

GUIA TEORICA 3: EQUILIBRIO DE FASES Y QUIMICO**Contenidos**

- Intercambio de materia y energía entre fases y el concepto de equilibrio. Equilibrios de fase sólido-líquido-vapor en sistemas de un componente. Diagramas (p,T) , (V,T) y (p,V,T) . Punto triple y punto crítico. Ecuación de Clausius-Clapeyron. Variación de entalpía y de entropía en los cambios de fase. Efecto de la presión sobre la presión de vapor de una fase condensada.
- Equilibrio de fases en sistemas de varios componentes. Diagrama (p,x) . Azeótropos. Miscibilidad parcial. Solubilidad de gases y de sólidos no-iónicos en fluidos. Propiedades coligativas de las soluciones. Equilibrio osmótico o de membrana. Soluciones de polímeros. Segundo coeficiente de virial osmótico. Aplicación de modelos y ecuaciones de estado.
- Equilibrio químico. Avance de reacción. Afinidad química. Energía de Gibbs de reacción y constante de equilibrio. Entalpías, entropías y energías de Gibbs de reacción tipo. Constante de equilibrio y estados tipo

Objetivos

- Aplicar la termodinámica para describir los equilibrios: de fase y químico.
- Emplear modelos sencillos para adquirir una acabada comprensión del comportamiento de los sistemas.
- Aplicar los contenidos aprendidos a problemas prácticos.

Equilibrios de fases en sistemas de un componente

La condición de equilibrio de un sistema compuesto por un componente que exhibe 2 fases α y β es que el potencial químico sea igual en ambas fases. Para 1 mol de sustancia: $G^\alpha \equiv \mu^\alpha$ y $G^\beta \equiv \mu^\beta$, por lo que si hay equilibrio de fases:

$$V^\alpha dp - S^\alpha dT = V^\beta dp - S^\beta dT$$

Es decir que, en coexistencia de fases, el cambio de las variables p - T está sujeto a la condición:

$$(dp/dT)_{\text{coex}} = \frac{S^\beta - S^\alpha}{V^\beta - V^\alpha} = \frac{\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} S}{\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} V} \quad (1)$$

Como el proceso de transferencia de materia entre fases no involucra cambio en la energía libre: $T\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} S = \Delta_{\beta \rightarrow \alpha} H$. El uso de esta igualdad en (1) da origen a:

$$(dp/dT)_{\text{coex}} = \frac{\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} H}{T\Delta_{\beta \rightarrow \alpha} V}$$

Problema 1: Sabiendo que la energía libre de un sistema de un componente único puede expresarse como $G(T,p)$, ¿por qué en la variación de p con T no está indicada como una derivada parcial, sino total?

Cuando la fase gaseosa es una de las involucradas en el equilibrio, la ecuación anterior puede integrarse suponiendo que $\Delta V \approx V(g) = RT/p$, obteniéndose la ecuación de Clapeyron-Clausius:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trans}} H}{RT^2}$$

que expresa cómo varía la presión de vapor de una fase condensada con T .

Equilibrio de fases y estabilidad

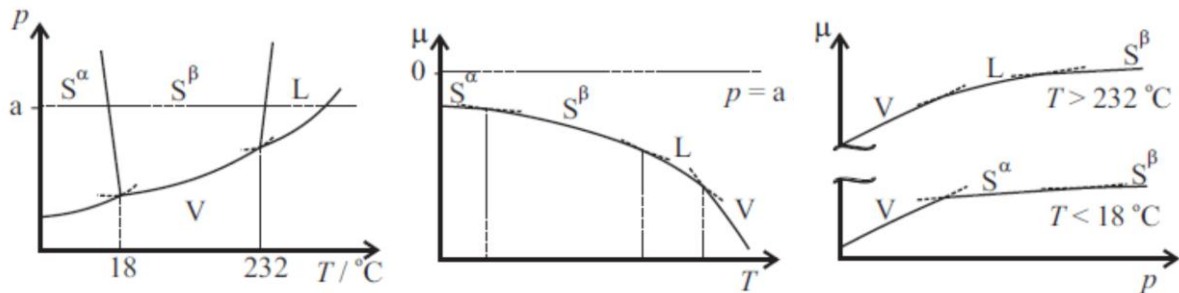
Hemos dicho en la Guía Teórica 1 que las funciones U y G pasan por puntos extremos (mínimos) cuando el estado es de equilibrio. La condición de mínimo hace que sus respectivas segundas derivadas tengan un signo positivo. En particular, $(\partial^2 \mu / \partial n_i^2)_{T,p,n_{j \neq i}} > 0$ resulta una condición necesaria para que el sistema sea estable desde el punto de vista material.

