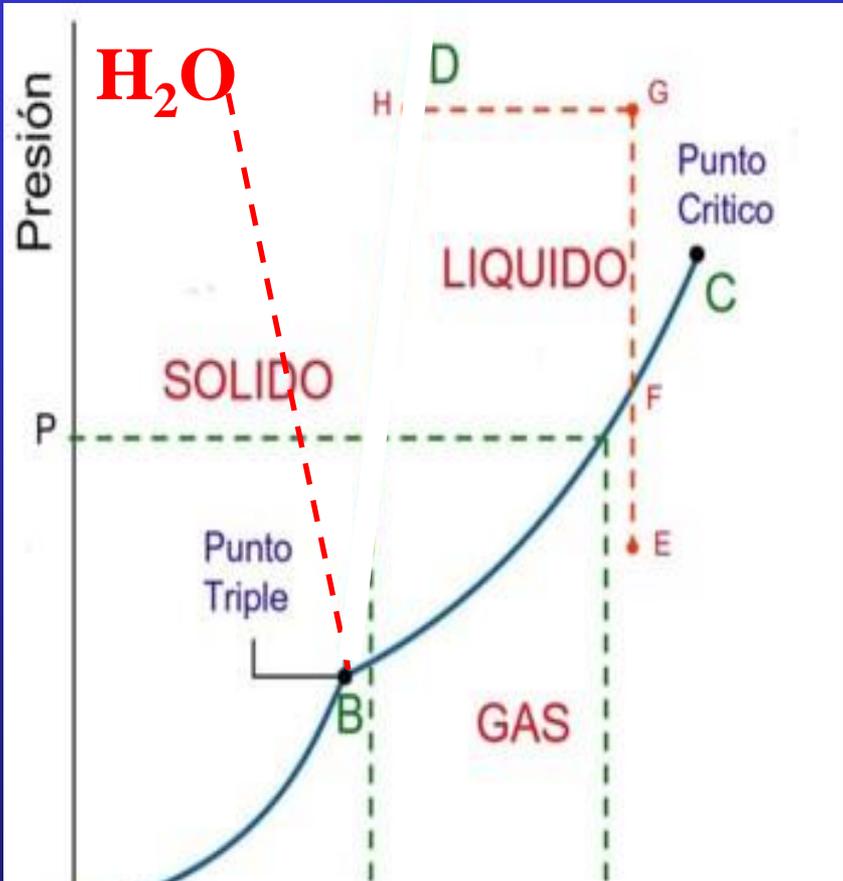
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

* 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 da una pareja de valores (P, T) en los cuales existe equilibrio entre 2 fases, $\mu^\alpha = \mu^\beta$ isotérmicamente, $\Delta V < 0$

$(P_F, T_F = T_E)$ $\left\{ \begin{array}{l} \mu^{\text{gas}} < \mu^{\text{liq}} \\ \mu^{\text{gas}} = \mu^{\text{liquido}} < \mu^{\text{solido}} \end{array} \right.$

Isotérmicamente, $\Delta V < 0$

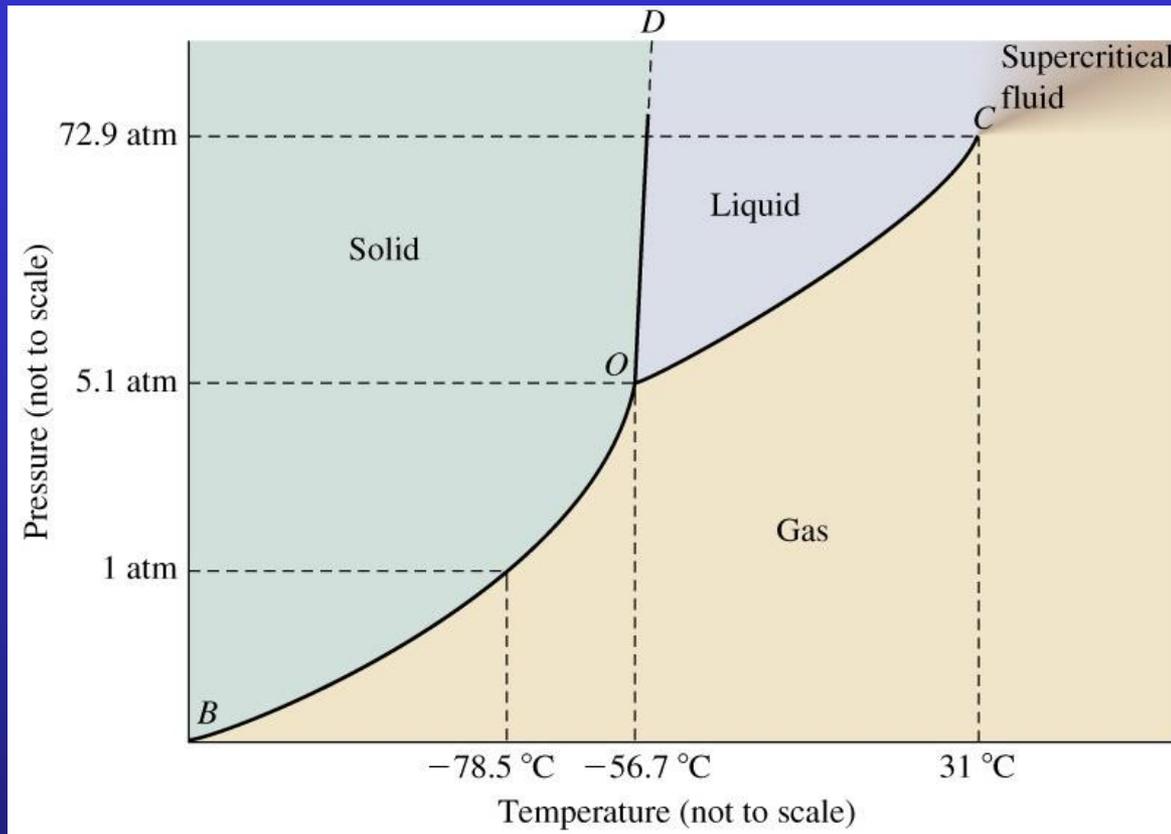
$(P_G, T_G = T_E)$ $\left\{ \begin{array}{l} \Delta \rho_{\text{gas}} > 0 \\ \mu^{\text{liquido}} < \mu^{\text{gas}} \\ \mu^{\text{liquido}} < \mu^{\text{solido}} \end{array} \right.$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

$(P_H = P_G, T_H)$ $\left\{ \begin{array}{l} \mu^{\text{gas}} = \mu^{\text{solido}} \\ \mu^{\text{gas}} < \mu^{\text{liq}} \end{array} \right.$

