



Universidad  
del País Vasco

Euskal Herriko  
Unibertsitatea



# EXPERIMENTACIÓN EN QUÍMICA FÍSICA



JP Newell (CC BY-NC-ND 2.0)

<http://www.flickr.com/photos/53456098@N06/5264624031/in/photolist-92dziR>

## TEMA 3. EQUILIBRIO DE FASES

Jorge Bañuelos, Luis Lain, Leyre Pérez, Maria Nieves Sánchez Rayo, Alicia Torre, Miren Itziar Urrecha

Dpto Química Física

JP Newell (CC BY-NC-ND 2.0)  
<http://www.flickr.com/photos/53456098@N06/5264624031/in/photolist-92dziR>



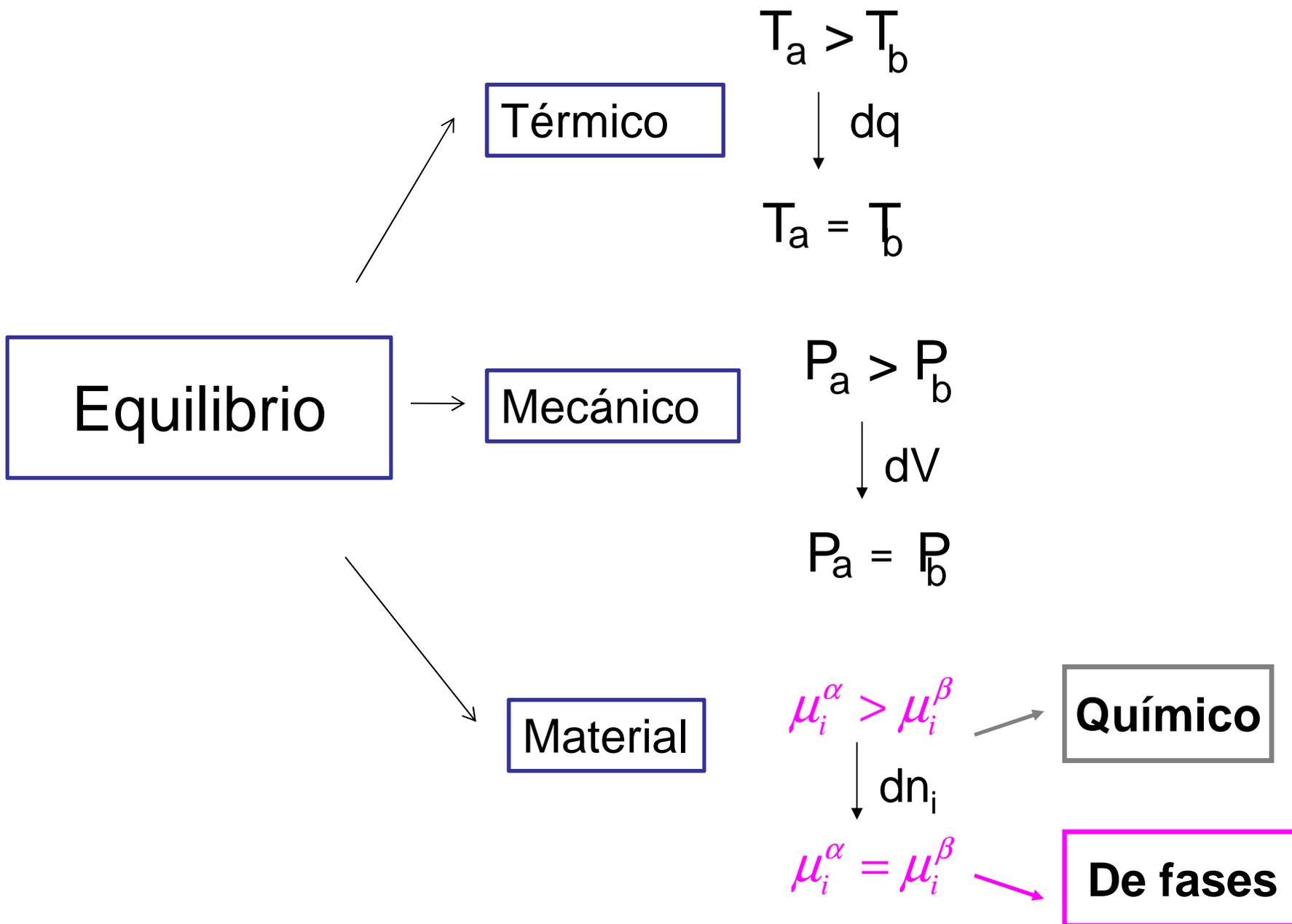
## Fundamento teórico

### 1.- Conceptos Básicos.

- Fases y Transiciones de fase.
