



Tema 4. Principios de espontaneidad y equilibrio.

Tema 4C: Equilibrio de fases.

Javier Izquierdo Pérez

Departamento de Química, Unidad Departamental de Química Física

Despacho 3 – jizquier@ull.edu.es

Bibliografía relevante:

1. SANZ PEDRERO, P. Fisicoquímica para Farmacia y Biología, Ediciones Científicas y Técnicas, Barcelona (España), 1992.
2. CASTELLAN, G.W. Physical Chemistry, 3rd Edition, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Menlo Park, California, USA, 1983

Tema 4C: Equilibrio de fases.

Sustancias puras en un único estado de agregación - *Sólido, líquido o gas*



SISTEMA HOMOGÉNEO (UNA FASE)



Equilibrio de fusión de un solo componente
Con H_2O en fase líquida (agua) y fase sólida (hielo)

SISTEMAS HETEROGÉNEOS (VARIAS FASES)



Mezcla (disolución o dispersión) de varios componentes

1. Sistemas heterogéneos de un componente
2. Diagrama de fases en sistemas de un componente
 1. Anomalías y fases sólidas: diagrama de fases del agua
 2. Sublimación: diagrama de fases del agua y del CO_2
3. Punto crítico y fluidos supercríticos.
4. Relación presión-temperatura en equilibrio de fases

Tema 4C: Equilibrio de fases.

1. Sistemas heterogéneos de un componente

Un equilibrio de varias fases en un sistema heterogéneo de un componente implica:

Equilibrio térmico



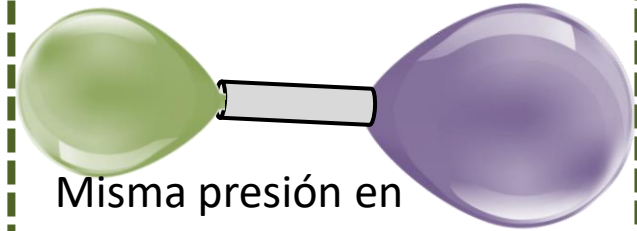
Misma temperatura en todas las fases

Condición de Equilibrio químico

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0$$

- 2 fases α y β
- 1 componente i
- Transferencia de dn moles

Equilibrio mecánico



Misma presión en todas las fases

$$\mu^{\alpha} dn - \mu^{\beta} dn = 0 \quad \text{o bien} \quad \mu^{\alpha} = \mu^{\beta}$$

En un equilibrio de fases los estados coexisten y tienen:

mismo potencial químico

misma temperatura

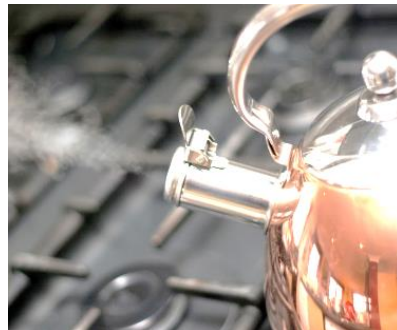
misma presión

Por ejemplo

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{agua(l)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vapor(g)}}$$

$$\text{➤ } T = 100^{\circ}\text{C}$$

$$\text{➤ } p = 1 \text{ atm}$$



Por ejemplo

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{agua(l)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{hielo(s)}}$$

$$\text{➤ } T = 0^{\circ}\text{C}$$

$$\text{➤ } p = 1 \text{ atm}$$

Tema 4C: Equilibrio de fases.

1. Sistemas heterogéneos de un componente

Condiciones del equilibrio líquido – gas para el agua a nivel del mar ($p_{\text{atm}} \approx 1 \text{ atm}$)

Por ejemplo

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{agua(l)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vapor(g)}}$$

$$T = 100^\circ\text{C}$$

$$p = 1 \text{ atm}$$



Condiciones del equilibrio líquido – gas para el agua en El Teide ($p_{\text{atm}} \approx 0,9 \text{ atm}$)

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{agua(l)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vapor(g)}}$$

$$T = 85^\circ\text{C}$$

$$p = 0,9 \text{ atm}$$



Condiciones del equilibrio líquido – gas para el agua en el Kilimanyaro ($p_{\text{atm}} \approx 0,6 \text{ atm}$)

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{agua(l)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vapor(g)}}$$

$$T = 79^\circ\text{C}$$

$$p = 0,6 \text{ atm}$$

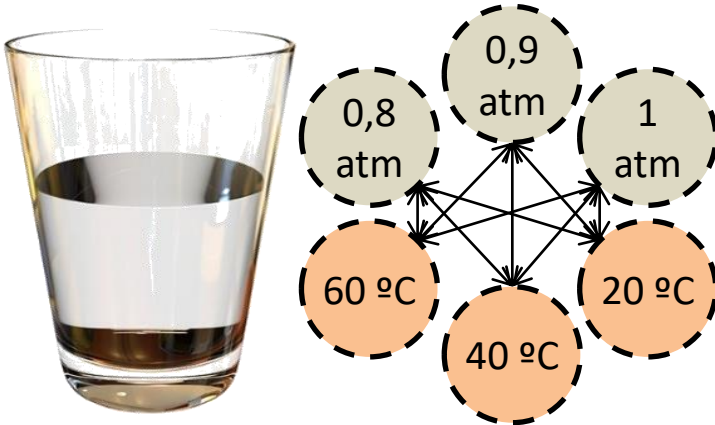


Al cambiar las condiciones de presión cambia la temperatura a la que se establece el equilibrio

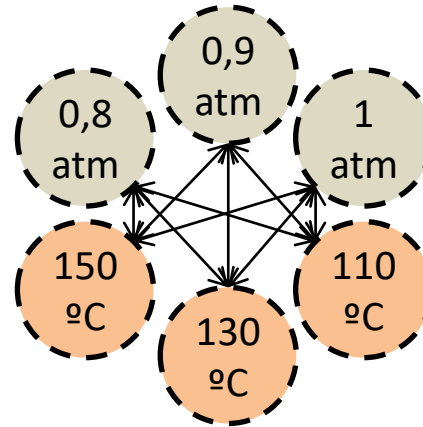
Tema 4C: Equilibrio de fases.

1. Sistemas heterogéneos de un componente

- Si un compuesto está presente como una única fase, tanto su presión como su temperatura admiten cierta libertad



- Son posibles cualquiera de estas combinaciones para el agua líquida.
- Una vez fijada la presión sigue habiendo libertad para fijar la temperatura.
- Para que el H_2O siga siendo agua líquida, sólo es necesario que $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{agua(l)}}$ sea menor que $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vapor(g)}}$ y $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{hielo(s)}}$ en esas condiciones de T y p



- Son posibles cualquiera de estas combinaciones para el vapor de agua.
- Una vez fijada la presión sigue habiendo libertad para fijar la temperatura.
- Para que el H_2O siga siendo vapor de agua, sólo es necesario que $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vapor(g)}}$ sea menor que $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{agua(l)}}$ y $\mu_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{hielo(s)}}$ en esas condiciones de T y p