Diagrama de fases del CO₂



Curva pto. fusión:
Pendiente positiva

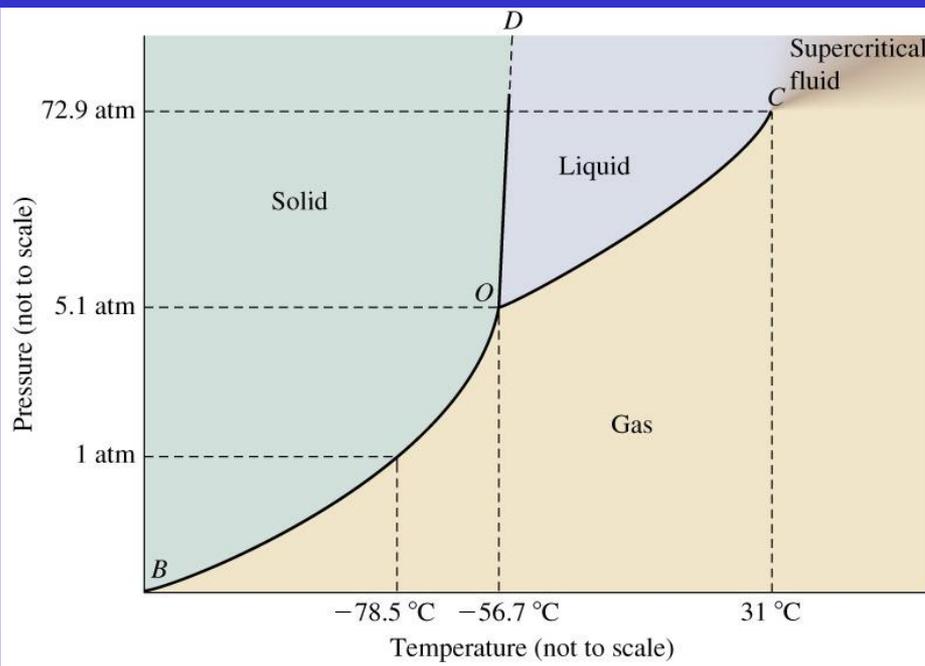
Como $P_{PT} > 1 \text{ atm}$
Sublima

Utilidad: efectos
de humo y niebla

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



C: punto crítico

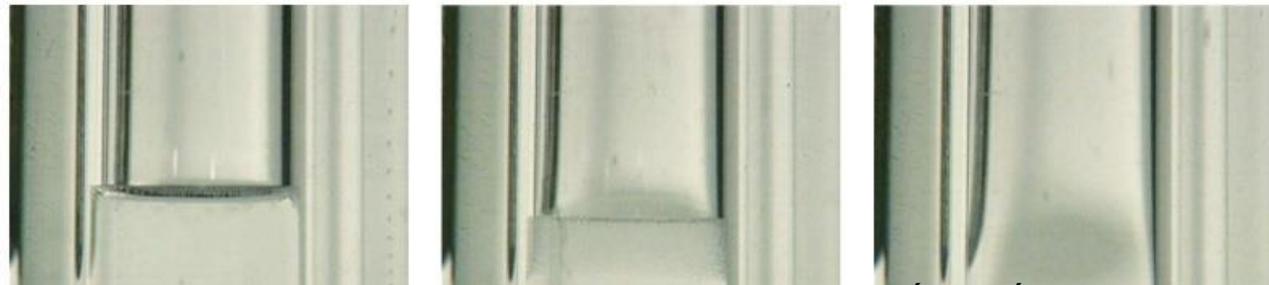
Característico de cada sustancia
(agua: $T_c = 374^\circ\text{C}$, $P_c = 218 \text{ atm}$)

Al ascender por la curva $L \leftrightarrow G$

aumenta $\rho_{\text{gas}} (\Delta P > 0)$

disminuye $\rho_{\text{líqu}} (\Delta T > 0)$

en C: $\rho_{\text{gas}} = \rho_{\text{líqu}}$



Cartagena99

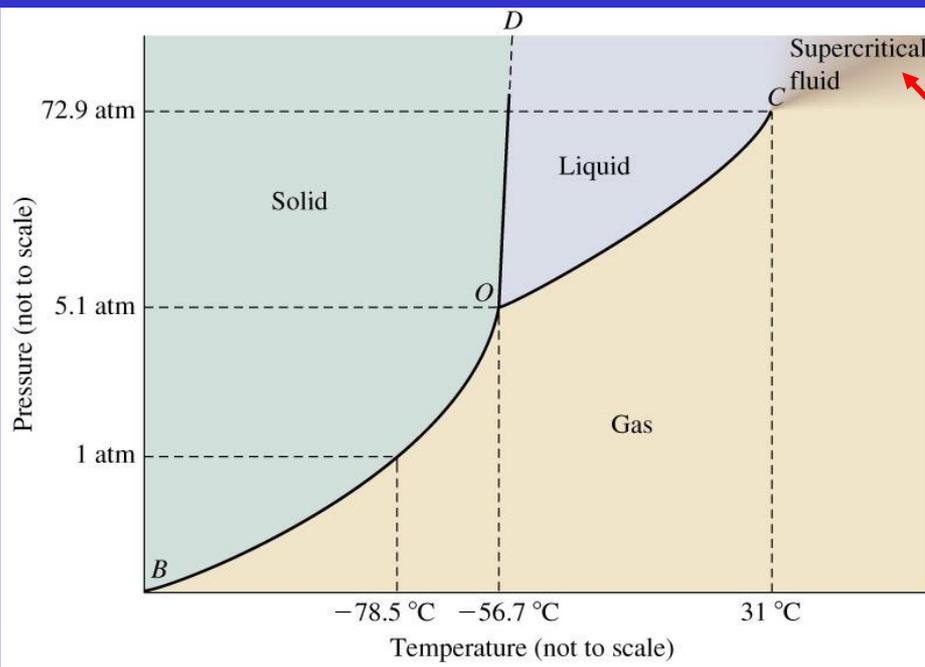
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

$T_c - 10$

$T_c - 1$

T_c



Más allá del punto crítico



Fluido supercrítico

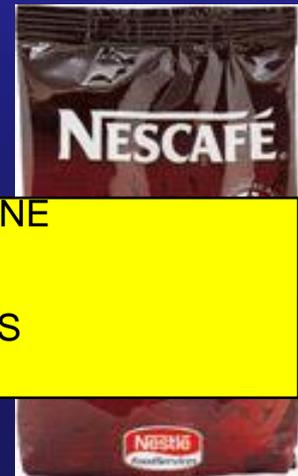
Consecuencia: Para $T > T_c$ la sustancia gaseosa no se puede licuar, por aumento de presión.

[p.ej.: $T_c(\text{O}_2) = -118^\circ\text{C}$. A T_{amb} es imposible licuarlo].