- Equilibrio material entre fases.
- Regla de las fases.

### 2.- Equilibrio de fases en Sistemas multicomponentes.

- Equilibrio líquido-vapor. Diagramas de fases.
- Equilibrio sólido-líquido. Diagramas de fases.

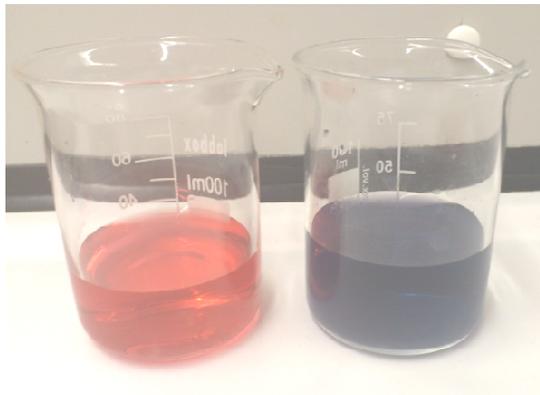


# 1. CONCEPTOS BÁSICOS.

---

- Fases y Transiciones de fase.
- Equilibrio material.
- Equilibrio de fases.
- Regla de las Fases.

**Fase:** Porción homogénea de un sistema tanto en composición como estado físico. Las propiedades macroscópicas intensivas son idénticas en cualquier punto del sistema.



