

Equilibrio de Fases : Sistemas Unitarios

Regla de las Fases de Gibbs para $C = 1$:

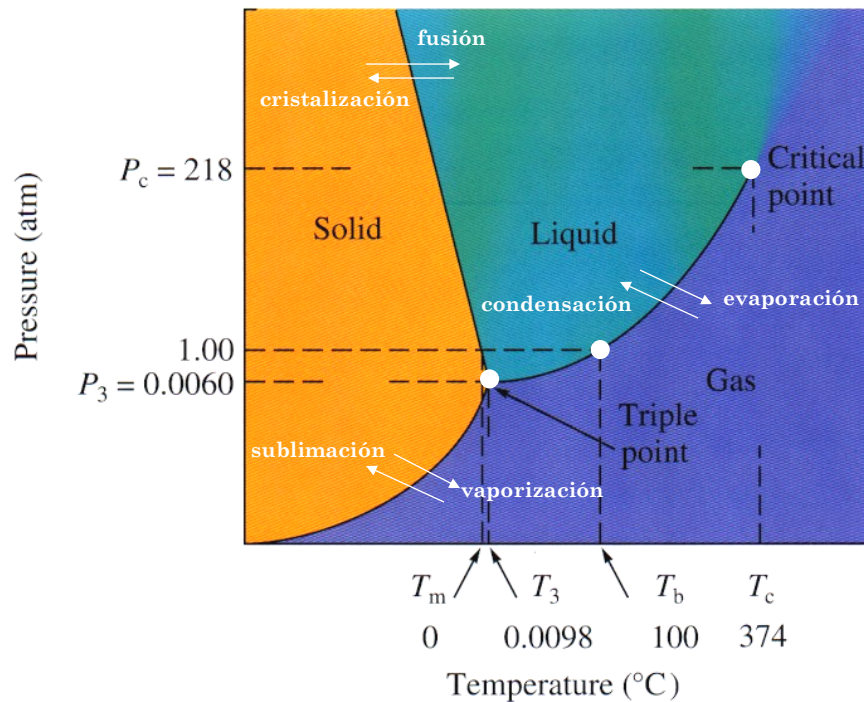
$$F + P = C + 2$$

$$P = 3 - F$$

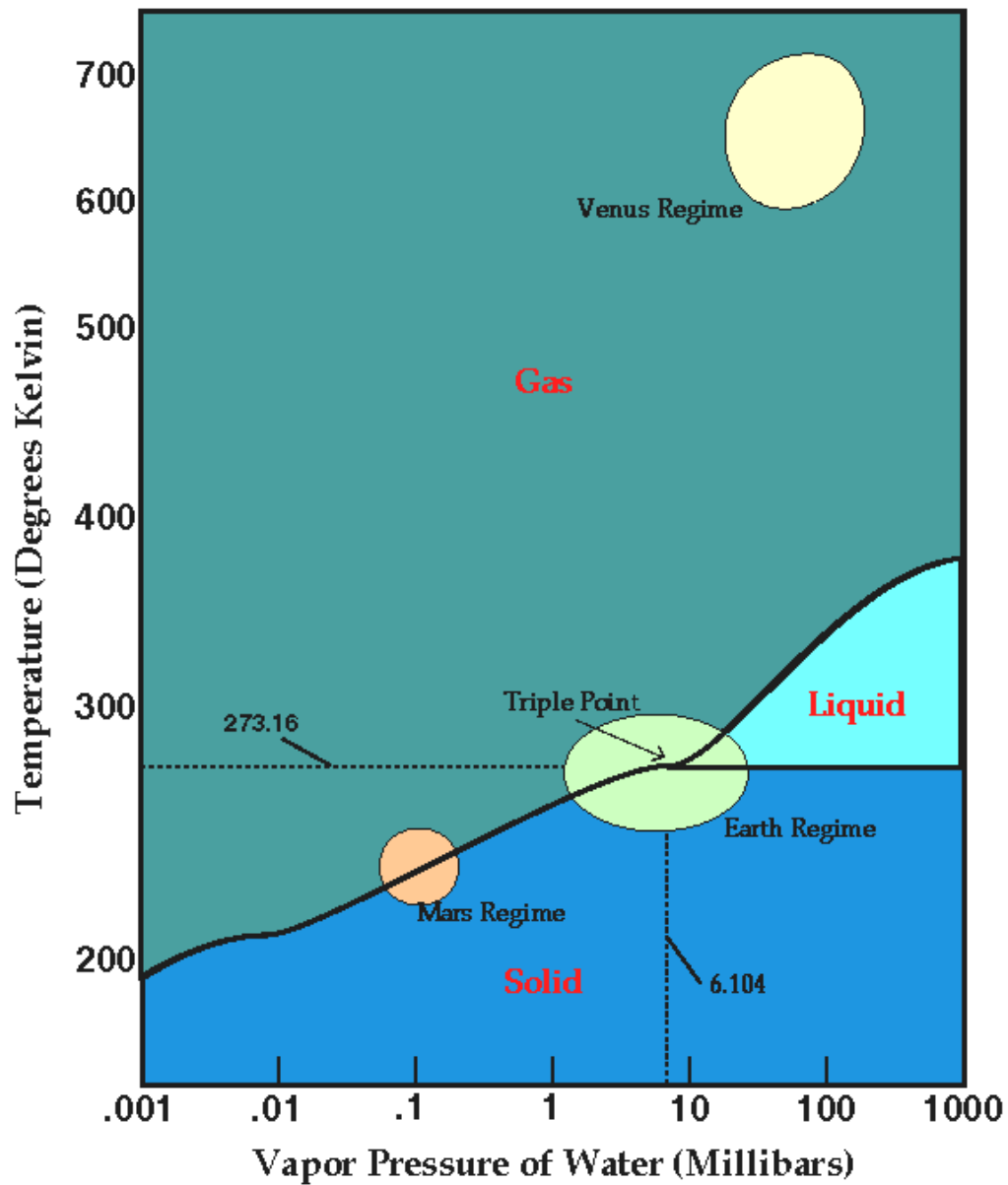
Recordemos que para $C = 1$:

- los campos de estabilidad son bivariantes
- las líneas de equilibrio son univariantes
- los puntos de equilibrio son invariantes

Sistema H_2O



El sistema H₂O y el estado del agua en el Sistema Solar



Cálculo de Líneas de Equilibrio

Recordemos que en sistemas de 1 componente, a lo largo de una línea univariante coexisten 2 fases en equilibrio. Para el caso del sistema CaCO_3 , la calcita y aragonito coexisten en el equilibrio, de tal forma que:

$$\mu_{\text{calcita}} = \mu_{\text{aragonito}}$$

$$dG_{\text{calcita}} = dG_{\text{aragonito}}$$

Recordando una de las Ecuaciones Fundamentales de la Termodinámica:

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$-S_{\text{calcita}} dT + V_{\text{calcita}} dp = -S_{\text{aragonito}} dT + V_{\text{aragonito}} dp$$

$$(V_{\text{calcita}} - V_{\text{aragonito}}) dp = -(S_{\text{aragonito}} - S_{\text{calcita}}) dT$$

$$(V_{\text{calcita}} - V_{\text{aragonito}}) dp = (S_{\text{calcita}} - S_{\text{aragonito}}) dT$$

$$dp/dT = \Delta S_{\text{reac}} / \Delta V_{\text{reac}}$$

Ecuación de Clapeyron

Recordando la definición de Energía Libre de Gibbs, para T y p constantes (sobre la línea de equilibrio):

$$\Delta G_{p,T} = \Delta H - T\Delta S$$

Y como sabemos que sobre la línea los potenciales químicos se igualan, por lo que:

$$\Delta G_{p,T} = 0$$

$$\Delta H = T\Delta S$$

Y reemplazando en la Ecuación de Clapeyron tenemos la forma alternativa de esta ecuación:

$$dp/dT = \Delta H_{\text{reac}} / T\Delta V_{\text{reac}}$$

Calcularemos ahora la **línea de equilibrio** para la transformación calcita-aragonito.