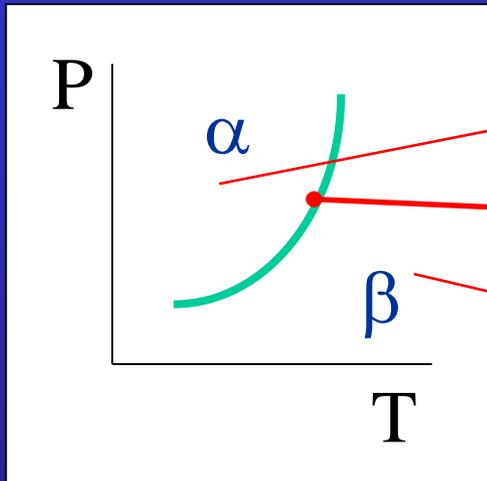
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



VARIACIÓN DE LAS FUNCIONES DE ESTADO EN LAS TRANSICIONES DE FASE



$$\mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$$

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

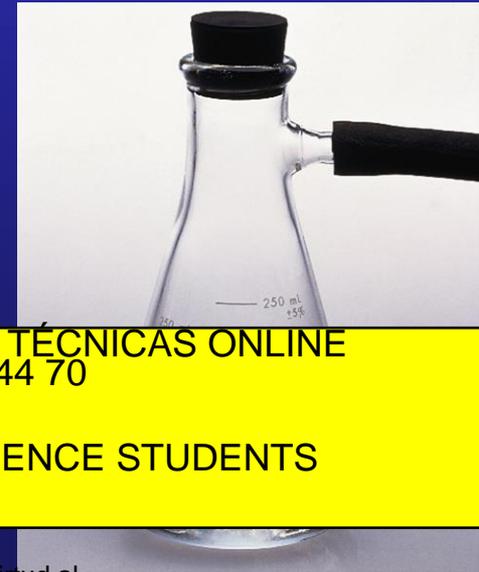
$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

Transición de Fase

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

Cambio de Fase a T y P constante

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



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

(U y V dependen del estado de agregación)

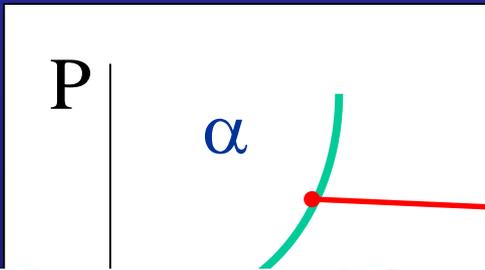
Cambio de Fase, [(T, P) = constantes].

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

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

(T, P) = constantes

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



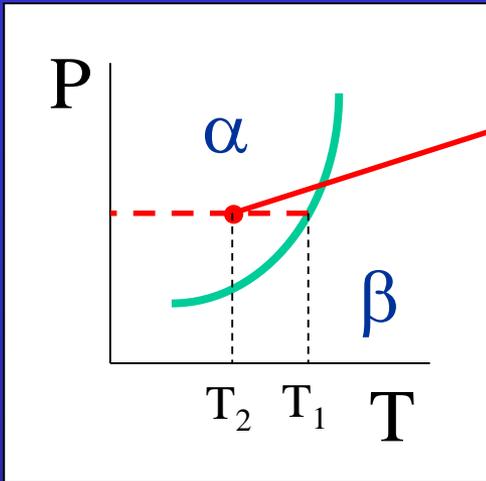
$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

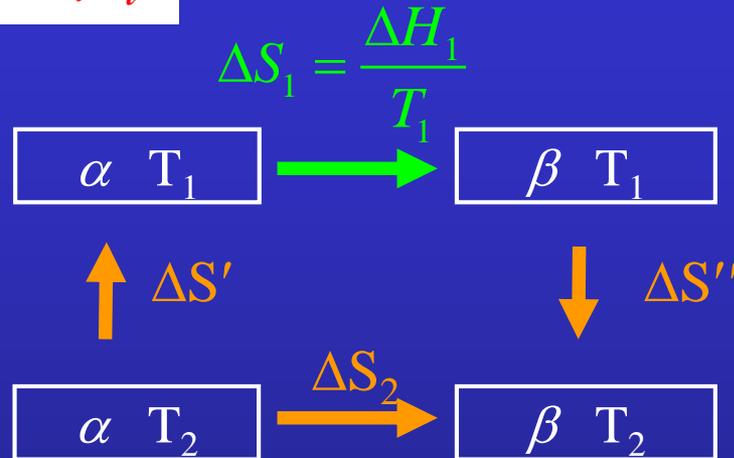
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

PROCESO REVERSIBLE

¿qué ocurre a otra T?



$$\mu_i^\alpha < \mu_i^\beta$$



$\alpha \rightarrow \beta$

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

$$\Delta S' = - \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p(\alpha)}{T} dT$$

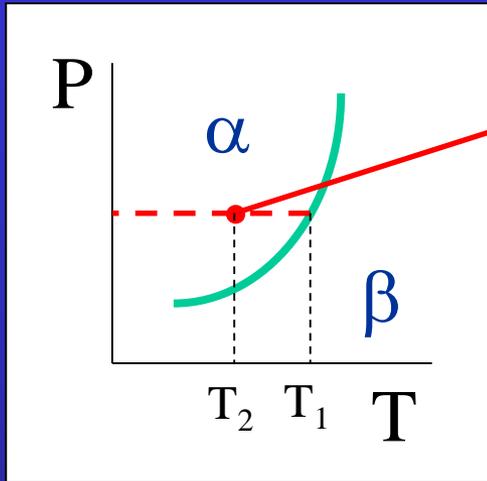
$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad \Delta C_p = C_p(\beta) - C_p(\alpha)$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

¿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

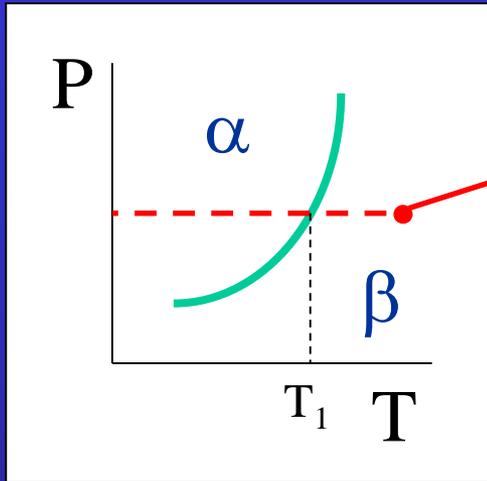
$$\Delta G_2 = \Delta H_2 - T_2 \Delta S_2 > 0$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

¿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

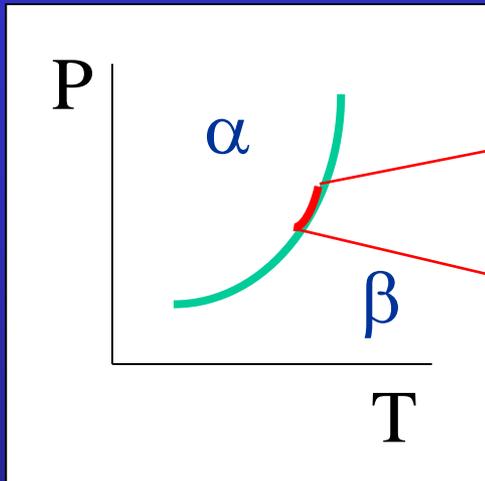
$$\Delta G_3 = \Delta H_3 - T_3 \Delta S_3 < 0$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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 $\mu = \bar{G}$

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

Cambio infinitesimal

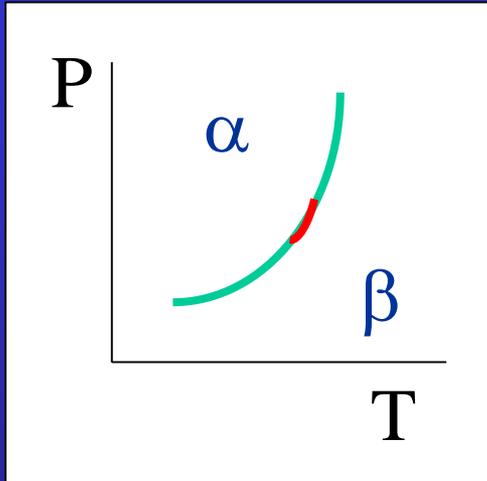
$$d\bar{G}^\alpha = d\bar{G}^\beta$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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



