

Coexistencia de fases, 1 componente

Ecuación de Clausius-Clapeyron:

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

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

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

integrando:

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

Equilibrio de fases, metaestabilidad



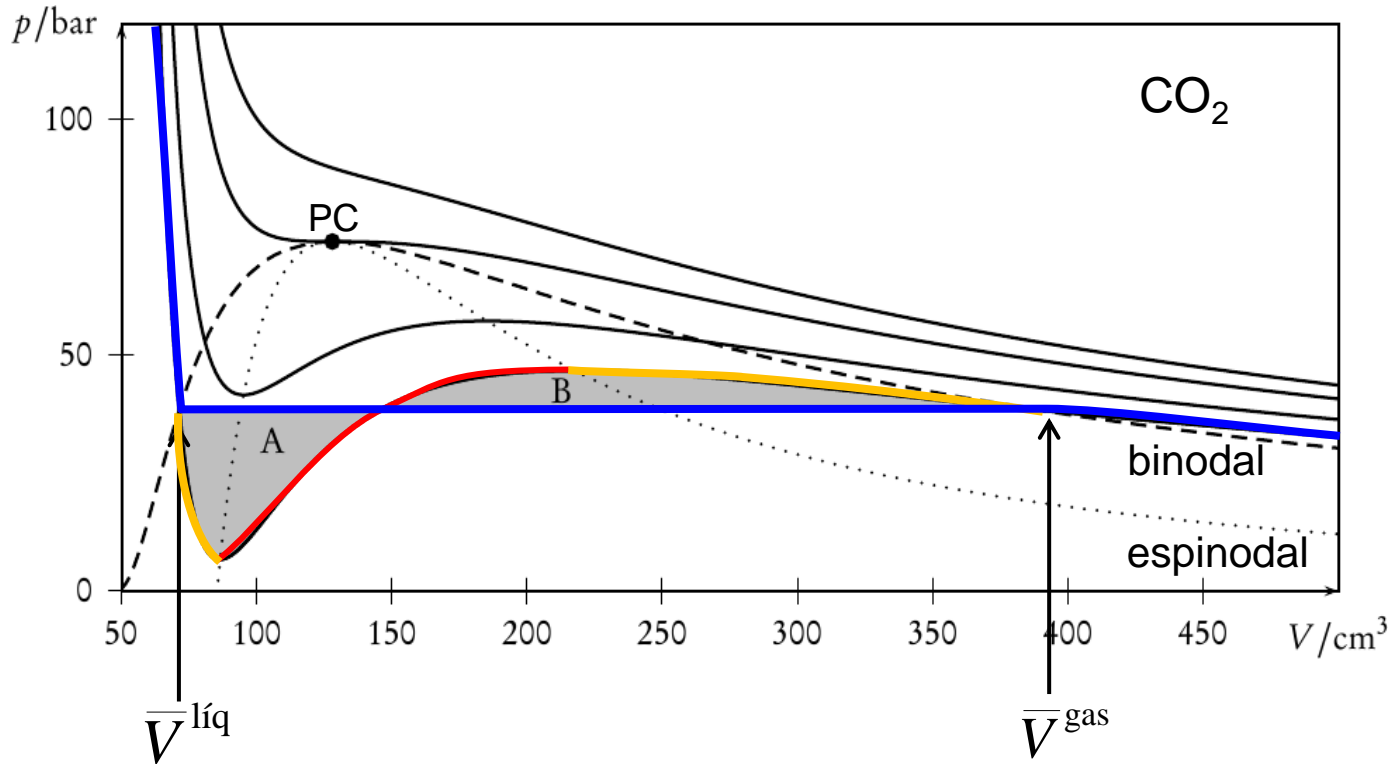
para una sustancia pura, regido por la estabilidad mecánica del sistema

$$(\partial^2 G / \partial p^2)_T = (\partial V / \partial p)_T > 0$$

$$\kappa_T = 1/V \times (\partial V / \partial p)_T > 0$$

Ej. para el modelo de van der Waals:

inestable
metaestable
equilibrio



Efecto de la presión mecánica sobre la presión de vapor

$$\mu_{\text{f.cond.}}(p^*, T) = \mu^\theta(T) + RT \ln p^* / p^\theta$$

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

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

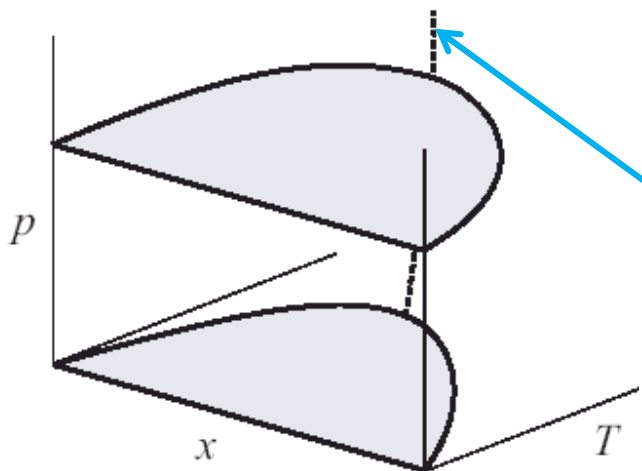
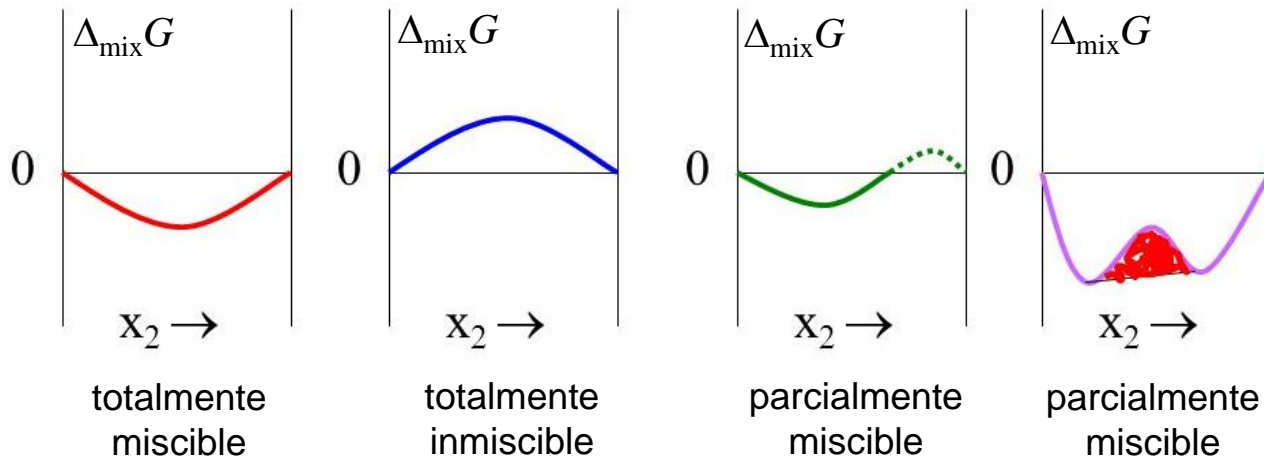
Coexistencia de fases, varios componentes



regido, **además**, por la estabilidad material del sistema

$$(\partial \mu_i / \partial n_i)_{T,p,n_{j \neq i}} > 0$$

Ej. miscibilidad parcial de líquidos:

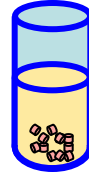


temperaturas consolutas
(línea crítica)

$$(\partial^2 \bar{G} / \partial x_2^2)_{p,T} = 0$$

$$(\partial^3 \bar{G} / \partial x_2^3)_{p,T} = 0$$

Solubilidad de solutos sólidos no iónicos en líquidos:



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

la solución es ideal según Henry

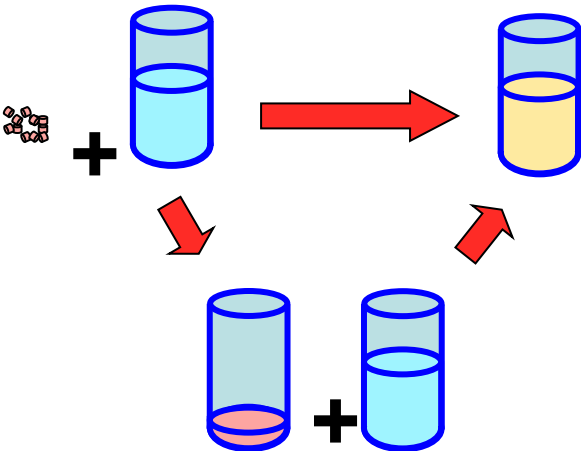
$$\left(\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} \right)_{p, \text{coex}} = \frac{H_2^\infty - H_2^*(\text{sól})}{RT^2}$$

H_2^∞ hace que dependa del sv

la solución es ideal según Raoult

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

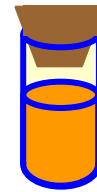
depende sólo del st



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

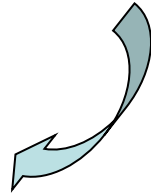
solubilidad ideal

Solubilidad de solutos gaseosos en líquidos:



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

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



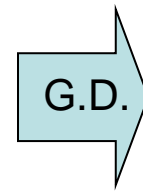
$$\mu_2^\infty = \mu_2^\theta + RT \ln k_2^H / p^\theta$$