En los diagramas de fase (p - V) se habla de curva binodal para referirse a la curva de coexistencia de fases, es decir, aquella que se obtiene uniendo los puntos que representan los volúmenes de la fase líquida (y de la fase vapor) en equilibrio, para cada presión de vapor, hasta alcanzar el punto crítico. Existe también la llamada curva espinodal, que pasa por los puntos extremos que limitan la región de inestabilidad. Entre ellas, queda definido el espacio termodinámico en el cual pueden aparecer los sistemas metaestables.

Problema 2: Emplee la ecuación de estado de Van der Waals para analizar el diagrama de fases p - V para el etano ($a = 5.56 \text{ bar L}^2/\text{mol}^2$ y $b = 0.064 \text{ L/mol}$). En particular:

- Dibuje las isotermas a $T = 280 \text{ K}$ y $T = 300 \text{ K}$, entre $V = 0.1 \text{ L/mol}$ y $V = 1 \text{ L/mol}$.
- ¿Cuál es el punto crítico del etano según el modelo de Van der Waals? Márquelo en el diagrama.
- Dibuje las curvas binodal y espinodal.

Problema 3: En la figura se muestra el diagrama de fases del Sn



- Analice el diagrama usando la ecuación (1) y discuta cómo varía el potencial químico en función de T y p .
- ¿Puede existir Sn líquido metaestable por debajo de $232 \text{ }^\circ\text{C}$, sin que se produzca la separación de sólido en esas condiciones?

Efecto de la presión mecánica sobre la presión de vapor

Si se tiene una fase condensada (líquido o sólido) en equilibrio con su vapor, la presión de vapor $p^*(T)$ es sólo función de la temperatura, como es evidente a partir de la regla de las fases. Pero, ¿se afectará la presión de vapor de la fase condensada al comprimirla mecánicamente bajo un pistón de material permeable? Hemos visto que la aplicación de una presión mecánica sobre un sólido o un líquido produce un incremento del potencial químico (efecto Poynting),

por lo cual, para mantener el equilibrio con la fase vapor, la fase condensada deberá aumentar su presión de vapor:

$$\mu_{f.\text{cond.}}(p, T) = \mu_{f.\text{cond.}}(p^*, T) + \int_{p^*}^p V^* dp$$

donde: $\mu_{f.\text{cond.}}(p^*, T) = \mu^\theta(T) + RT \ln p^*/p^\theta$ (fase pura, en equilibrio con su vapor a la presión de saturación) y, si la fase es incompresible, la integral está dada por $V^*(p-p^*)$. Para calcular la presión de vapor bajo presión mecánica se debe plantear la igualdad de potenciales químicos de ambas fases, dando como resultado:

$$p_{\text{vap}}(p, T) = p^* \exp \frac{V^*(p-p^*)}{RT}$$

Problema 4: ¿Constituye lo anterior una violación de la regla de las fases, que establece que para una sustancia pura que presenta 2 fases en equilibrio solo hay *un* grado de libertad termodinámico T o p ?

Equilibrios de fases en sistemas de varios componentes

Al mezclar 2 sustancias líquidas (el tratamiento para soluciones sólidas es muy similar), sus potenciales químicos disminuyen con respecto al de las mismas sustancias puras, a igual p y T . Por lo tanto, la presión parcial de cada componente en el vapor de la mezcla será menor que la presión de vapor de ese componente puro, a la misma temperatura.

Hemos visto que, si las interacciones son, en promedio, idénticas en la mezcla y en el componente puro, se está en presencia de una mezcla ideal. En estas condiciones vale la ley de Raoult (una ley de idealidad para mezclas líquidas):

Mezcla ideal de líquidos, vapor ideal: $p_i(T, x_i) = x_i p_i^*(T)$

Si el vapor en equilibrio con la fase condensada se comporta como un gas real, la ley de Raoult puede extenderse en términos de fugacidades:

Mezcla ideal de líquidos, vapor real: $f_i(p, T, x_i) = x_i f_i^*(p, T)$

Si, en cambio, la mezcla de líquidos no es ideal, también hay que incluir un factor de actividad:

Mezcla real de líquidos, vapor ideal $p_i(p, T, x_i) = x_i \gamma_i^R(p, T, x_i) p_i^*(T)$

Finalmente, si el vapor sobre una mezcla real de líquidos se comporta como un gas real:

Mezcla real de líquidos, vapor real $f_i(p, T, x_i) = x_i \gamma_i^R(p, T, x_i) f_i^*(p, T)$

Estas expresiones se emplean, según el caso, para confeccionar los diagramas de fases. Los coeficientes de fugacidad y de actividad necesarios deben medirse experimentalmente o determinarse a partir del uso de modelos para mezclas.

Mezclas que presentan azeótropos

Cuando las mezclas binarias tienen composiciones de equilibrio que son idénticas en las fases líquidas y vapor, se dice que forman un azeótropo. Una consecuencia de esta característica es que sus componentes no pueden separarse por destilación. En un diagrama (p - x), la presión

total pasa por un extremo a la composición azeotrópica: un máximo cuando la desviación a la ley de Raoult es positiva, y un mínimo cuando la desviación es negativa.

Los azeótropos presentan algunas ventajas para determinar el comportamiento de las mezclas. Por ejemplo, para un componente de una mezcla real con vapor ideal, vimos que $p_2 = x_2 \gamma_2^R p_2^*$, por lo que a la composición azeotrópica ($x = y$) la determinación del coeficiente de actividad según Raoult en el líquido sólo requiere una medida de presión: $(\gamma_2^R)_{x=y} = p/p_2^*$. Esto permitiría, por ejemplo, parametrizar un modelo simple para mezclas líquidas, y poder así describir el comportamiento a *toda* composición.

Inmiscibilidad parcial

En un dado ámbito de concentración, las mezclas líquidas pueden separarse en dos fases densas (la fase líquida única es menos estable que las dos fases líquidas en coexistencia). Planteando la energía libre molar a temperatura y presión constantes, $\bar{G} = (1-x_2) \mu_1 + x_2 \mu_2$, las derivadas de la función de Gibbs dan las condiciones para que haya separación de fases, siendo la segunda condición necesaria para que exista estabilidad material:

$$(\partial \bar{G} / \partial x_2)_{p,T} = \mu_2 - \mu_1 \qquad (\partial^2 \bar{G} / \partial x_2^2)_{p,T} > 0$$

Problema 5: Dibuje un diagrama cualitativo de $\Delta_{\text{mix}} G = G_m / G_m^*$ vs. x_2 para una mezcla de líquidos parcialmente inmiscibles. Señale la composición de las 2 fases líquidas en equilibrio, y la zona de inestabilidad material.

A cierta temperatura, estos sistemas vuelven a un estado constituido por una única fase líquida. Ello ocurre cuando la temperatura del sistema va más allá de la temperatura crítica de la solución, también llamada temperatura consoluta, (puede ser superior, inferior, o ambas). A T_c se cumple que: $(\partial^2 G_m / \partial x_2^2)_{p,T} = 0$ y $(\partial^3 G_m / \partial x_2^3)_{p,T} = 0$.

Solubilidad de gases y de sólidos no iónicos en líquidos

El proceso de disolución de gases en líquidos dio origen a la ley de Henry que usamos como ley de idealidad para definir el estado tipo H para mezclas. Si a la temperatura de la experiencia el disolvente tiene muy baja presión de vapor, de manera que la podamos despreciar, el equilibrio entre el gas puro en la fase gaseosa y el gas disuelto en la solución permite escribir la igualdad de sus potenciales químicos:

$$\mu_2^\infty + RT \ln x_2 + \int_0^p V_2^\infty dp = \mu_2^\theta + RT \ln p/p^\theta \qquad (2)$$

Teniendo en cuenta la relación entre los 2 potenciales químicos tipo: $\mu_2^\infty = \mu_2^\theta + RT \ln k_2^H / p^\theta$ se deduce la ecuación para la solubilidad del gas, en la cual el último término es el de Poynting:

$$\ln x_2 = \ln \frac{p}{k_2^H} - \int_0^p \frac{V_2^\infty}{RT} dp \qquad (3)$$

Problema 6: Estime la solubilidad de nitrógeno en agua a 25°C y a 200 bar. La constante de Henry para nitrógeno en agua, evaluada a la presión de saturación del agua ($p^{\text{sat}} = 0.032$ bar a 25°C), es $k_{2,1}^{\text{H}} = 86000$ bar. El volumen parcial del nitrógeno en agua a dilución infinita es $V_2^\infty = 32.8$ cm³mol⁻¹. Considere además que el coeficiente del virial para nitrógeno a 25 °C es $B_{\text{N}_2} = 43.3$ cm³mol⁻¹.