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

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

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

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

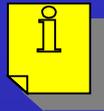
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Equation de Clapeyron

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



líquido \rightarrow gas

$$\Delta \bar{H} > 0$$

$$\Delta \bar{V} > 0$$

$$\frac{dP}{dT}$$

Curva de pendiente positiva



sólido \rightarrow líquido

$$\Delta \bar{H} > 0$$

$$\Delta \bar{V} > 0$$

$$\frac{dP}{dT}$$

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

APLICACIÓN DE LA ECUACIÓN DE CLAPEYRON

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

Equilibrio líquido-vapor y sólido-vapor

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

y si el gas se comporta como gas ideal

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



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

si ΔT pequeño



$\Delta H = \text{cte}$

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TECNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Clausius-Clapeyron

Equilibrio sólido-líquido

Importante

No puede aplicarse la ec. de Clausius-Clapeyron,
Si la ecuación de Clapeyron ($\Delta V \neq V_g$)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} \quad \Rightarrow \quad \int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta \bar{H}}{T \Delta \bar{V}} dT$$

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

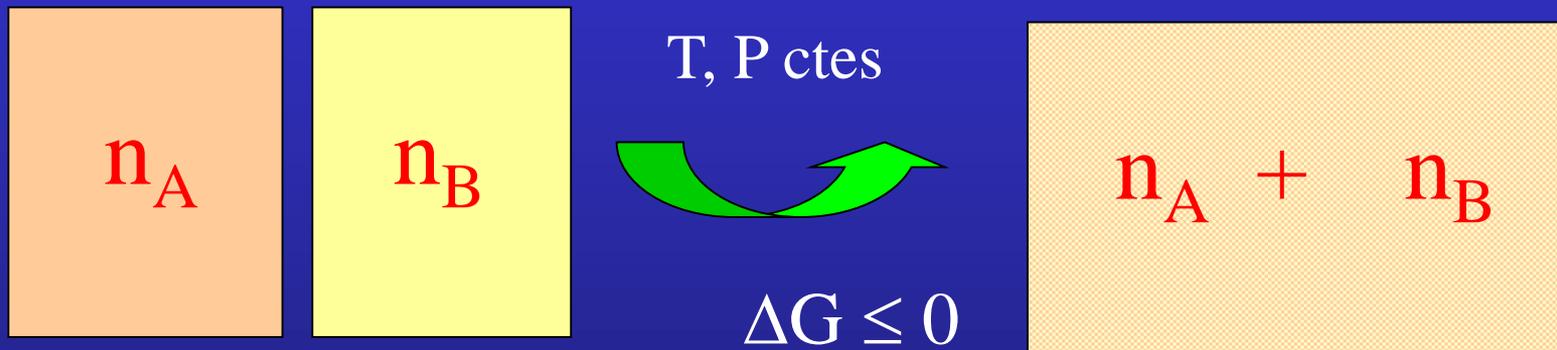
en el rango de T y P

ΔV_{fus}

T₁

3 EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Equilibrio líquido - líquido en mezclas binarias



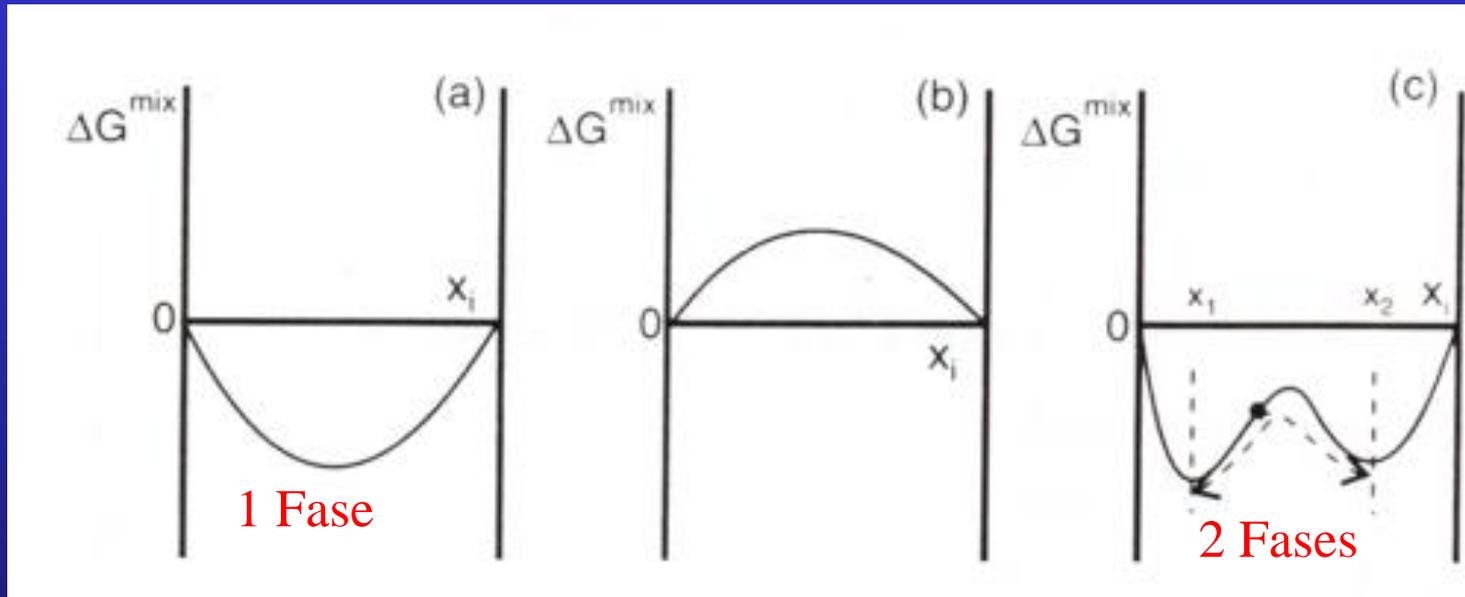
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

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



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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

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

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

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

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

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

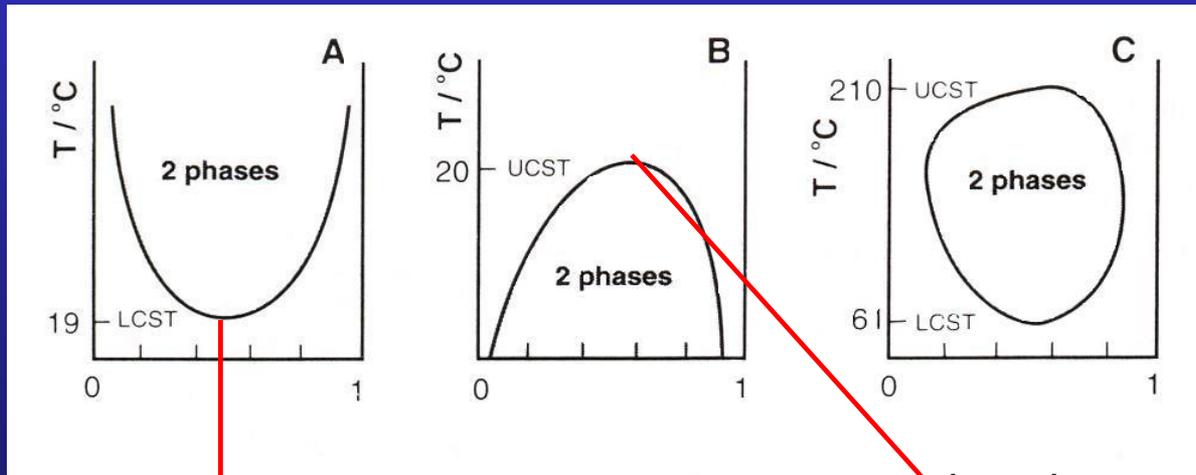
$$\Delta \bar{H}^{mezcla} < 0$$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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