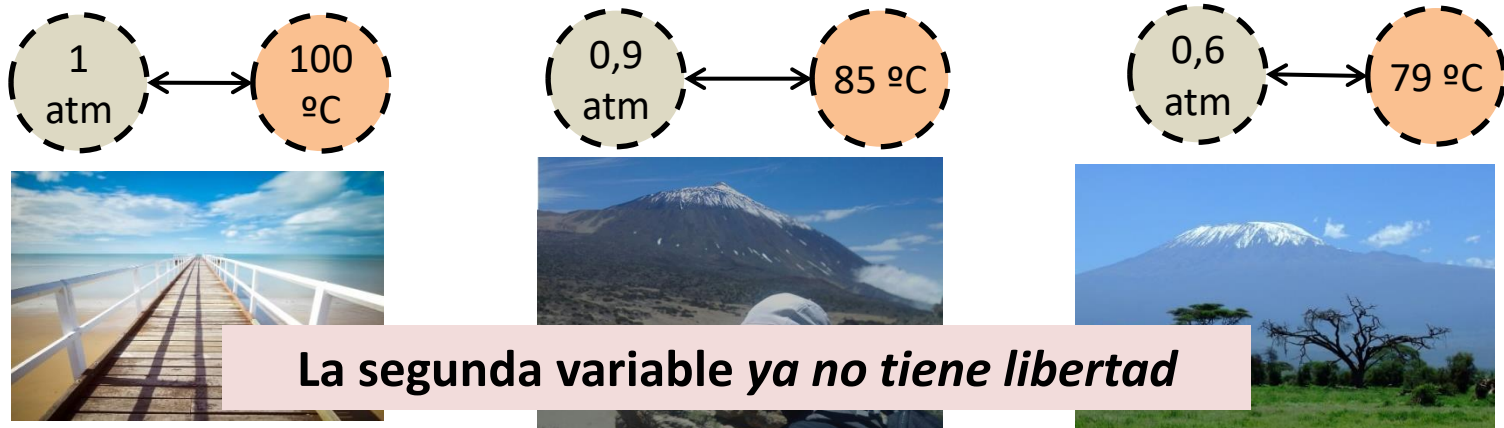
Tema 4C: Equilibrio de fases.

1. Sistemas heterogéneos de un componente

- Si un compuesto está presente como una única fase, tanto su presión como su temperatura admiten cierta libertad



- Pero si dos fases del mismo compuesto están en contacto, al fijar una de las variables (por ejemplo, p), la otra (T) sólo puede tener un valor determinado



Tema 4C: Equilibrio de fases.

1. Sistemas heterogéneos de un componente

- Si un compuesto está presente como una única fase, tanto su presión como su temperatura admiten cierta libertad
- Pero si dos fases del mismo compuesto están en contacto, al fijar una de las variables (por ejemplo, p), la otra (T) sólo puede tener un valor determinado

La segunda variable *ya no tiene libertad*

Tema 3A. Generalidades y Principio Cero.

6. Dependencias entre variables: grados de libertad

¿Para cuántas **variables termodinámicas** hay **libertad** de adquirir cualquier valor?

¿Cuántas variables termodinámicas se necesitan para poder predecir todas y las demás y saber en qué estado está un sistema?

La necesidad de añadir variables o sus interdependencias surgen dependiendo de:

1. Cuántas **fases** haya (fases sólida, líquida, gas, precipitado, disolución...)
2. Cuántos **componentes** haya (agua, sal, CO_2 ...)

$$\text{GRADOS LIBERTAD } L = \text{Nº Componentes } C - \text{Nº Fases } F + \text{Valor de partida } 2$$

GRADOS DE LIBERTAD
Nº de variables termodinámicas necesarias

Un sistema con **un solo componente** (por ejemplo, agua) y **una sola fase** (por ejemplo, fase líquida):

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

UN SISTEMA DE UNA FASE Y UN COMPONENTE QUEDA DEFINIDO CONOCIENDO ÚNICAMENTE DOS VARIABLES TERMODINÁMICAS, siendo las demás dependientes de estas dos

Para definir un sistema de una fase y un componente basta con conocer p y T ; o p y $\bar{V}$; o T y $\bar{V}$

➤ Una sustancia y una fase $\rightarrow L = 2$

➤ Una sustancia en equilibrio líquido $\rightleftharpoons$ gas

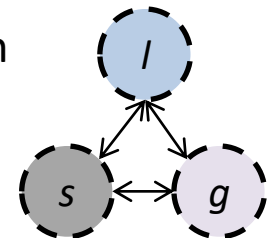
$$L = 1 - 2 + 2 = 1$$

(para cada p corresponde un valor de T en el equilibrio)

➤ Una sustancia en equilibrio triple

$$L = 1 - 3 + 2 = 0$$

(sólo hay un valor posible de p y T)

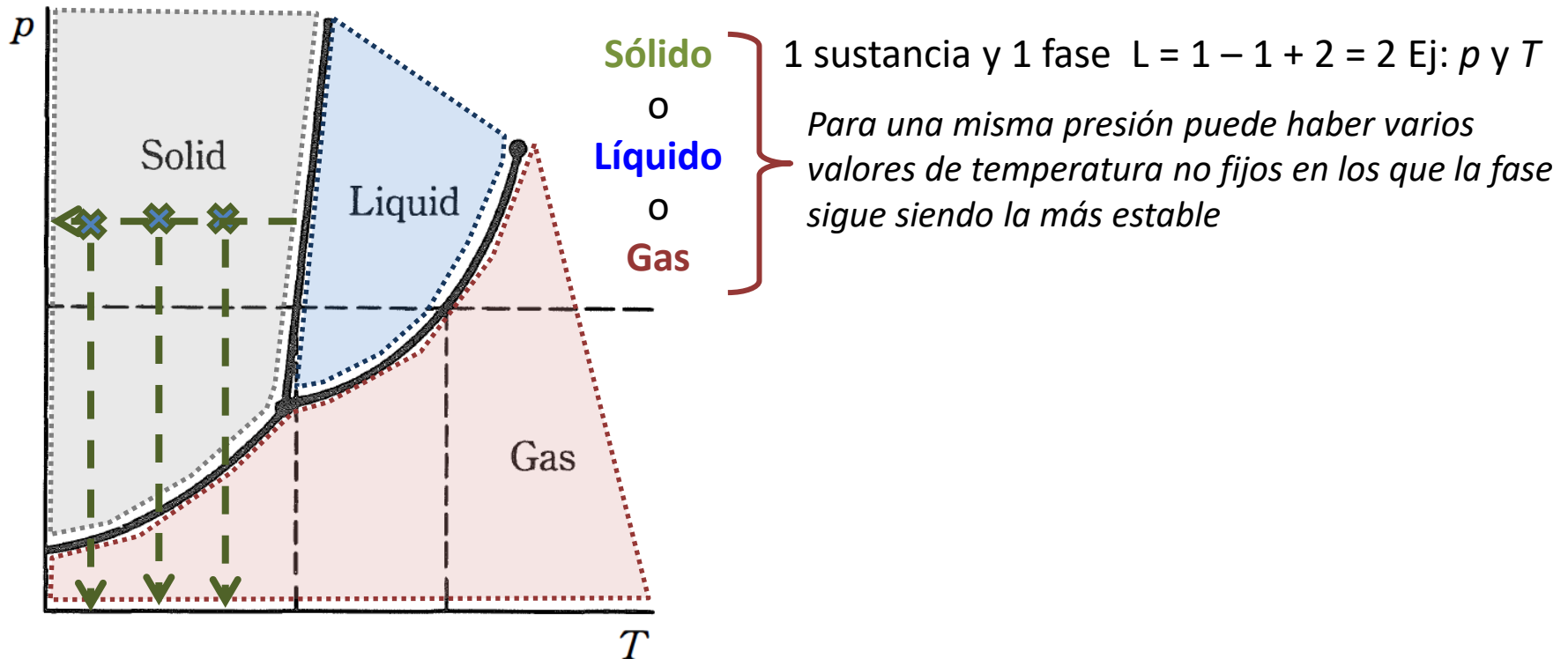


Tema 4C: Equilibrio de fases.