En el caso de la disolución de sólidos no iónicos en líquidos, podemos escribir la igualdad de potenciales químicos de ambas fases en coexistencia (mezcla saturada) como:

$$\mu_2^*(\text{sól}, p_1^*, T) = \mu_2(\text{sln}, p_1^*, T, x_2) = \mu_2^{\text{HR}}(p_1^*, T) + RT \ln a_2$$

donde hemos omitido el término de Poynting, asumiendo que la presión total es cercana a la presión de vapor del solvente puro.

Si la solución saturada es ideal respecto a la ley de Henry, la variación de la solubilidad con la temperatura dependerá de la composición de la solución y del solvente usado:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_{p, \text{coex}} = \frac{H_2^\infty - H_2^*(\text{sól})}{RT^2}$$

Si la solución saturada es ideal respecto a la ley de Raoult, en cambio, la variación de la solubilidad con la temperatura sólo depende de la composición y no del solvente usado:

$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_{p, \text{coex}} = \frac{H_2^*(\text{líq}) - H_2^*(\text{sól})}{RT^2} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_2}{RT^2}$$

La ecuación anterior puede integrarse para dar lugar a la llamada solubilidad ideal de un sólido:

$$\ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_2}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus},2}} - \frac{1}{T} \right)$$

Propiedades coligativas de las soluciones

Las propiedades coligativas son aquellas propiedades de las soluciones que dependen exclusivamente de la concentración del soluto.

El descenso crioscópico y ascenso ebulloscópico son propiedades coligativas que se vinculan al estudio de soluciones diluidas de solutos no volátiles. La deducción de las relaciones que permiten describirlos termodinámicamente es válida para ambos fenómenos. Aquí deduciremos la ecuación que vincula el descenso crioscópico con la actividad del disolvente; suponemos equilibrio entre el disolvente sólido puro y la solución a una temperatura T :

$$\mu_1^*(\text{sól}, T) = \mu_1(\text{sln}, T, x_1) = \mu_1^*(\text{líq}, T) + RT \ln a_1^{\text{R}} \quad (4)$$

Como en este caso el equilibrio solo puede lograrse si el cambio de temperatura de fusión compensa la diferencia de potencial químico del solvente en la solución por presencia del soluto, interesa relacionar los potenciales químicos del solvente a T y a T_{fus} . Para ello, usamos:

$$\mu_1^*(\text{sól}, T)/T - \mu_1^*(\text{sól}, T_{\text{fus}})/T_{\text{fus}} = - \int_{T_{\text{fus}}}^T H_1^*(\text{sól})/RT^2 dT$$

y su equivalente para la fase líquida:

$$\mu_1^*(\text{líq}, T)/T - \mu_1^*(\text{líq}, T_{\text{fus}})/T_{\text{fus}} = - \int_{T_{\text{fus}}}^T H_1^*(\text{líq})/RT^2 dT$$

que puestas en la ecuación (4) da:

$$\ln a_1 = \int_{T_{\text{fus}}}^T H_1^*(\text{sól})/RT^2 dT - \int_{T_{\text{fus}}}^T H_1^*(\text{líqu})/RT^2 dT$$

o sea, la ecuación que rige el descenso crioscópico es:

$$\ln a_1 = \int_T^{T_{\text{fus}}} \Delta_{\text{fus}} H_1^*/RT^2 dT$$

que puede integrarse fácilmente (asumiendo entalpía de fusión del solvente constante):

$$\ln a_1 = -\Delta_{\text{fus}} H_1^* \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}} - \frac{1}{T} \right) = \Delta_{\text{fus}} H_1^* \frac{T_{\text{fus}} - T}{T_{\text{fus}}^2}$$

Para soluciones ideales $\ln a_1$ puede reemplazarse por $\ln x_1$ y, si la solución es diluida, el logaritmo se puede desarrollar en series, teniendo en cuenta además que $x_2 \approx M_1 m$ (m molalidad):

$$T_{\text{fus}} - T = \frac{RT_{\text{fus}}^2 M_1}{\Delta_{\text{fus}} H_1^*} m$$