Cartagena99

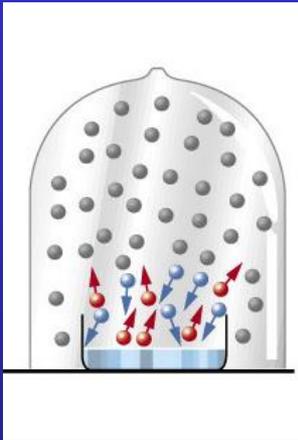
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Temperatura inferior de miscibilidad

3 EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES

Equilibrio líquido-gas de mezclas binarias



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

Consideraciones sobre la mezcla:

Fase gas: Gases ideales

Fase líquida: disolución ideal.

Características de las disoluciones ideales:

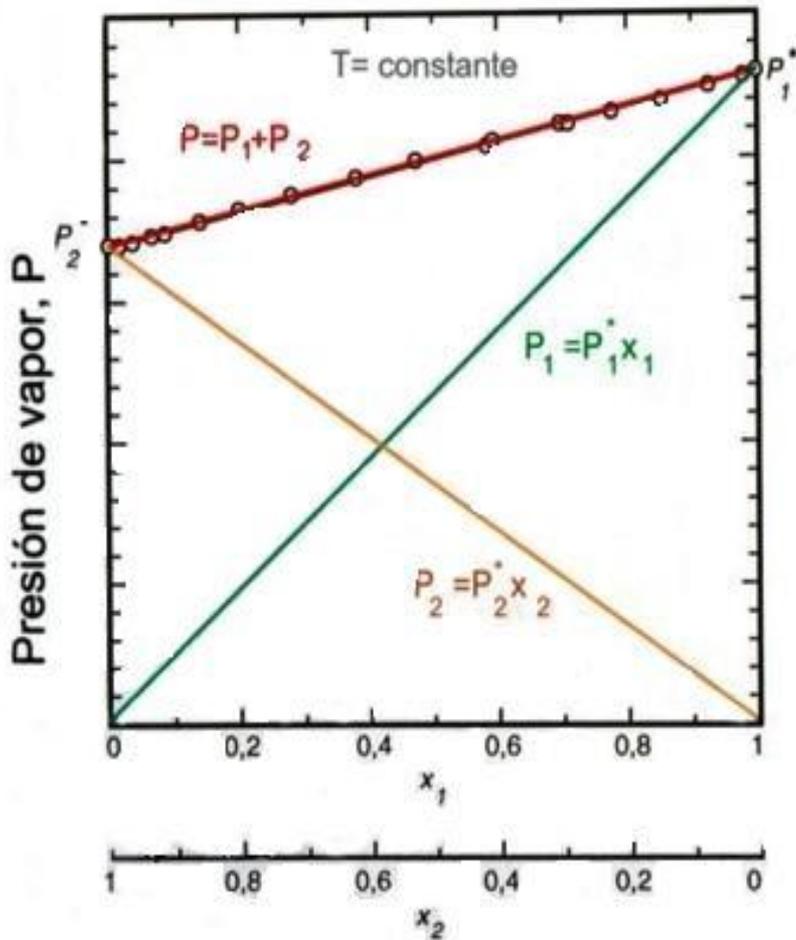
- Estructuralmente soluto y disolvente son muy similares

Ley de Raoult

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



$$P_i = X_i P_i^*$$

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 $X_i=1$

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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 $n_i = X_i$

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

El proceso de mezcla (disolución ideal) es espontáneo

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

Cartagena99

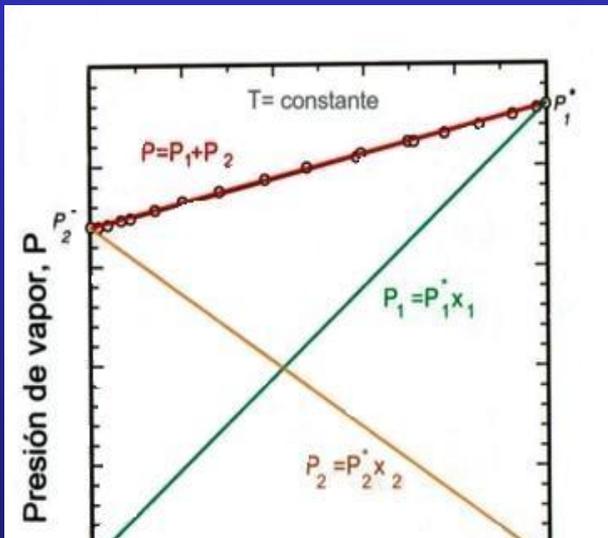
CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

En una disolución ideal ambos componentes siguen la ley de Raoult

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



Suponiendo comportamiento ideal del gas

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

$$y_1 = \frac{P_1}{P} = \frac{P_1^* X_1}{P_1^* X_1 + P_2^* (1 - X_1)}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

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

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

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

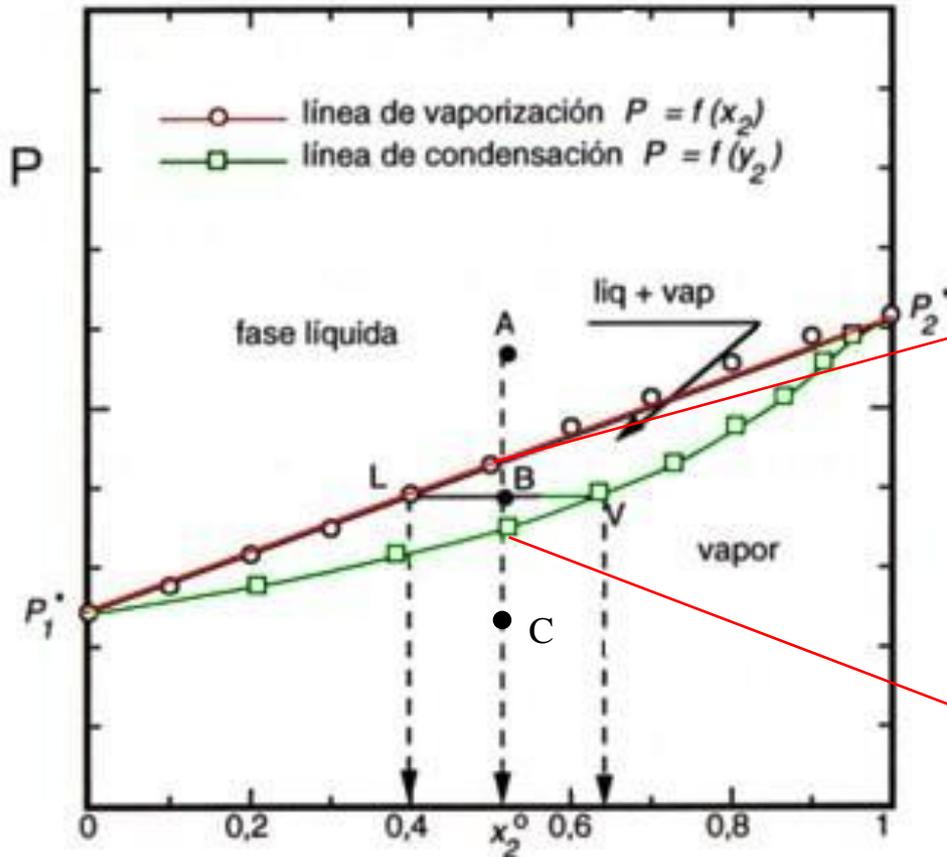
Mientras que la relación entre la P total y la fracción molar en la fase líquida (X_1) vendrá dada por