2. Diagrama de fases de un sistema de un componente

DIAGRAMA DE FASES:

Representa la fase más estable (de menor potencial químico) según las condiciones

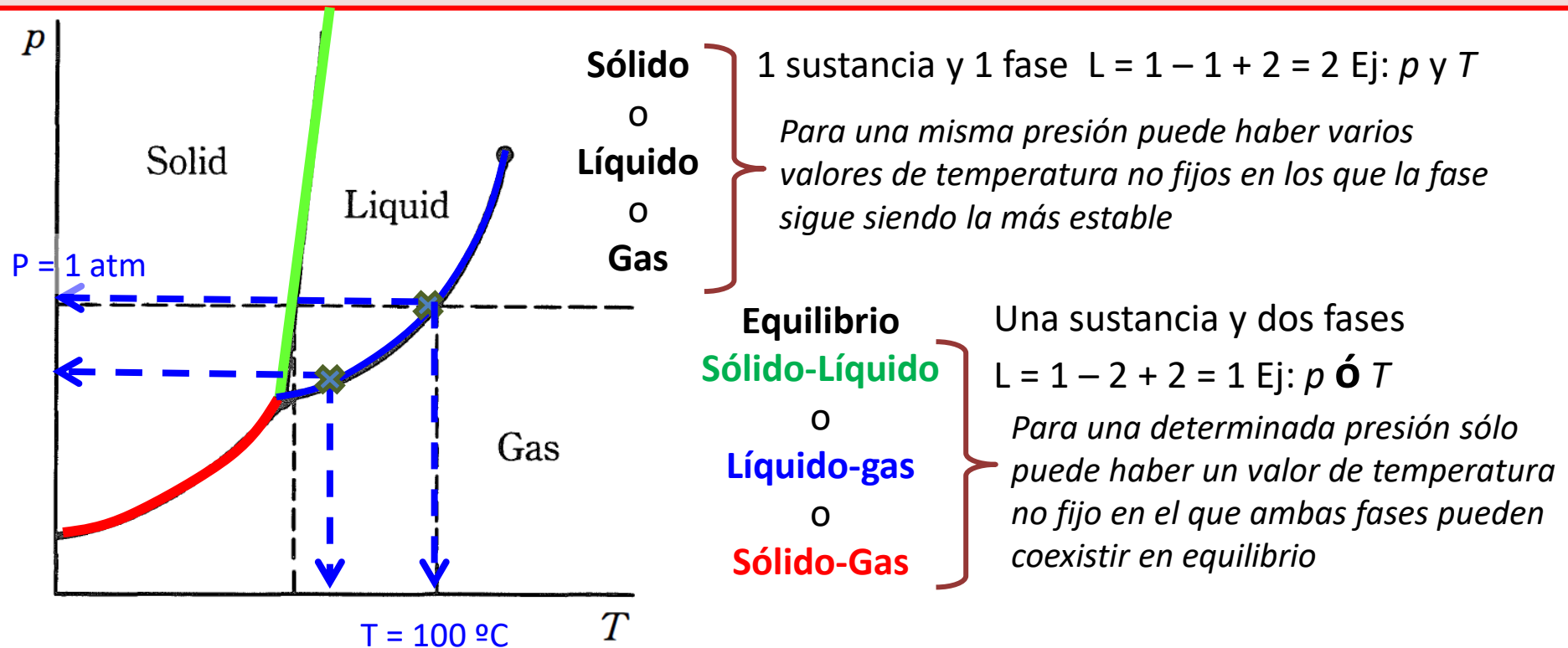


Tema 4C: Equilibrio de fases.

2. Diagrama de fases de un sistema de un componente

DIAGRAMA DE FASES:

Representa la fase más estable (de menor potencial químico) según las condiciones

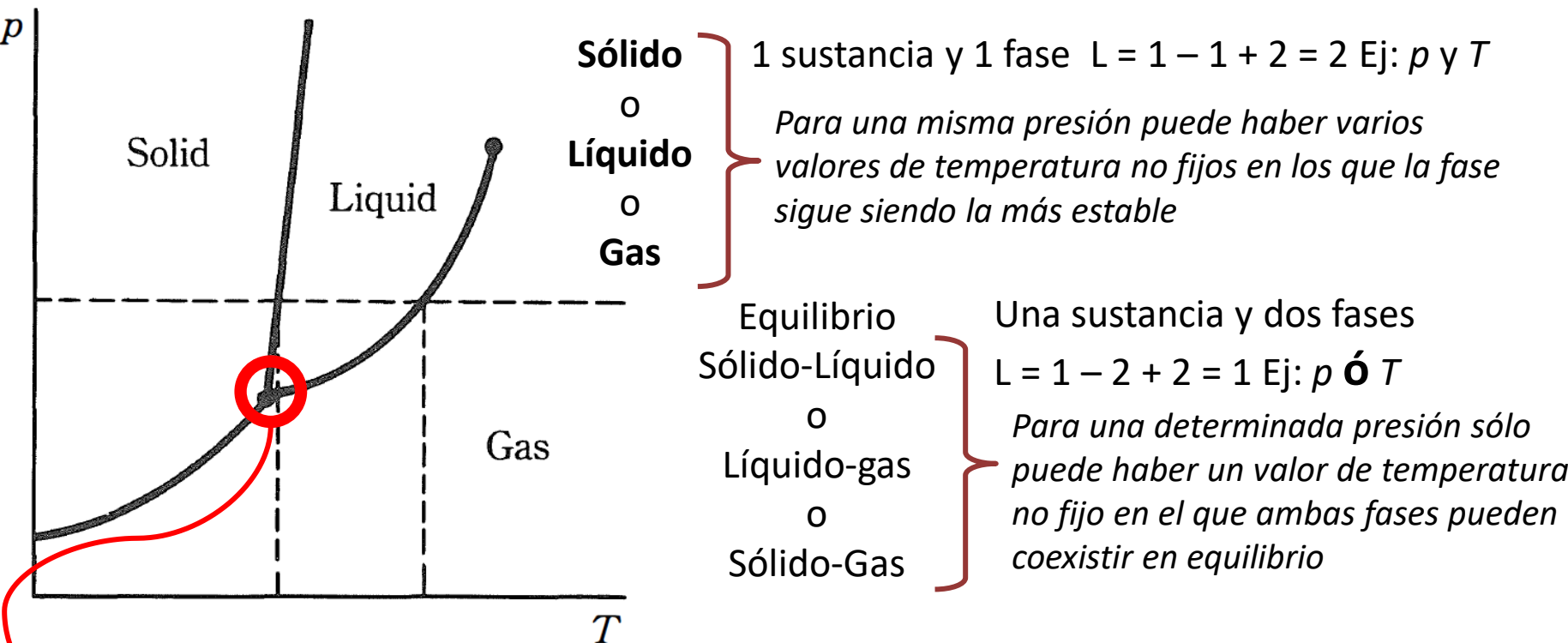


Tema 4C: Equilibrio de fases.

2. Diagrama de fases de un sistema de un componente

DIAGRAMA DE FASES:

Representa la fase más estable (de menor potencial químico) según las condiciones