Formula	Forma	ΔH_f° kJmol ⁻¹	ΔG_f° kJmol ⁻¹	S° Jmol ⁻¹ K ⁻¹	V° cm ³ mol ⁻¹
CaCO ₃	calcita	-1206,92	-1128,79	92,9	36,934
CaCO ₃	aragonito	-1207,13	-1127,75	88,7	34,150

Sólo mirando la tabla, podemos deducir que la calcita es **estable** y el aragonito es **metaestable** en condiciones estándar (25°C, 1 atm), ya que:

$$\Delta G_f^\circ [\text{calcita}] < \Delta G_f^\circ [\text{aragonito}]$$

Debemos considerar primero el efecto de la presión en el $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$:

$$(\partial G / \partial p)_T = V$$

$$(\partial \Delta G / \partial p)_T = \Delta V$$

Integrando:

$$\Delta G_p^\circ - \Delta G_{1 \text{ bar}}^\circ = \int_{1 \text{ bar}}^{p_{\text{equil.}}} \Delta V^\circ dp = \Delta V^\circ (p_{\text{equil}} - 1)$$

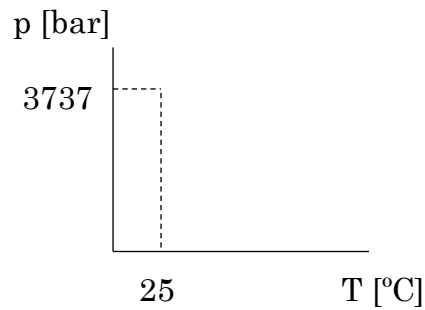
Utilizando los datos: $\Delta G_{1 \text{ bar}}^\circ = \Delta G_f^\circ [\text{calcita}] - \Delta G_f^\circ [\text{aragonito}] = 1,04 \text{ [kJ/mol]}$
 $\Delta V_{1 \text{ bar}}^\circ = V^\circ [\text{calcita}] - V^\circ [\text{aragonito}] = -2,784 \text{ [cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{]}$

$$1 \text{ [cm}^3\text{]} = 0.10 \text{ [J/bar]}$$

Ahora podemos calcular la presión de equilibrio a 25[°C]:

$$\begin{aligned} \cancel{\Delta G}_p^\circ - \Delta G_{1 \text{ bar}}^\circ &= \Delta V^\circ (p_{\text{equil}} - 1) \\ -1040 \text{ [J/mol]} &= -2.784 \times 0.10 \text{ [J/mol/bar]} (p - 1) \\ p_{\text{eq}} &= 3737 \text{ [bar]} \end{aligned}$$

Ahora tenemos un punto de referencia dentro del sistema p-T, donde sabemos que la calcita está en equilibrio con el aragonito:



Para poder dibujar la línea de equilibrio entre la calcita y aragonito, debemos calcular la pendiente mediante la Ecuación de Clapeyron:

$$dp/dT = \Delta S_{\text{reac}} / \Delta V_{\text{reac}}$$

$$\Delta S^\circ = 88,7 - 92,9 = -4,2 \text{ [J/mol/K]}$$

$$\Delta V^\circ = -2,784 \text{ [cm}^3 \text{ mol}^{-1}\text{]}$$

$$dp/dT = -4,2 \text{ [J/mol.K]} / -2,784 \times 10^{-6} \text{ [J/bar.mol]}$$

$$dp/dT = 15,09 \text{ [bar/°C]}$$

Y si nos damos un rango arbitrario de 100[°C], calculamos por regla de tres simple el incremento en bares:

$$15,09 \text{ [bar]} \rightarrow 1 \text{ [°C]}$$

$$x \text{ [bar]} \rightarrow 100 \text{ [°C]}$$

$$x = 1509 \text{ [bar]}$$