La presión osmótica también es una propiedad coligativa. que se da ante la presencia de una membrana semipermeable dispuesta entre el solvente puro y una solución en el mismo solvente. Consideraremos que la membrana es permeable al solvente y no al soluto disuelto. La única forma de que se alcance el equilibrio entre ambas fases líquidas es que aumente la presión en la solución. Esto aumenta el potencial químico del agua en la solución, que compensará la disminución causada por la presencia de soluto. La condición de equilibrio es:

$$\mu_1^*(p^0, T) = \mu_1(p, T, x) = \mu_1^*(p, T) + RT \ln a_1^R$$

Finalmente, vinculando los potenciales químicos del agua pura a 2 presiones distintas (efecto Poynting) se tiene la expresión de van't Hoff, que da la presión osmótica π para el caso de una solución diluida e ideal.

$$-\ln a_1 = \int_{p^0}^p \frac{V_1^*}{RT} dp = \frac{p - p^0}{RT} V_1^* = \frac{\pi V_1^*}{RT}$$

Equilibrio químico

En presencia de una reacción química: $\sum_A \nu_A A \Leftrightarrow \sum_B \nu_B B$ las concentraciones de los constituyentes de la solución están sujetas a la relación estequiométrica (leyes ponderales). Se define el avance de la reacción ξ como la cantidad de moles de reactivos que se han transformado en productos. Para 1 mol de reacción, tal como está escrita, ξ varía desde 0 mol (sólo reactivos) hasta 1 mol (sólo productos). Puede escribirse que:

$$d\xi = -\frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

o sea que el número de moles de los reactivos n_A ha disminuido en $dn_A = -\nu_A d\xi$ y el número de moles de los productos aumentaron en $dn_B = \nu_B d\xi$. Si integramos desde la cantidad inicial de reactivo, n_A^o , hasta lo que queda después de la reacción, n_A , da $\xi = (n_A^o - n_A) / \nu_A$.

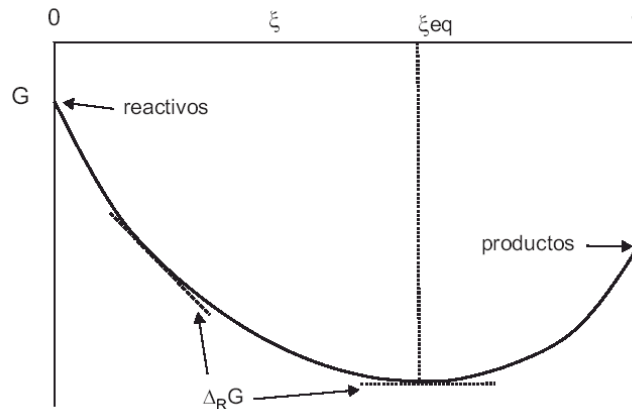
Vimos que, a temperatura y presión constante, la variación de la energía libre por mol de reacción se escribe naturalmente en función de los cambios en los números de moles dn_i , los cuales ahora están sometidos a la relación de vínculo estequiométrico debido a la existencia de una reacción química. Entonces:

$$dG = \sum \mu_i dn_i = \left(\sum_B \nu_B \mu_B - \sum_A \nu_A \mu_A \right) d\xi = \Delta_R G d\xi$$

De la ecuación anterior, se deduce que la derivada de G con el avance de la reacción coincide con el cambio de energía libre de la reacción, para esa concentración de reactivos y productos (para ese ξ):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = \Delta_R G \tag{5}$$

Esto significa que, si las concentraciones son tales que el proceso químico se encuentra en equilibrio, entonces $(\Delta_R G)_{p,T} = 0$ y, si el proceso evoluciona espontáneamente, $(\Delta_R G)_{p,T} < 0$.



Por definición, la afinidad A se define como: $A = -\left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{p,T} = -\Delta_R G$.