Punto triple

Una sustancia y tres fases
 $L = 1 - 3 + 2 = 0$

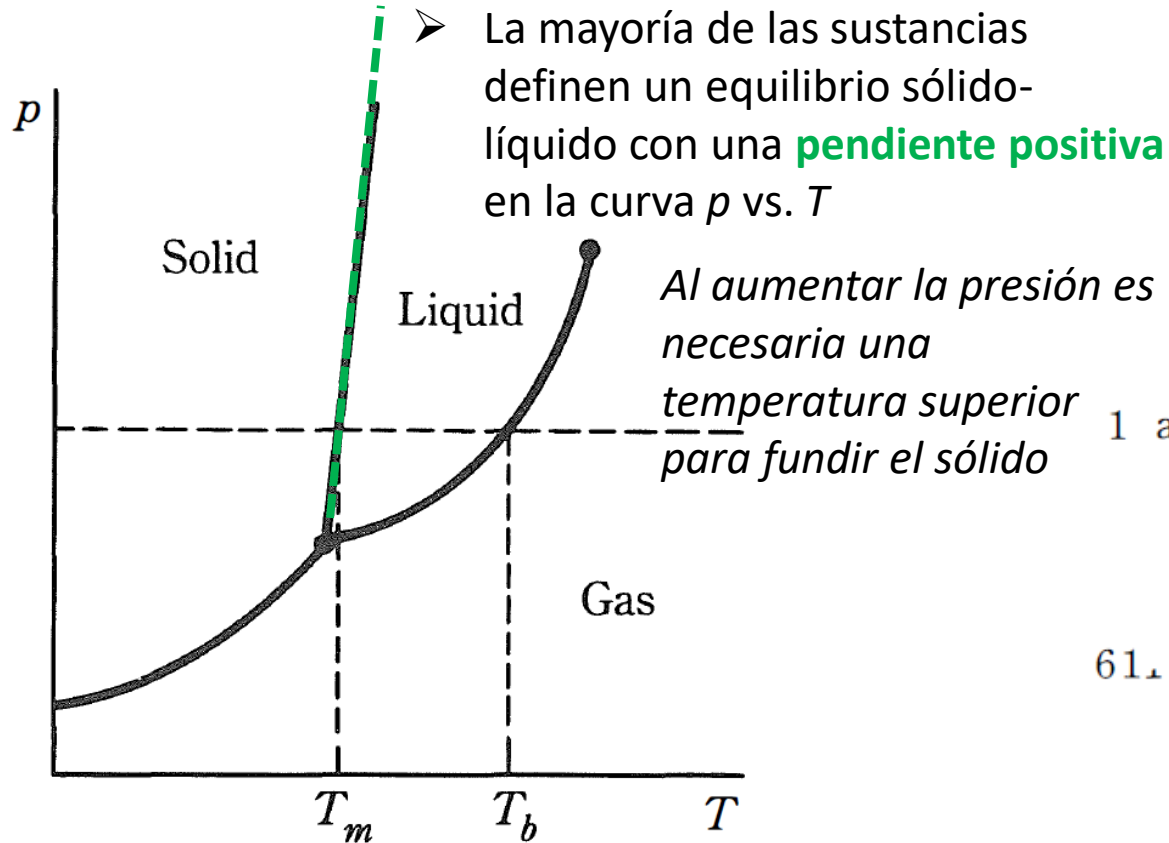
Coexisten sólido, líquido y gas, y sólo puede darse a una temperatura y presión determinada, típica de cada componente

H₂O 273,16 K y 0,00604 atm	CO₂ -56,6 °C y 5,11 atm	HCl 159 K y 13,9 kPa
---	--	--------------------------------

Tema 4C: Equilibrio de fases.

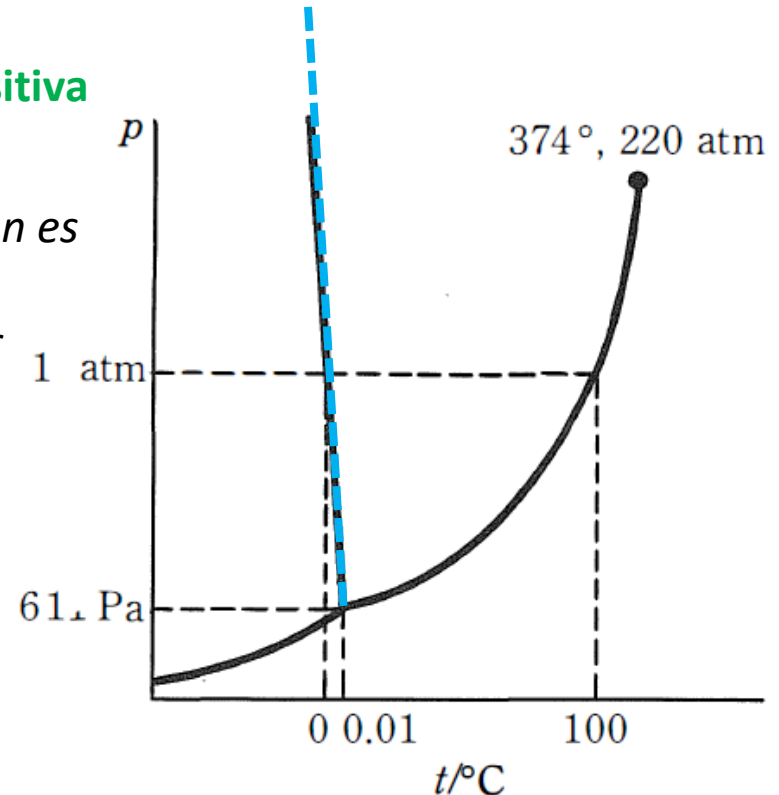
2.1. Diagrama de fases del agua

Diagrama de fases más común



CAUSA: estructura molecular del agua y puentes de hidrógeno

Diagrama de fases del agua

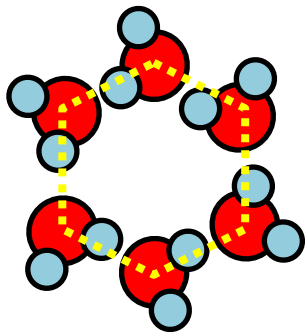


➤ Para el agua esta misma **pendiente es negativa**
A mayor presión, es necesaria una temperatura ligeramente menor para fundir el hielo en agua líquida

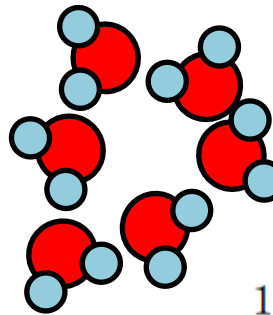
Tema 4C: Equilibrio de fases.

2.1. Diagrama de fases del agua

CAUSA: estructura molecular del agua y puentes de hidrógeno



Las moléculas de H_2O en el hielo forman hexágonos perfectos con huecos en el interior, ocupando más volumen



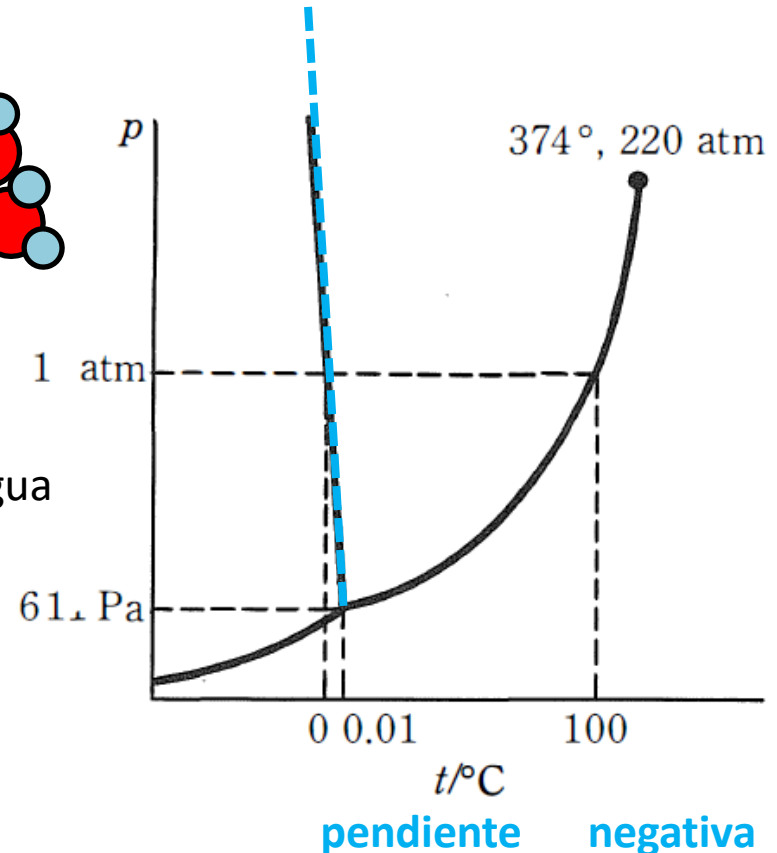
↑ Volumen para el hielo ↓ Volumen para el agua