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70



A solo líquido

↓ $\Delta P < 0$

$$\mu_2^{\text{gas}} = \mu_2^{\text{líquido}}$$

B equilibrio líquido-gas

composición líquido L
composición del gas V

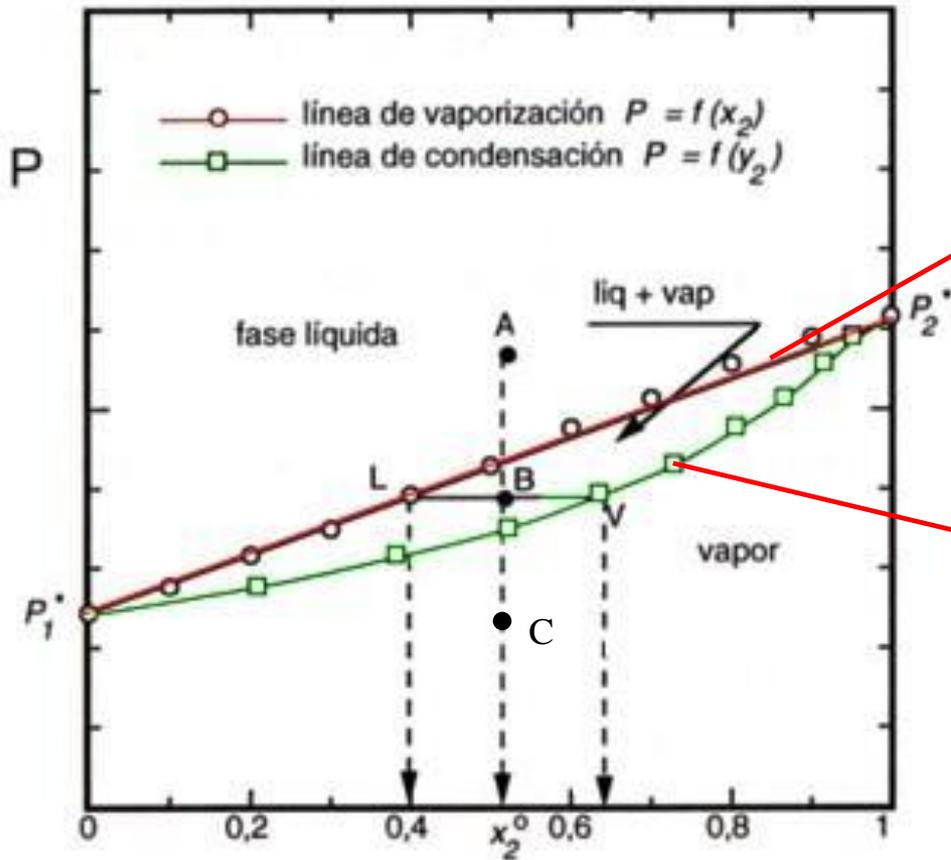
$$\mu_2^{\text{gas}} = \mu_2^{\text{líquido}}$$

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

Cartagena99

SOLO GAS



Línea de vaporización

Línea de condensación

El vapor se enriquece en el componente más volátil

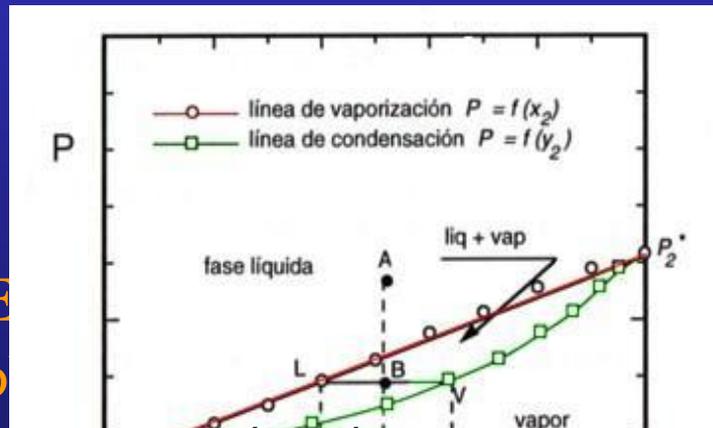
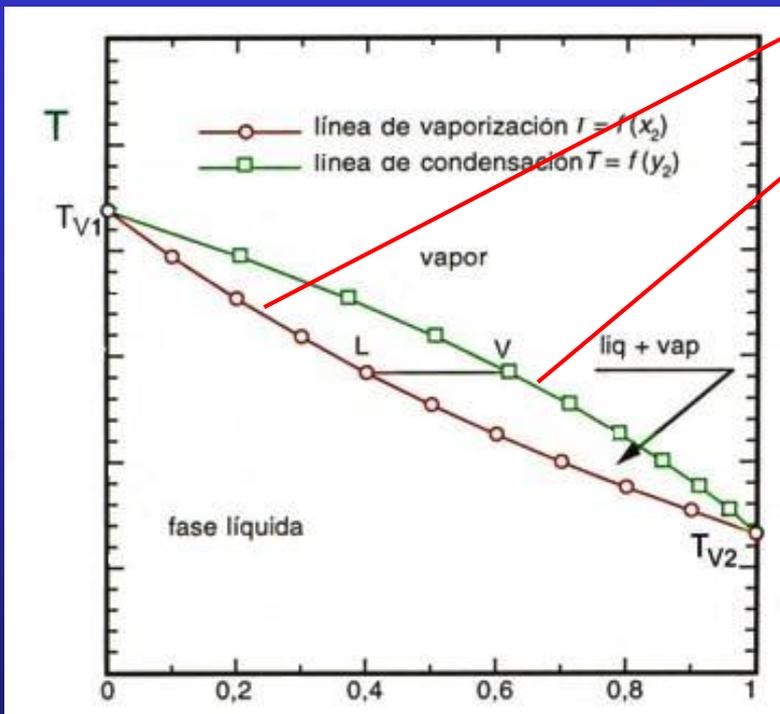
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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
O