Varios componentes

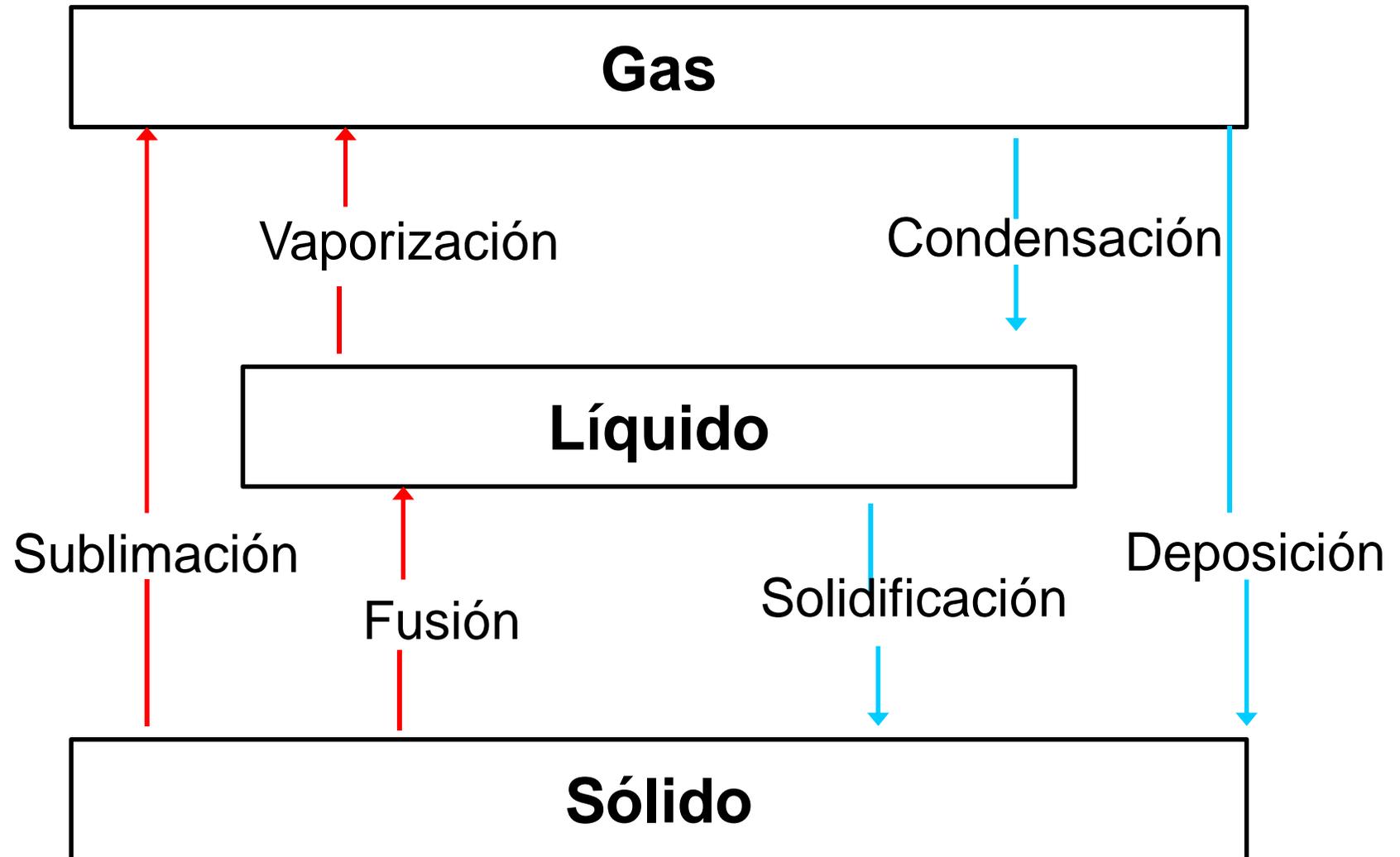
Sistema homogéneo:  
Formado por una fase.

Sistema heterogéneo:  
Formado por más de una fase.



Un solo componente  
(sustancia pura)

Transición de fase: Conversión de una fase en otra.



Equilibrio mecánico

Las fuerzas que actúan sobre el sistema están equilibradas con las de su interior.

Equilibrio material

Las concentraciones de las especies químicas en las distintas FASES del sistema son ctes.

Equilibrio térmico

Al estar separados por una pared diaterma no hay variación en las propiedades de ambos.

Equilibrio de fases

Equilibrio químico

$$dG = - S dT + V dP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

*ECUACIÓN CLAVE TERMODINÁMICA*

$$dG = - S dT + V dP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

*Sistemas de varias fases y componentes*

$$dG = - S dT + V dP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

*Nos dice simplemente que hay que sumar  $\mu dn$  para cada especie en cada fase del sistema.*

Por ejemplo, para un sistema que consta de una fase líquida l y una fase de vapor v, y cada una de las cuales contiene sólo agua (a) y acetona (ac),

$$\sum \sum \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_{ac}^l dn_{ac}^l + \mu_a^l dn_a^l + \mu_{ac}^v dn_{ac}^v + \mu_a^v dn_a^v$$

➤ Sistema cerrado, equilibrio térmico y mecánico a T y P ctes.

Reacción química irreversible o transporte de materia entre fases

$$dG = - S dT + V dP + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

G ↓ (dG < 0)

En equilibrio: G valor mínimo     dG = 0

T y P ctes     dP = dT = 0

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad (1)$$

➤ Sistema cerrado, equil. térmico y mecánico a T y V ctes.

$$dA = - S dT - P dV + \sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha}$$

Función de Helmholtz, A ↓ (dA < 0)

En equilibrio: A valor mínimo     dA = 0

T y V ctes     dV = dT = 0

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad (2)$$



$$(1) = (2)$$

Relación válida, independientemente de las condiciones en las que el sistema cerrado alcanza el equilibrio (T y P ó T y V constantes).