- Al aumentar la presión, se favorece la sustancia que menos volumen ocupa → aumenta el intervalo de temperaturas de estabilidad para el agua.
- El potencial químico de ambos, como líquido y sólido que son, viene dado por:

$$\mu = \mu^\circ + \bar{V}(p - p^\circ)$$

Cuanto más volumen V ocupa más aumenta el potencial μ si aumenta p

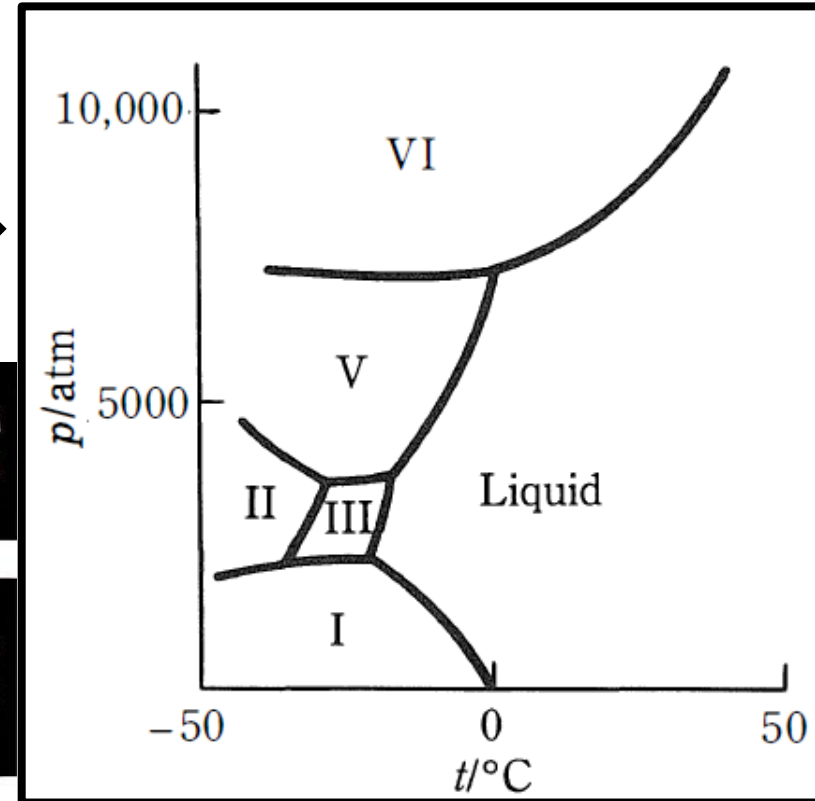
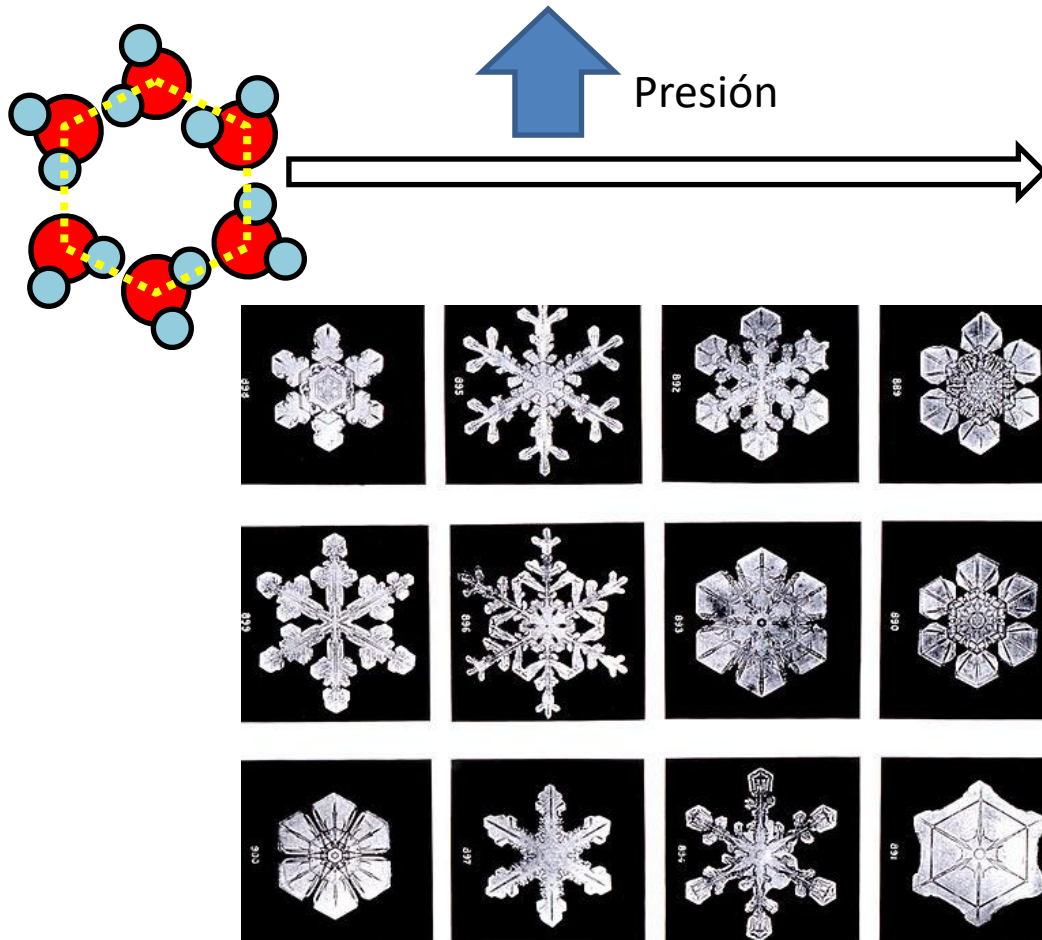
Diagrama de fases del agua



Tema 4C: Equilibrio de fases.

2.1. Diagrama de fases del agua

- Otra anomalía es que esta gran inestabilidad del hielo al aumentar la presión hace que a altas presiones se formen otro tipo de **fases también sólidas con diferentes** estructuras cristalinas (Hielo I, Hielo II, Hielo III...)