Si tomamos como ejemplo una reacción química en solución, la expresión de la energía libre de reacción está dada por:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^o + RT \ln \frac{\prod (a_B / c^o)^{\nu_B}}{\prod (a_A / c^o)^{\nu_A}} \tag{6}$$

donde c^o representa la concentración correspondiente al estado tipo usado, la que dependerá del estado de agregación de cada sustancia interviniente en la reacción, y de la escala de actividades adoptada. El segundo término de la ecuación (6) se denomina cociente de reacción Q . Como en el equilibrio $\Delta_R G = 0$:

$$\Delta_R G^o = -RT \ln \frac{\prod (a_B^{eq} / c^o)^{\nu_B}}{\prod (a_A^{eq} / c^o)^{\nu_A}} = -RT \ln K$$

donde K es la constante de equilibrio termodinámica de la reacción. Como $\Delta_R G = \sum_B \nu_B \mu_B - \sum_A \nu_A \mu_A$ solo depende de la temperatura, K también exhibe el mismo comportamiento.

Principio de Le Chatelier

El principio de Le Chatelier dice que cuando un sistema se encuentra en equilibrio y es perturbado, el estado de equilibrio se modifica de manera de minimizar el efecto de la perturbación (principio de moderación). Dicho enunciado no es más que una consecuencia de los principios de la termodinámica.

Si durante el transcurso de la reacción química permitimos que también cambie p y T , la variación de la energía libre se escribe:

$$dG = Vdp - SdT + \left(\sum_B \nu_B \mu_B - \sum_A \nu_A \mu_A \right) d\xi = Vdp - SdT + \Delta_R G d\xi$$

En el equilibrio, $\Delta_R G = 0$, o sea $T\Delta_R S = \Delta_R H$. Un poco fuera del equilibrio, $d(\Delta_R G)$ es:

$$d(\Delta_R G) = \Delta_R V dp - \Delta_R S dT + \left(\partial^2 G / \partial \xi^2 \right) d\xi \quad (7)$$

Si, a pesar de variar p y T , se exige que se mantenga la condición de equilibrio químico ($\Delta_R G = 0$), será necesario que $d(\Delta_R G) = 0$ en la ecuación (7). Por lo tanto se tiene, para las condiciones de presión constante y temperatura constante, las siguientes expresiones que resumen el principio de Le Chatelier:

$$\left(\frac{\partial \xi_{\text{eq}}}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_R H}{T(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{\text{eq}}} \quad \left(\frac{\partial \xi_{\text{eq}}}{\partial p} \right)_T = - \frac{\Delta_R V}{(\partial^2 G / \partial \xi^2)_{\text{eq}}}$$

Estas relaciones establecen como se modifica el avance de la reacción cuando se modifica una variable termodinámica. Cuando se modifica T (a $p = \text{cte}$), el avance se modifica según el signo de $\Delta_R H$; es decir, que si la reacción es endotérmica, la misma avanza hacia productos al incrementarse T . Asimismo, cuando se modifica p (a $T = \text{cte}$), el avance se modifica según el signo de $-\Delta_R V$; por ejemplo, si en la reacción se producen productos gaseosos, ésta retrocede hacia reactivos al incrementarse p .

Efecto de la presión sobre el equilibrio químico

Las expresiones del potencial químico para fases condensadas poseen 2 términos, uno expresa el efecto de la concentración (a través de la actividad), y el otro tiene en cuenta el efecto de la presión sobre el potencial químico del estado tipo (efecto Poynting). Este último término afecta los equilibrios químicos en los que intervienen fases condensadas. Si se considera el efecto Poynting, la expresión (6) debe escribirse:

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\circ + RT \ln \frac{\prod (a_B / c^\circ)^{\nu_B}}{\prod (a_A / c^\circ)^{\nu_A}} + \int_{p^\circ}^p \Delta_R V'^\circ dp$$

donde $\Delta_R V'^\circ = \sum_B \nu_B V_B'^\circ - \sum_A \nu_A V_A'^\circ$ representa el cambio de volumen de la reacción en el estado tipo, pero considerando tan solo las sustancias intervinientes que están en fases condensadas, es decir, eliminando los reactivos y productos gaseosos.

Efecto de la temperatura sobre el equilibrio químico

Está regida por la ecuación de Kirchoff, que se obtiene derivando la expresión de la constante de equilibrio con la temperatura:

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_R H^\circ}{RT^2}$$

cuya integración se lleva a cabo reemplazando la entalpía de reacción por expresiones polinómicas del cambio de capacidades caloríficas de reacción:

$$\Delta_R H^\circ(T) = \Delta_R H^\circ_{T=0} + \int_0^T \Delta_R C_p \, dT \qquad \Delta_R C_p = \Delta_R a + \Delta_R bT + \Delta_R cT^2 + \dots$$