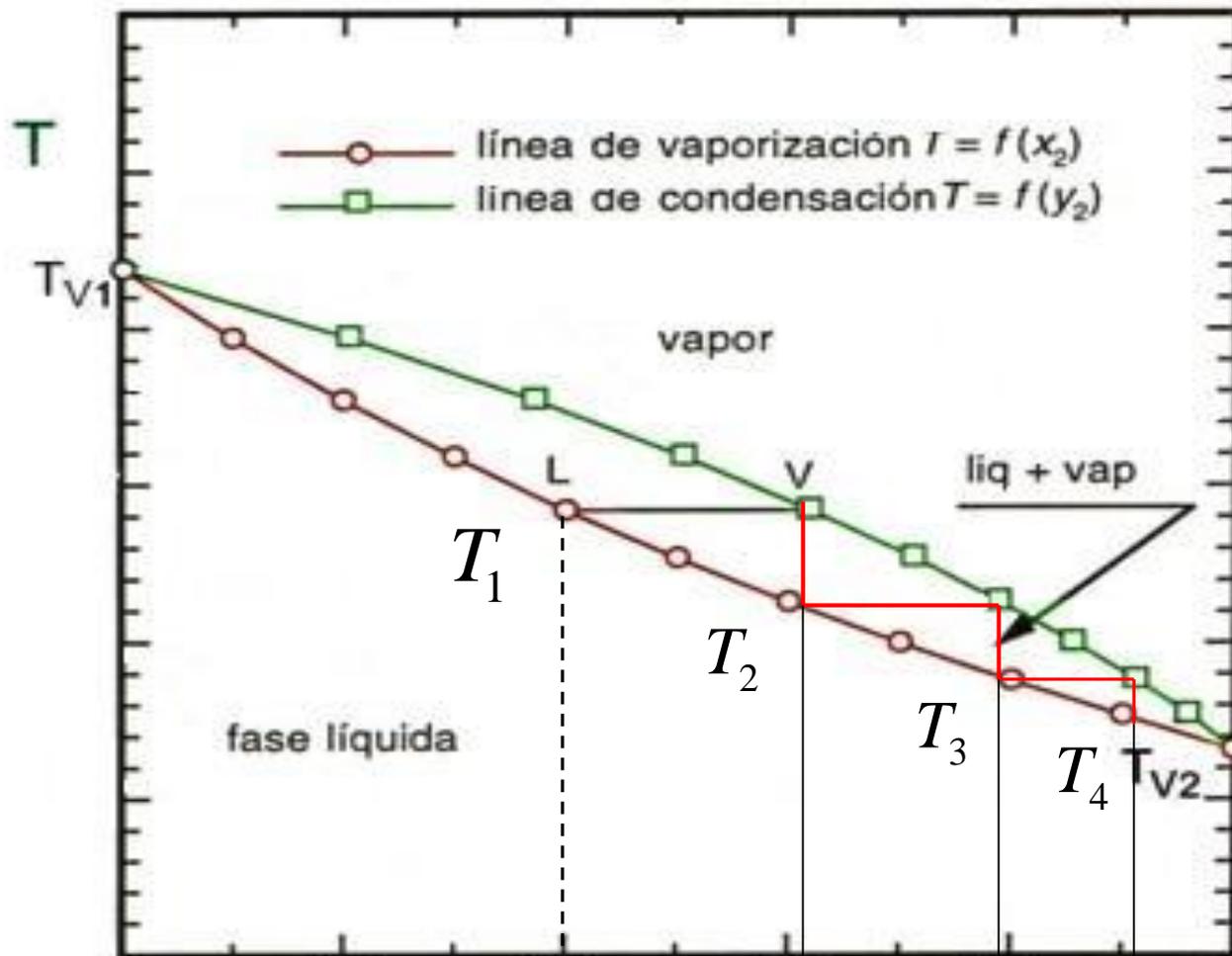
para
dos

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

Destilación



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

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:

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Valores de la actividad

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

$a = P_i$ en el caso de gases ideales en una mezcla

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

$a = \chi_i$ en el caso de disoluciones ideales

$a = \gamma_i \chi_i$ en el caso de disoluciones reales;

el **coeficiente de actividad**, γ_i es una medida de la discrepancia del

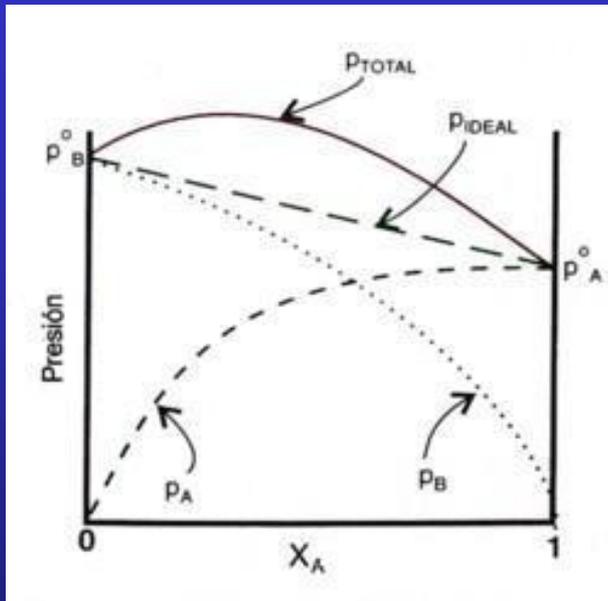
The logo for Cartagena99, featuring the text 'Cartagena99' in a stylized font with a blue and orange gradient background.

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

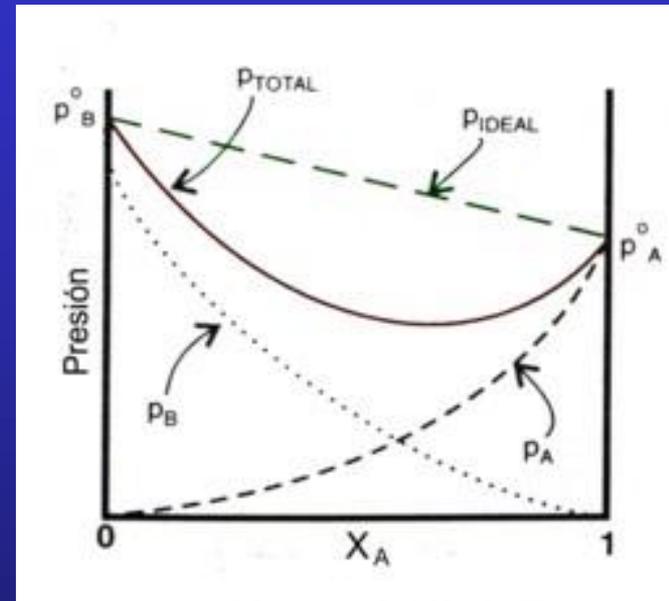
ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Desviaciones de la ley de Raoult