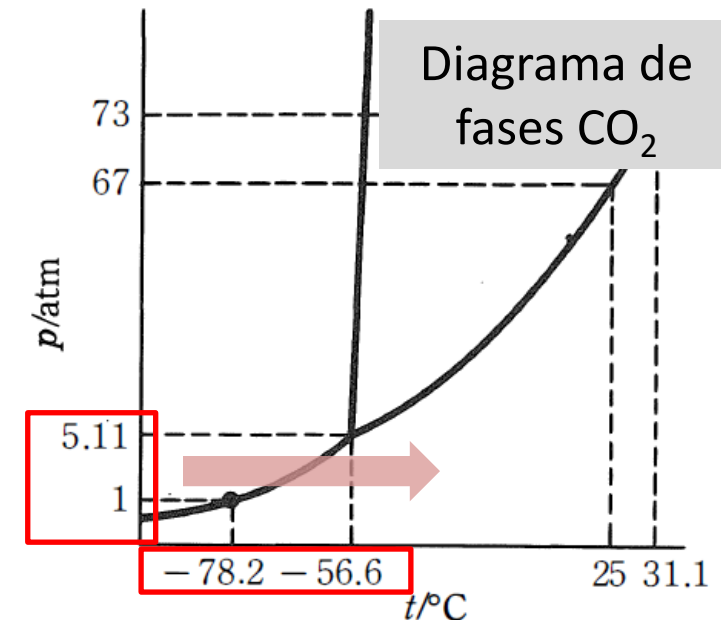
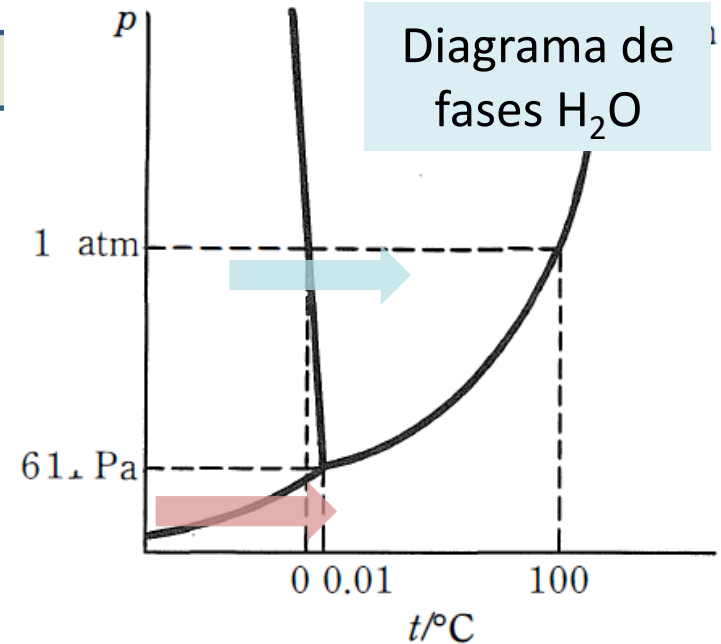


$$\mu = \mu^{\circ} + \bar{V}(p - p^{\circ})$$

Tema 4C: Equilibrio de fases.

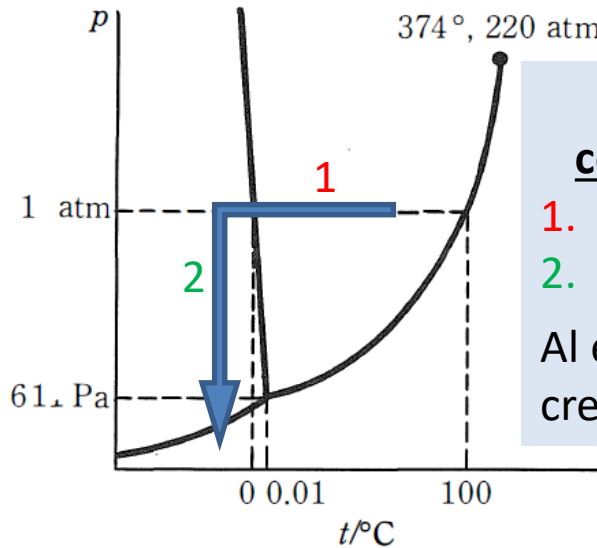
2.2 Sublimación

- La sublimación es el cambio de estado de sólido a gas sin pasar por el estado líquido. ➡
- Esta transición sólo puede ocurrir por debajo de la presión del punto triple.
 - Por encima siempre pasará por la región de estabilidad del estado líquido ➡
- El H_2O sólo puede presentar sublimación a presiones muy bajas: 61 Pa (0,000602 atm). Por eso siempre la vemos pasar por el estado líquido
- A 1 atm el CO_2 no es estable en estado líquido. Pasa directamente al estado gaseoso.
- El punto triple del CO_2 tiene una presión de 5,11 atm ($T = -56,6^\circ\text{C}$). Sólo a partir de estos valores podemos encontrar CO_2 líquido



Tema 4C: Equilibrio de fases.

2.2 Sublimación. **Aplicaciones**



Liofilización para conservación de alimentos

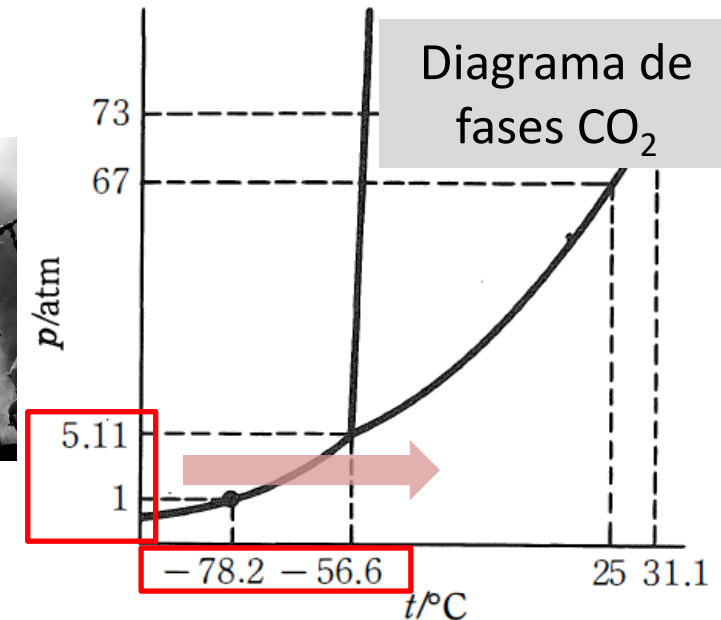
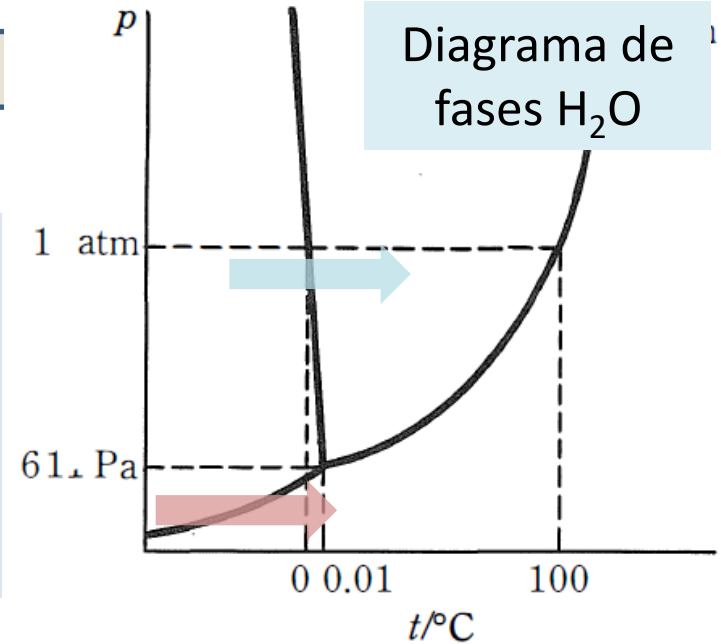
1. Congelación enfriamiento

2. Sublimación a vacío

Al eliminar el agua se inhibe el crecimiento de bacterias

Hielo seco: es CO_2 sólido que sublima formando vapores

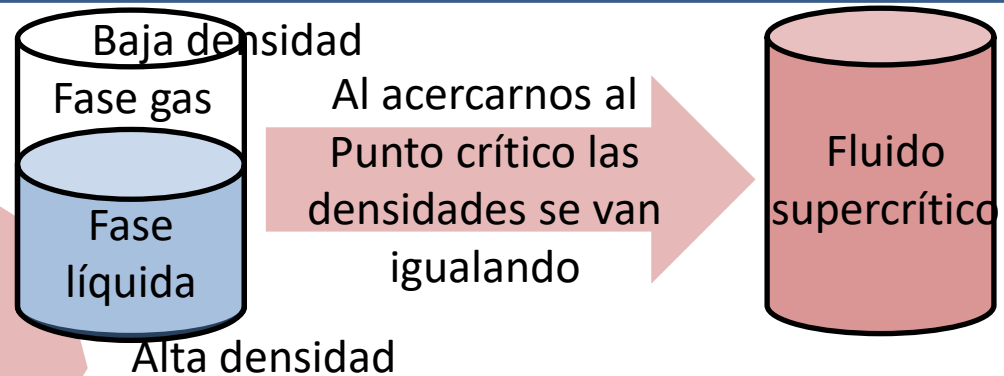
- Usado para mantener el frío al transportar material sensible (ej: muestras biológicas).
- *O como neblina ambiental (conciertos)*