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

Condición de equilibrio material aplicable al equilibrio de fases y al equilibrio químico.

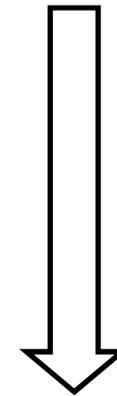
**EQUILIBRIO DE FASES**

las mismas sustancias químicas están presentes en diferentes fases.

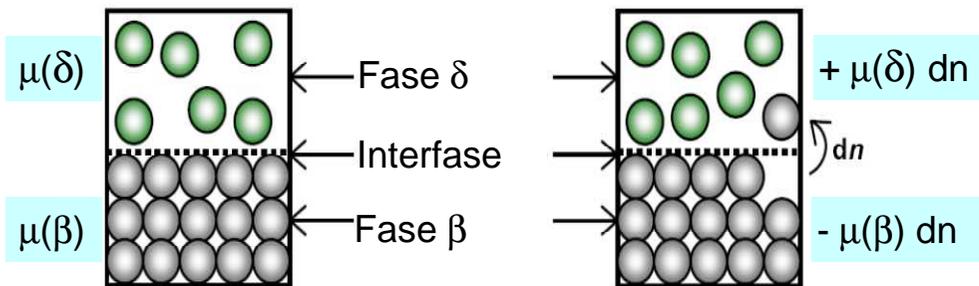
Supongamos un sistema de varias fases en equilibrio y que  $dn_j$  moles de  $j$  fluyen de la fase  $\beta$  a la fase  $\delta$ .

$$\sum_{\alpha} \sum_i \mu_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} = 0 \quad \Rightarrow \quad \mu_j^{\beta} dn_j^{\beta} + \mu_j^{\delta} dn_j^{\delta} = 0$$

$$\left. \begin{aligned} dn_j^{\beta} &= -dn_j \\ dn_j^{\delta} &= dn_j \end{aligned} \right\}$$



$$\mu_j^{\beta} = \mu_j^{\delta}$$

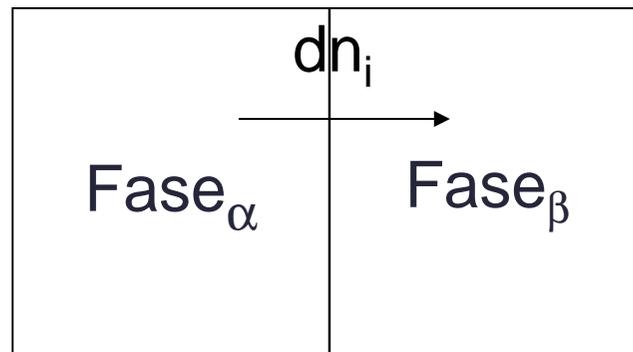


CONDICIÓN EQUILIBRIO DE FASES

$$\mu_j^\beta = \mu_j^\delta$$

Condición de equilibrio: *El potencial químico de un componente dado es el mismo en todas las fases del sistema.*

*La sustancia j fluye espontáneamente de la fase con potencial químico  $\mu_j$  mayor a la fase con potencial químico  $\mu_j$  menor, hasta que se igualan.*