relación entre los 2 potenciales químicos tipo

Propiedades coligativas de las soluciones

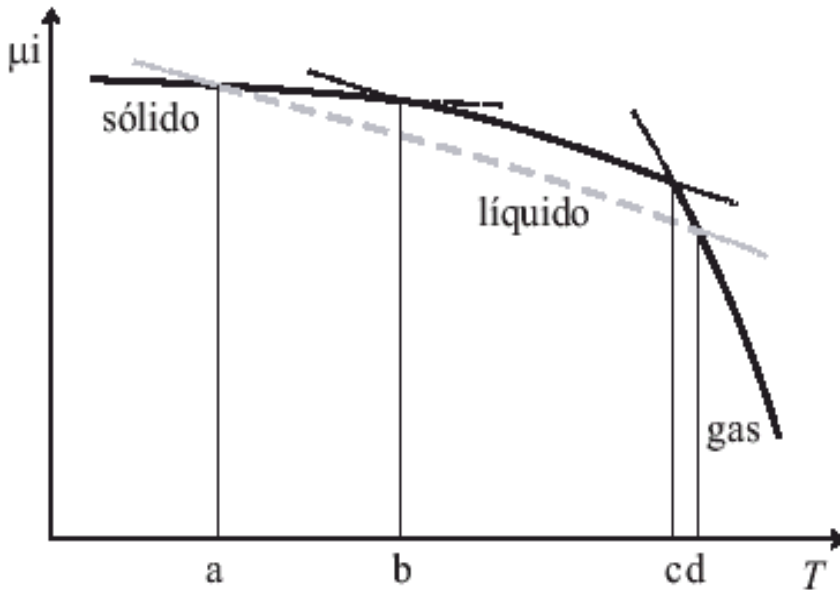


acceso a μ_{sv}



acceso a μ_{st}

- Sln. de St. no volátil en eq. con el vapor del Sv. (el St. no puede pasar a la fase vapor)
- Sln. en eq. con Sv. sólido (el St. no puede incorporarse a los cristales del Sv. sólido)
- Sln. en eq. con Sv. líquido puro a través de una membrana semipermeable (el St. no puede atravesar la membrana)



se igualan los μ de las especies **que pueden transferirse** entre fases; por ej. descenso crioscópico:

$$\frac{\mu_1(\text{sln.}, T)}{T} = \frac{\mu_1^*(\text{sól.}, T)}{T}$$

Descenso crioscópico:

equilibrio

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

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

iguales

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

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

integro, si la
sln. es ideal

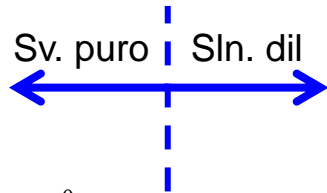
$$\ln a_1 = \int_T^{T_{\text{fus}}} \Delta_{\text{fus}} H_1^*/RT^2 dT$$

$$\ln a_1 = \Delta_{\text{fus}} H_1^* \frac{T_{\text{fus}} - T}{T_{\text{fus}}^2}$$

si la solución es diluida: $\ln a_1 \approx \ln x_1$,
 $x_2 \approx M_1 m$, y desarrollando el logaritmo:

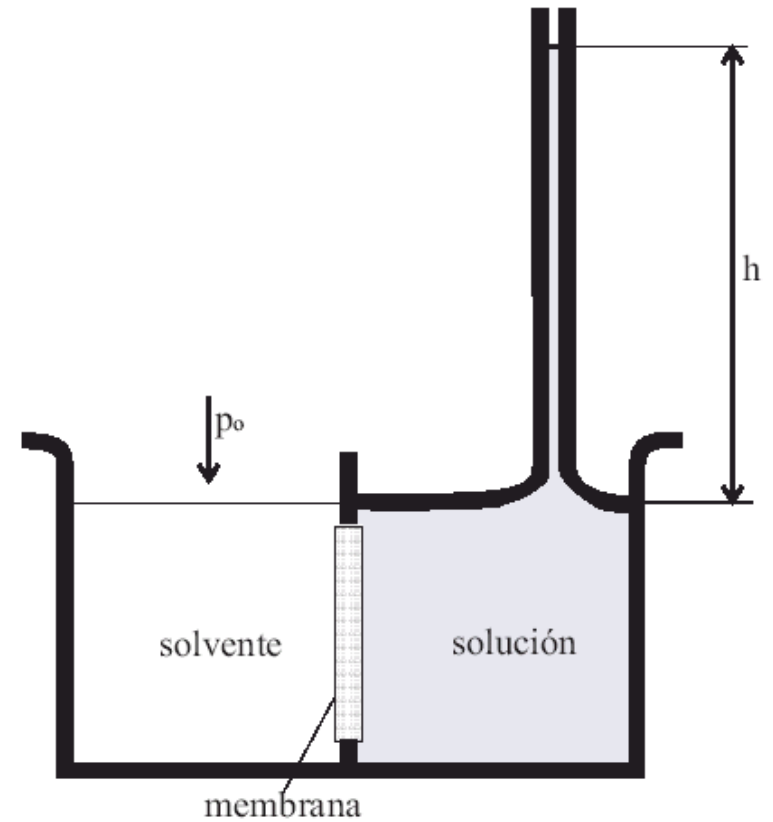
$$\theta \equiv T_{\text{fus}} - T = \frac{RT_{\text{fus}}^2 M_1}{\Delta_{\text{fus}} H_1^*} m$$

Presión osmótica:



cond. de eq.: $\mu_1^*(p^\theta, T) = \mu_1(p, T, x)$
 \parallel
 $\mu_1^*(p, T) + RT \ln a_1^R$

$$-\ln a_1^R = \frac{\mu_1(p, T, x) - \mu_1^*(p^\theta, T)}{RT}$$



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