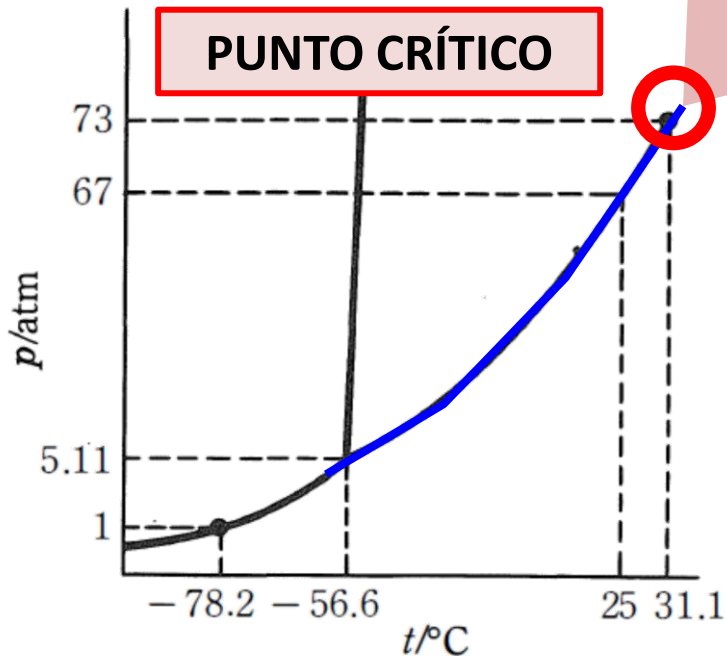
Tema 4C: Equilibrio de fases.

3. Punto crítico. Fluidos supercríticos

En la parte superior de la curva líquido – gas encontramos un punto límite a partir del cual **NO PUEDEN EXISTIR LÍQUIDO Y GAS DE MANERA INDEPENDIENTE**



PUNTO CRÍTICO



Formación de un fluido supercrítico:

<https://www.youtube.com/watch?v=GEr3NxsPTOA>

FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

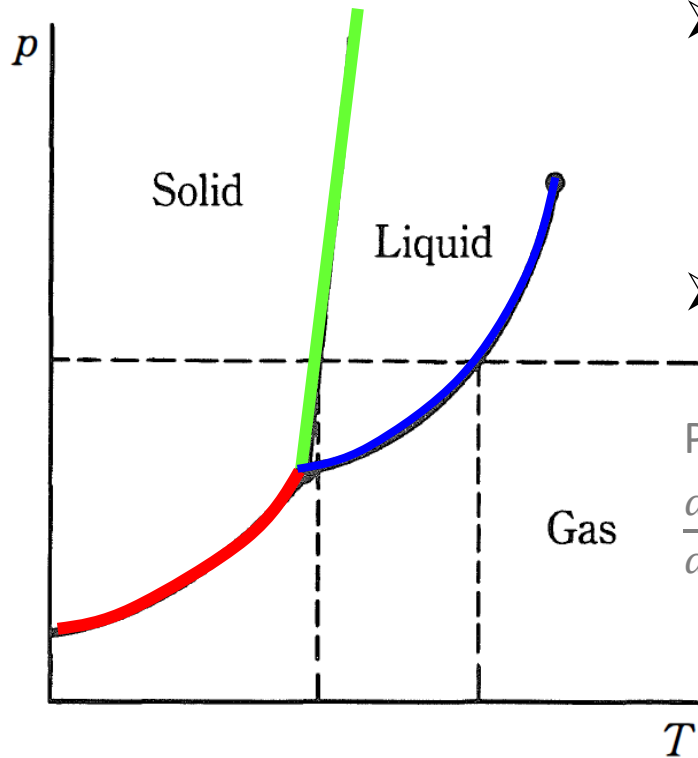
- Mantienen las propiedades interesantes de los gases: alta fluidez y difusión
- Mantienen propiedades interesantes de los líquidos: son excelentes disolventes

Uso de CO_2 supercrítico en la industria para extracción de la cafeína del té o del café

<https://www.youtube.com/watch?v=QQPD4YBgeT8>

Tema 4C: Equilibrio de fases.

4. Relación presión-temperatura en equilibrio de fases



➤ Los equilibrios de fase sólo pueden establecerse en una serie de pares de valores p - T que definen las curvas que establecen las fronteras en el diagrama.

➤ Los valores posibles p y T del equilibrio pueden deducirse por la condición de equilibrio $\mu^\alpha = \mu^\beta$

Por la ecuación fundamental para $d\mu = d(G/n)$

$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ suponiendo que ΔH no varía con T e integrando

EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta H_{\text{fusión}}}{\Delta V_{\text{fusión}}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right)$$

EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS

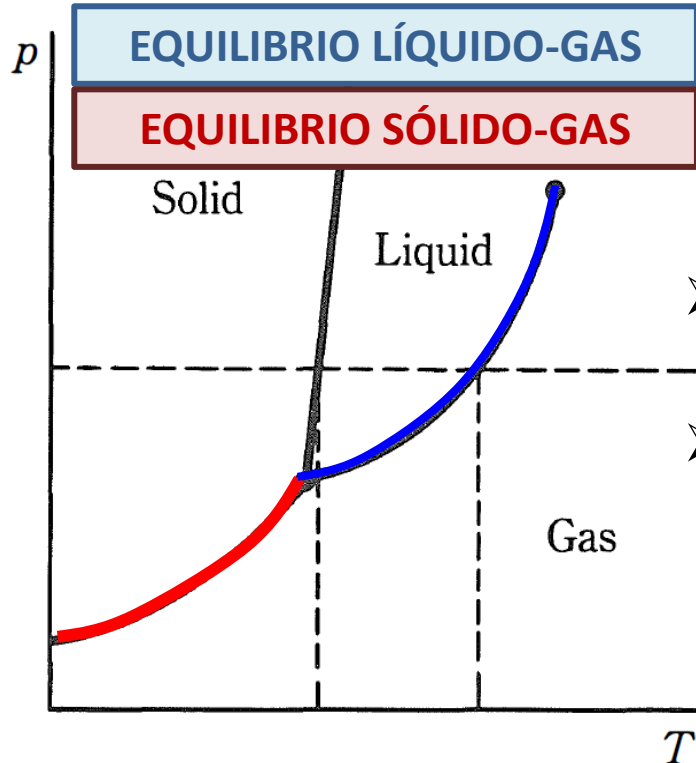
EQUILIBRIO SÓLIDO-GAS

$$\ln(p_2) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln(p_1)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Tema 4C: Equilibrio de fases.