Desviaciones positivas



Desviaciones negativas



Interacciones intermoleculares < que

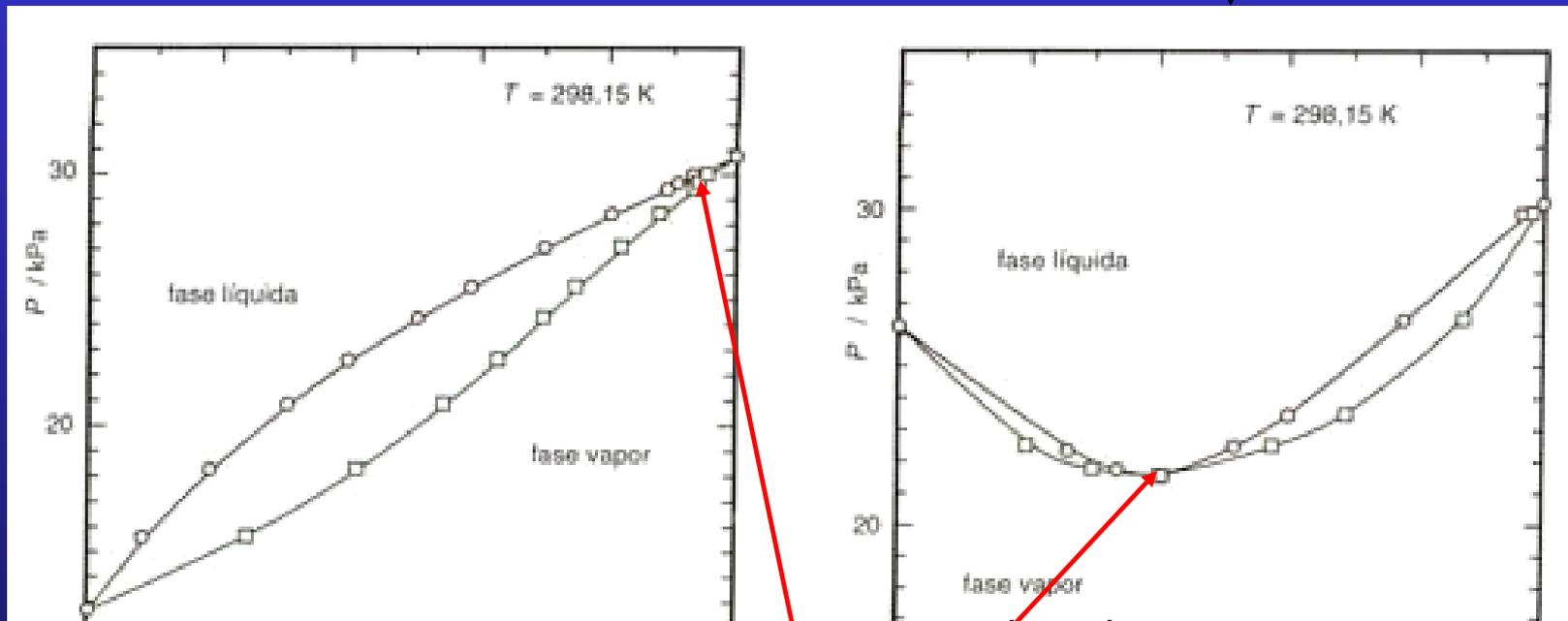
Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

Mezcla cloroformo-acetona



CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

Cartagena99

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)

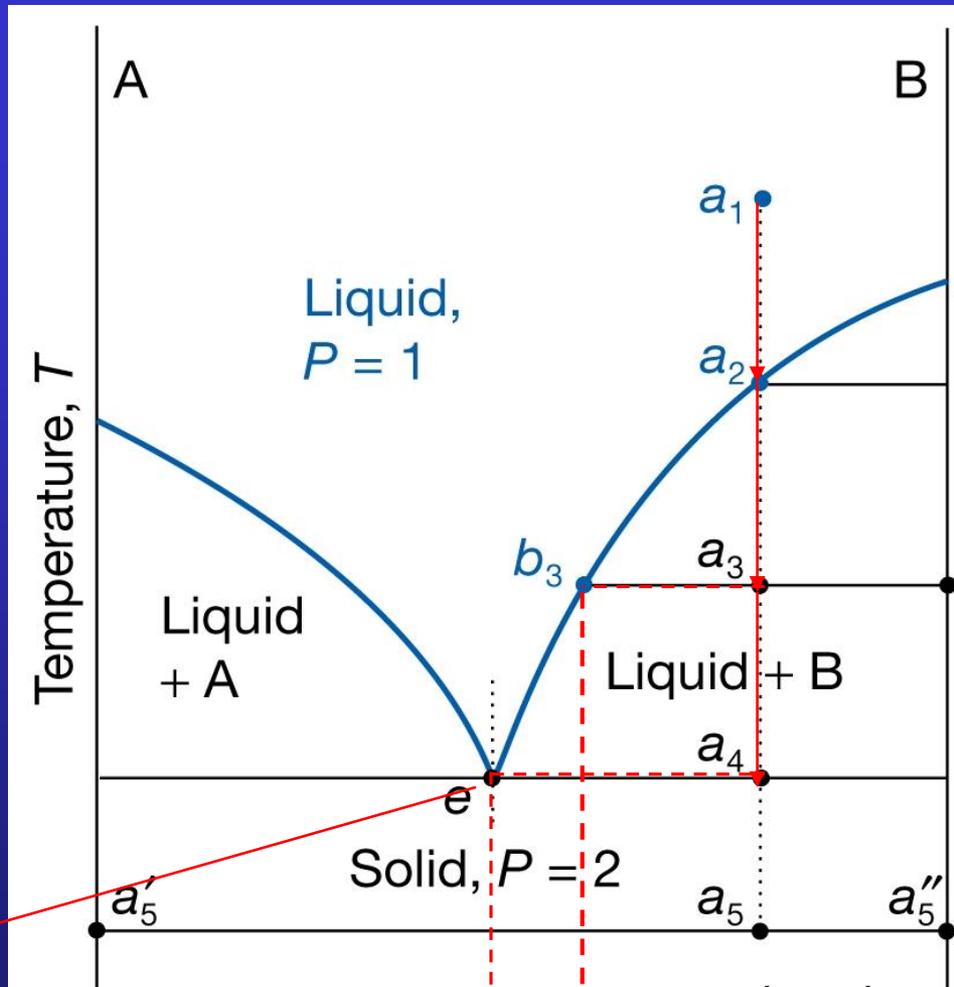
Cuando enfriamos una disolución a $P=cte$ se produce la solidificación



Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORIAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVIA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70



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

eutéctico

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
 LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
 CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

El tratamiento en ambos casos es el mismo.

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

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

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

$$\Delta G_{fusion} = \Delta H_{fusion} - T \Delta S_{fusion}$$

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

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70

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

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

$$\frac{\partial \ln a_A}{\partial T} = \frac{\Delta H_A^f}{RT^2}$$

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.

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP: 689 45 44 70

independiente del disolvente

Mecánico

Térmico

$$P_{\alpha} > P_{\beta}$$

$$\downarrow dV$$

$$P_{\alpha} = P_{\beta}$$

$$T_{\alpha} > T_{\beta}$$

$$\downarrow dq$$

$$T_{\alpha} = T_{\beta}$$

Equilibrio

Equilibrio químico

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

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

Material

Cartagena99

CLASES PARTICULARES, TUTORÍAS TÉCNICAS ONLINE
LLAMA O ENVÍA WHATSAPP: 689 45 44 70

ONLINE PRIVATE LESSONS FOR SCIENCE STUDENTS
CALL OR WHATSAPP:689 45 44 70