$$\mu_j^\beta < \mu_j^\alpha$$

Regla de las fases de Gibbs

$$f = C - P + 2$$

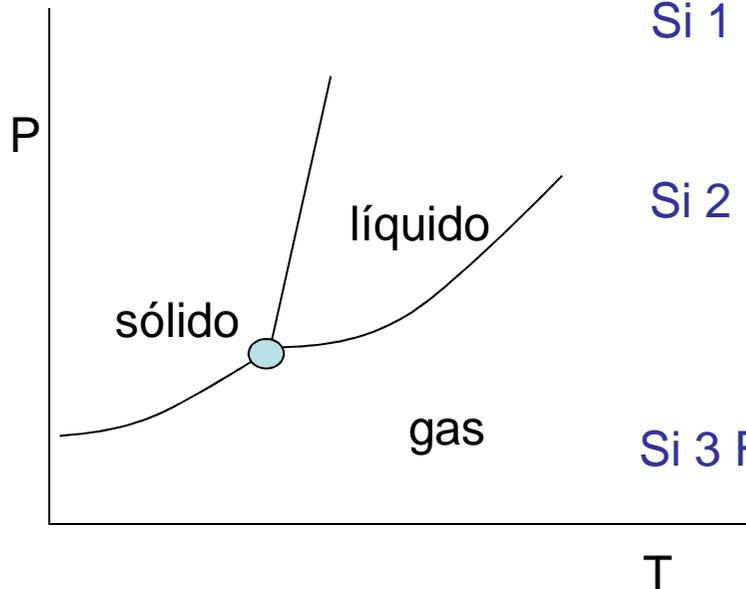
$f \equiv$  grados de libertad del sistema (variables intensivas independientes) (*Que se pueden elegir sin variar el número de fases en eq.*)

$C \equiv n^{\circ}$  especies qcas. diferentes

$P \equiv n^{\circ}$  fases del sistema



Sistema de un componente,  $C \equiv 1$



Si 1 Fase,  $f = 2$



2 variables a elegir  
Se describe por un AREA

Si 2 Fases,  $f = 1$



1 variables a elegir  
Se describe por una LÍNEA

Si 3 Fases,  $f = 0$



No hay variables a elegir  
Se describe por un punto

# CONCEPTOS BÁSICOS

Sistema binario,  $C \equiv 2$

Presión

$f \equiv 4 - P$

Fase 1,  $f = 3$

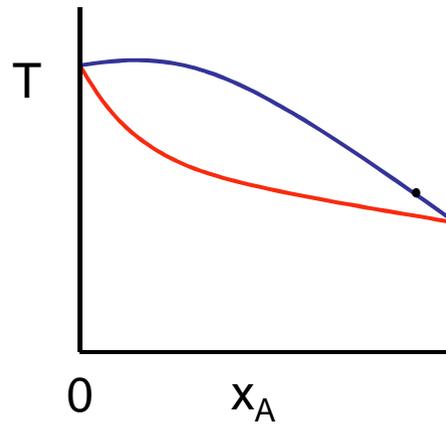
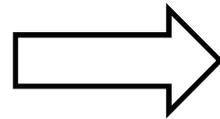
$T^a$

Fracción molar

Representaciones en el plano:

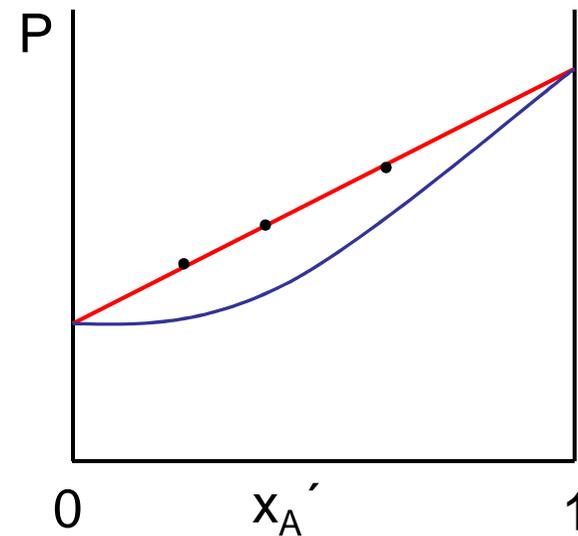
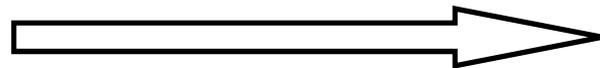
▪  $P = \text{cte.}$