4. Relación presión-temperatura en equilibrio de fases

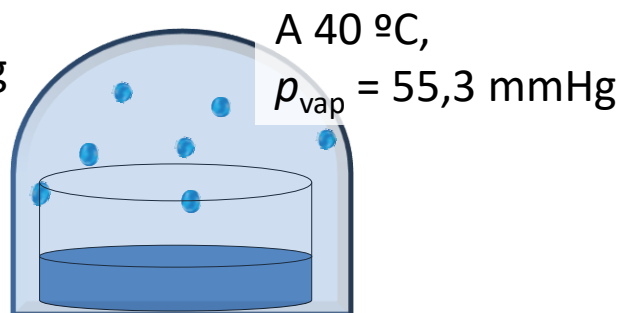
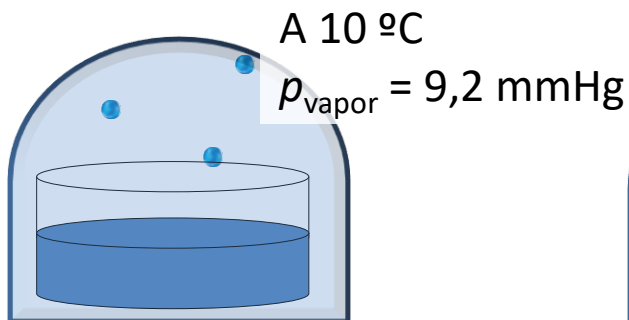


$$\ln(p_2) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln(p_1)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

- Los valores posibles p y T del equilibrio pueden deducirse por la condición de equilibrio $\mu^\alpha = \mu^\beta$
- Situaciones p_1, T_1 y p_2, T_2 pueden relacionarse por $\Delta H \rightarrow$ permite hallar valor p_2 ó T_2 desconocido

¿Qué ocurre si un líquido se somete a una temperatura de esta curva pero la presión atmosférica es superior?



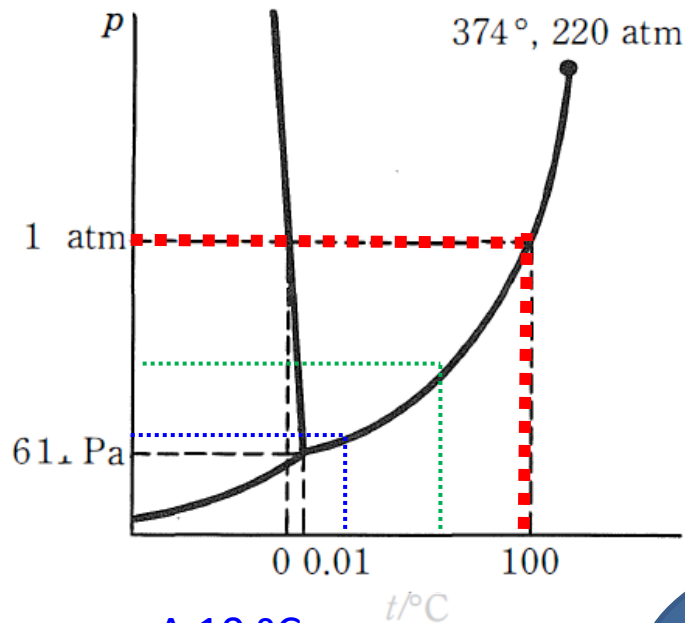
En un recipiente vacío, el líquido ejerce la presión que predice la ecuación y la curva del diagrama

Tema 4C: Equilibrio de fases.

4. Relación presión-temperatura en equilibrio de fases

EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS

EQUILIBRIO SÓLIDO-GAS



$$\ln(p_2) = -\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) + \ln(p_1)$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

En un recipiente vacío, el líquido ejerce la presión que predice la ecuación y la curva del diagrama

A cierta temperatura, la ecuación predice una presión igual a la presión atmosférica

En este punto, **empieza la ebullición**

A 10°C

$p_{\text{vapor}} = 9,2\text{ mmHg}$

A 40°C ,

$p_{\text{vap}} = 55,3\text{ mmHg}$

A 100°C

$p_{\text{vap}} = 760\text{ mmHg}$

Tema 4C: Equilibrio de fases.

4. Relación presión-temperatura en equilibrio de fases

EQUILIBRIO LÍQUIDO-GAS

EQUILIBRIO SÓLIDO-GAS

Estos valores de presión y temperatura pueden relacionarse mostrando una **tendencia lineal** en función de ΔH (entalpía de vaporización o de sublimación)

$$\ln(p) = -\frac{\Delta H}{R} \frac{1}{T} + Cte$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$y = mx + n$$

$$\text{Pendiente} = -\frac{\Delta H}{R}$$

7. Práctica calor de vaporización

Fase líquida

Vapor

1/T

A 10 °C

$p_{\text{vapor}} = 9,2 \text{ mmHg}$

A 40 °C,

$p_{\text{vap}} = 55,3 \text{ mmHg}$

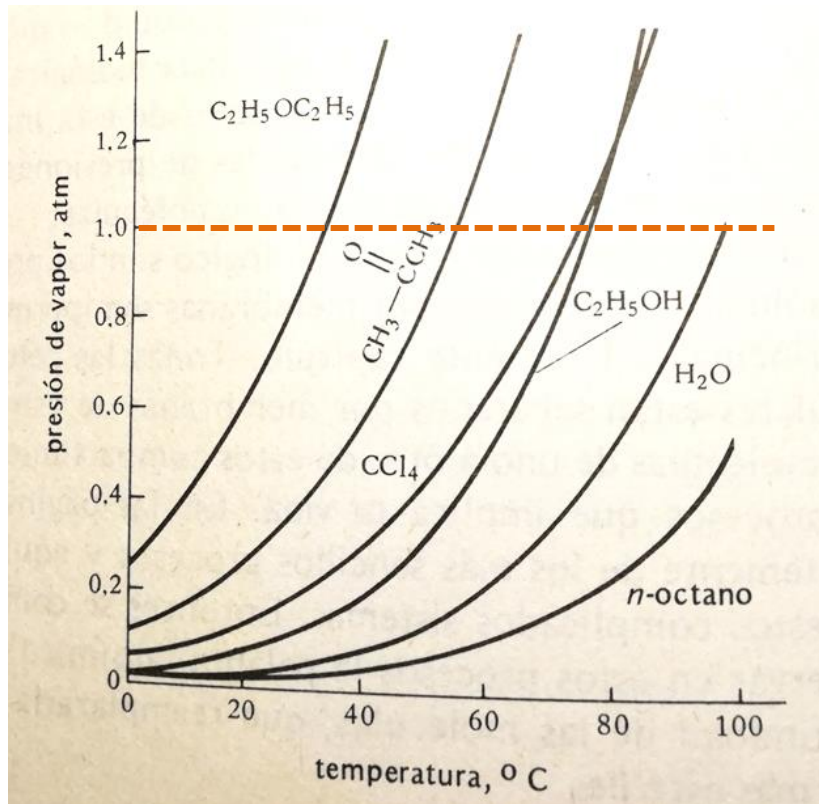
A 100 °C

$p_{\text{vap}} = 760 \text{ mmHg}$

Tema 4C: Equilibrio de fases.

4. Relación presión-temperatura en equilibrio de fases

- Todos los líquidos (y sólidos) a exposición atmosférica hierven a la temperatura a la que su presión de vapor de agua alcanza $p_{\text{vap}} = 760 \text{ mmHg} = 1 \text{ atm}$
- Esta temperatura es diferente para cada sustancia



Dietil-éter ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)

$p_{\text{vap}} = 1 \text{ atm}$ para

→ $T = 34,6 \text{ }^\circ\text{C}$

Acetona (CH_3COCH_3)

→ $T = 56 \text{ }^\circ\text{C}$

Tetraclorometano (CCl_4)

→ $T = 76,7 \text{ }^\circ\text{C}$

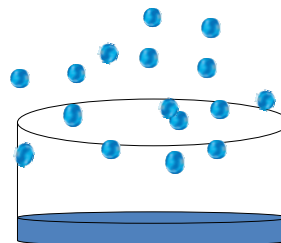
Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

→ $T = 78 \text{ }^\circ\text{C}$

$n\text{-Octano}$

→ $T = 125 \text{ }^\circ\text{C}$

A mayor o menor presión, el líquido hierve a mayor o menor temperatura según el diagrama



agua

A $100 \text{ }^\circ\text{C}$, $P_{\text{vap}} = 760 \text{ mmHg}$