Tema 3. Equilibrio de fases en sistemas dun compoñente.

Condicións de equilibrio entre fases:

Para que un sistema se atope en equilibrio termodinámico o sistema ten que estar en:

Equilibrio térmico: A temperatura en todas as fases do sistema ten que ser a mesma

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = \ldots$$

Equilibrio mecánico: é necesario que as presións de todas as fases sexan iguais

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = P^{\gamma} = \ldots$$

Equilibrio material: Deducimos anteriormente que nun sistema en equilibrio material.

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

Supoñamos para simplificar un sistema con dúas fases (α e β)

$$dG = dG^{\alpha} + dG^{\beta} = 0$$

Neste sistema transcorre un proceso reversible de transferencia de dn_i moles do compoñente *i* dende a fase α ata a fase β. Entón:

$$dG = \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \mu_i^{\beta} dn_i^{\beta} = 0$$

Para o compoñente i:

$$dn_i^{\alpha} = -dn_i^{\beta}$$

Polo tanto

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta}$$

Se o sistema tivese mais de dúas fases:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \mu_i^{\gamma} = \ldots$$

e dicir que o equilibrio material implica unha igualdade entre os potenciais químicos de cada un dos compoñentes en todas as fases do sistema.

A regra das fases:

Tendo en conta as relacións anteriores entre as variables termodinámicas nun sistema en equilibrio pódese deducir que o número mínimo de variables termodinámicas necesarias para especificar o estado dun sistema (o que se denomina grados de liberdade, L) ven dado pola seguinte regra (denominada regra das fases)

L=C-F+2

E dicir o número de grados de liberdade do sistema, *L*, e igual ó número de compoñentes do sistema, *C*, menos o número de fases do sistema, *F*, mais dous.

Diagrama de fases do auga.

O comportamento sólido-líquido-gas dunha sustancia pódese resumir nun diagramas de fases, que indica baixo que condicións de presión e temperatura poden existir en equilibrio as distintas fases duna sustancia. Nestes diagramas existen fundamentalmente tres rexións. Calquera punto dentro de cada unha destas rexións especifica unha presión e unha temperatura na que unha soa fase existe en en equilibrio. As liñas que separan as rexións indican presións e temperaturas nas que dúas fases coexisten en equilibrio. As liñas do diagramas de fase córtanse nun punto denominado *punto triple* que nos indica a presión e a temperatura a que as tres fases coexisten en equilibrio.

Neste diagrama tamén se atopan:

O punto de ebulición normal, que é a temperatura á que a presión de vapor do líquido é igual a 1 bar

O punto de fusión normal : que é a temperatura na que a fase sólida e a líquida están en equilibrio cando a presión é 1 bar.

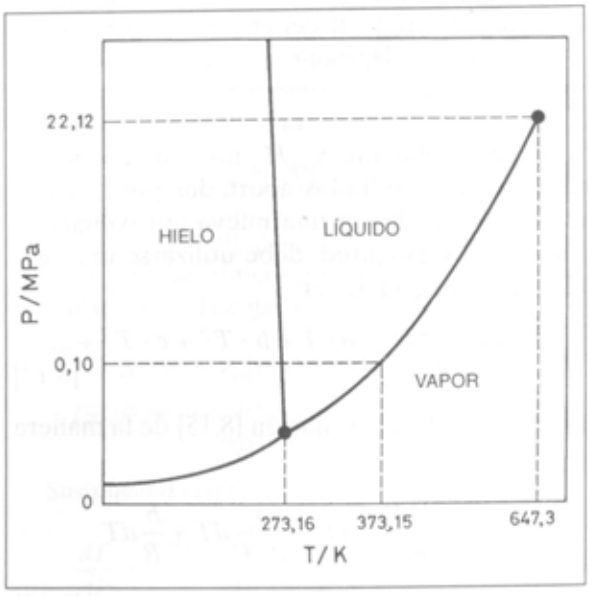


Diagrama de fases do auga

As ecuacións de Clapeyron e Clausius-Clapeyron.

Nun sistema de un só compoñente dúas fases están en equilibrio se son iguais os seus potenciais químicos. Supoñamos que se alteran infinitesimalmente a presión e a temperatura de xeito que o sistema segue en equilibrio, temos entón:

$$\mu^{\alpha} + d\mu^{\alpha} = \mu^{\beta} + d\mu^{\beta}$$

e polo tanto

$$d\mu^{\alpha} = d\mu^{\beta}$$

Considerando cada fase como un sistema simple e tendo en conta que o potencial químico dunha sustancia pura e a enerxía de Gibbs molar temos:

$$d\mu^{\alpha} = V^{\alpha} dP - S^{\alpha} dT$$

$$d\mu^{\beta} = V^{\beta} dP - S^{\beta} dT$$

Reordenando:

$$(V^{\beta} - V^{\alpha}) dP = (S^{\beta} - S^{\alpha}) dT$$

Polo tanto:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S^{\beta} - S^{\alpha}}{V^{\beta} - V^{\alpha}} = \frac{\Delta_{trs} S_m}{\Delta_{trs} V_m}$$

Onde $\Delta_{trs} S_m$ e $\Delta_{trs} V_m$ representan as correspondentes variacións molares de S e V no cambio de fase $\alpha \rightarrow \beta$. Posto que o cambio se efectúa na temperatura do cambio de fase:

$$\Delta_{trs} S_m = \frac{\Delta_{trs} H_m}{T}$$

Temos:

: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{trs} H_m}{T \Delta_{trs} V_m}$ Ecuación.de Clapeyron

Ecuación que expresa a dependencia cuantitativa entre a presión de equilibrio coa temperatura nun cambio de fases. Pódese aplicar a calquera equilibrio de cambio de fases. No caso do equilibrio sólido-líquido e considerando as variacións de entalpía e volume constantes temos:

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_{fus} H}{\Delta_{fus} \overline{V}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

No caso de equilibrio líquido vapor:

$$P_2 - P_1 = \frac{\Delta_{vap} H_m}{\Delta_{vap} V_m} \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{V_m^{gas} - V_m^{liq}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

Posto que $V_m^{gas} >>> V_m^{liq}$ podemos depreciar o volume do líquido. Ademais se supoñemos que o vapor se comporta como un gas ideal podemos substituir V_m^{gas} por *RT/P*. Temos así:

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT^2}$$

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Esta ecuación é integrable sempre e cando o cambio de entalpía permaneza constante no intervalo de temperaturas. Neste caso:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$