

1.-)Palabras preliminares:

El objetivo de este apunte docente es el de discutir una serie de problemas que dicen relación con los equilibrios entre dos o más fases para sistemas de uno o más constituyentes.

Así tenemos equilibrios del tipo: líquido-vapor, sólido-vapor, ...etc. En estos sistemas la **masa permanece constante**, sin importar los cambios que ocurran al interior de éste, de modo que hablaremos de sistemas cerrados. A modo de ejemplo, consideremos un sistema de un componente y dos fases, digamos líquido y vapor, en equilibrio y con las condiciones de operación presión y temperatura constante. Supongamos que se transfiere una pequeña cantidad de una fase (A) a la otra (B), en estas condiciones se cumple que la variación global de energía libre ($F = H - TS$), es decir $\Delta F_{p,T} = 0$. Adicionalmente, podemos decir que mientras ambas fases se encuentren presentes, entonces una transferencia apreciable (digamos, 1 mol) de una fase a la otra no alterará el equilibrio en las condiciones de operación señaladas de presión y temperatura constante. Sí disponemos de un equilibrio entre agua líquida y su vapor, será posible la transferencia de una gran cantidad de agua de una fase a otra, cuando P y T son constantes, sin afectar el estado de equilibrio, es decir: $\Delta F_{p,T} = 0 \rightarrow F_A = F_B$. En síntesis, toda vez que dos fases de una misma sustancia a temperatura y presión dadas, coexistan en equilibrio entonces la energía libre molar en ambas fases será exactamente la misma. Esta misma conclusión puede ser generalizada a tres fases, situación que corresponde al número máximo de fases capaces de coexistir en equilibrio en un sistema dado.

El análisis realizado hasta este punto, se refiere a un sistema con un solo componente, de modo que de existir dos o más componentes será preciso introducir un modelo más general, en el cual se introduzcan los conceptos de potenciales químicos (éste tema no será tratada en esta sección, sin embargo el lector es invitado a visitar el sitio: <http://cabierta.uchile.cl>, vol. 23, en la sección de Educación, en el cual encontrará un trabajo de Diagramas de Fases de gran interés). Podemos adelantar que cuando existen dos o más componentes, entonces se utiliza el potencial químico en vez de la energía libre molar de cada componente, en forma tal que éste potencial químico es el mismo por componente en cada una de las fases cuando el sistema alcanza un estado de equilibrio.

2.-)Ecuación de Clapeyron:

La energía libre molar de una sustancia dada es la misma en cada una de las fases, es decir: $F_A = F_B$, entonces a presión y temperatura constante, podemos escribir una identidad del tipo: $dF_A = dF_B$, para las variaciones infinitesimales de la energía libre de Gibas. Tenemos adicionalmente, una relación del tipo (Ver, Capítulo 1, de RAcevedo):

$dF_{P,T} = VdP - SdT$, donde se cumple la relación: $\sum_i d(\mu_i n_i) = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i = 0$,

es decir, estamos trabajando con un sistema de composición constante y cerrado. En esta notación, n_i es número de moles y μ_i es potencial químico para la especie i -ésima del sistema. Es ilustrativo hacer un par de comentarios con relación del potencial químico por cada uno de los constituyentes del sistema. El potencial químico para el constituyente i -ésimo se designa por μ_i y corresponde al gradiente de la energía libre a P y T constantes, cuando la composición de todos los constituyentes, salvo la del i -ésimo permanecen constantes, es decir: $\mu_i = \left(\frac{dF}{dn_i} \right)_{P,T,N-n_i}$. Adicionalmente, recordemos que la energía libre

es una medida del máximo trabajo útil que puede realizar el sistema, en consecuencia podemos argumentar lo que se indica: El potencial químico por constituyente corresponde a la contribución de dicho componente a este trabajo útil que, muy probablemente pueda realizar el sistema. De igual forma, señalamos que la entropía es, una función que describe la evolución natural y espontánea de un sistema hacia su configuración de equilibrio (es decir, hacia la configuración de máxima estabilidad). De esta forma, dado que para un sistema de un componente en dos fases en equilibrio se cumple que las variaciones infinitesimales de energía libre son exactamente iguales en ambas fases, entonces, manteniendo la composición constante podemos escribir:

$$V_A dP - S_A dT = V_B dP - S_B dT \rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

En la expresión anterior, observamos que ΔS , corresponde a la variación de entropía para la transferencia dada de una cantidad desde la fase A hasta la fase B. Al respecto, recordando que de la Segunda Ley de la Termodinámica se cumple:

$dS = \frac{dq_{rev}}{T} \geq 0$, es decir, podemos escribir: $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$. Recordemos que a presión

constante se cumple: $dq_p = dH$ (H es la entalpía o contenido calorífico) y en consecuencia es posible escribir la expresión:

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

en esta última expresión ΔH , corresponde al CALOR LATENTE MOLAR DE CAMBIO DE FASE, A LA TEMPERATURA T y ΔV corresponde a la diferencia de volúmenes molares entre las dos fases. **La expresión anterior se debe a B.P.E. Clapeyron (1834) y nos entrega la variación de la presión de equilibrio con la temperatura para dos fases cualesquiera de una misma sustancia en el caso de un sistema en equilibrio.**

Algunas situaciones de interés son las que procederemos a mencionar a continuación:

(A)Equilibrio sólido-líquido (fusión):

Las fases sólido y líquido de una sustancia dada, están en equilibrio en el punto de fusión ($s \rightarrow l$ y de congelación $l \rightarrow s$). Tomando el recíproco de la ecuación de Clapeyron, obtenemos. $\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{\Delta H}$. Si V_s es el volumen molar de la fase sólida y V_l el correspondiente a la fase líquida a la temperatura T y presión P, entonces, escribamos $\Delta V = V_l - V_s$ corresponderá al incremento de volumen cuando al transferir 1 mol de la fase sólida a la líquida y ΔH , corresponderá al calor molar de fusión, es decir: ΔH_f , con lo cual podemos escribir: $\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_l - V_s)}{\Delta H_f}$. De igual forma, se podrá considerar los valores de V_l y V_s como los volúmenes específicos respectivos, con lo cual ΔH_f será el calor de fusión por gramo. Es importante observar lo que se indica a continuación:

A partir de los volúmenes (o densidades = $\frac{m}{V}$) de las fases líquida y sólida y del calor de fusión, es posible determinar cuantitativamente la variación del punto de fusión de la sustancia con la presión. Cuando, la variación de volumen es positiva (la masa es la misma, digamos 1 mol o 1 gr), es decir el líquido tiene una densidad menor que el sólido en el punto de fusión, entonces el valor de $\frac{dT}{dP}$ en el punto de fusión será positivo y en consecuencia la temperatura en el punto de fusión aumentará con el incremento de la presión(esta es la situación más corriente) En cambio, si $V_l - V_s$, teniendo el líquido un valor de densidad mayor, entonces el incremento de la presión provocará una disminución de la temperatura en el punto de fusión (rara vez, ocurre esta situación y algunos casos conocidos son para hielo, bismuto y antimonio).

(B)Equilibrio Líquido-Vapor (vaporización)

El incremento de volumen ΔV que acompaña al paso de un mol (ó 1 gramo) desde el estado líquido al estado de vapor es: $\Delta V = V_v - V_l$ (Nota: los volúmenes V_v y V_l , medidos a la misma temperatura y presión son denominados volúmenes ortobaros). De esta forma, la ecuación base puede ser escrita de la forma que se indica:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_v - V_l)}{\Delta H_v}$$

observe que la expresión anterior nos entrega la variación del punto de ebullición de un líquido con la presión exterior. De igual forma, si procedemos a invertir la ecuación, obtenemos la identidad:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_v - V_l)}$$

expresión que nos entrega la velocidad de cambio de la presión de vapor del líquido con la temperatura. Las dos ecuaciones anteriores, pueden ser utilizadas para fines diversos: por

ejemplo, si se conoce la variación del punto de ebullición con la presión o (lo que es lo mismo), la variación de la presión de vapor con la temperatura, entonces será posible calcular el calor de vaporización. De igual forma, si conocemos el calor de vaporización podremos determinar los valores de $\frac{dT}{dP}$ o $\frac{dp}{dT}$, para la velocidad de cambio del punto de ebullición o de la presión de vapor, respectivamente.

(C) Ecuación de Clausius-Clapeyron:

Sí la temperatura no es muy próxima al punto crítico, entonces el volumen del líquido será pequeño en comparación con el correspondiente al vapor, en iguales condiciones de presión y de temperatura. De esta forma, resulta posible realizar la aproximación: $V_v - V_l \approx V_v$, con lo cual la ecuación de Clapeyron adopta la forma que se indica: $\frac{dp}{dT} \approx \frac{\Delta H_v}{TV_v}$. De igual forma, en regiones muy debajo del punto crítico, la presión de vapor es relativamente pequeña, en forma tal que es posible suponer una ecuación de estado del tipo gas ideal, es decir: $pV_v \approx RT \rightarrow V_v \approx \frac{RT}{p}$. De esta forma, obtenemos una relación del tipo:

$$\frac{d(\ln p)}{dT} \approx \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

La ecuación anterior es aproximada; desprecia el volumen del líquido y supone un comportamiento ideal para el vapor de gas, tiene como ventaja su gran simplicidad y flexibilidad.