$T$  vs.  $x_i$



▪  $T = \text{kte.}$

$P$  vs.  $x_i$



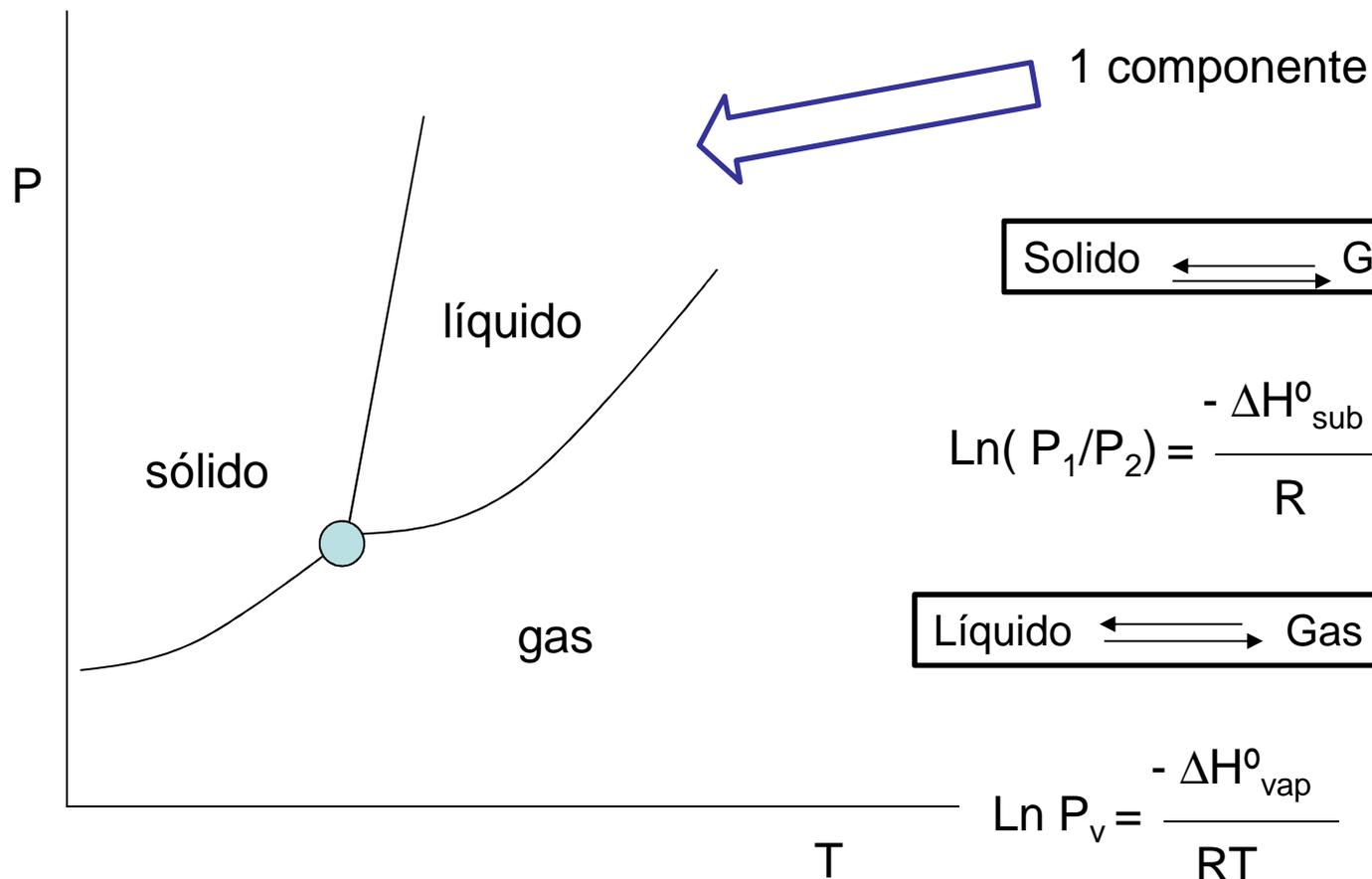
# REGLA DE FASES



Esas representaciones, DIAGRAMAS DE FASES, para responder a las siguientes preguntas:

*Qué le sucede al sistema al cambiar la P o la T<sup>a</sup>*

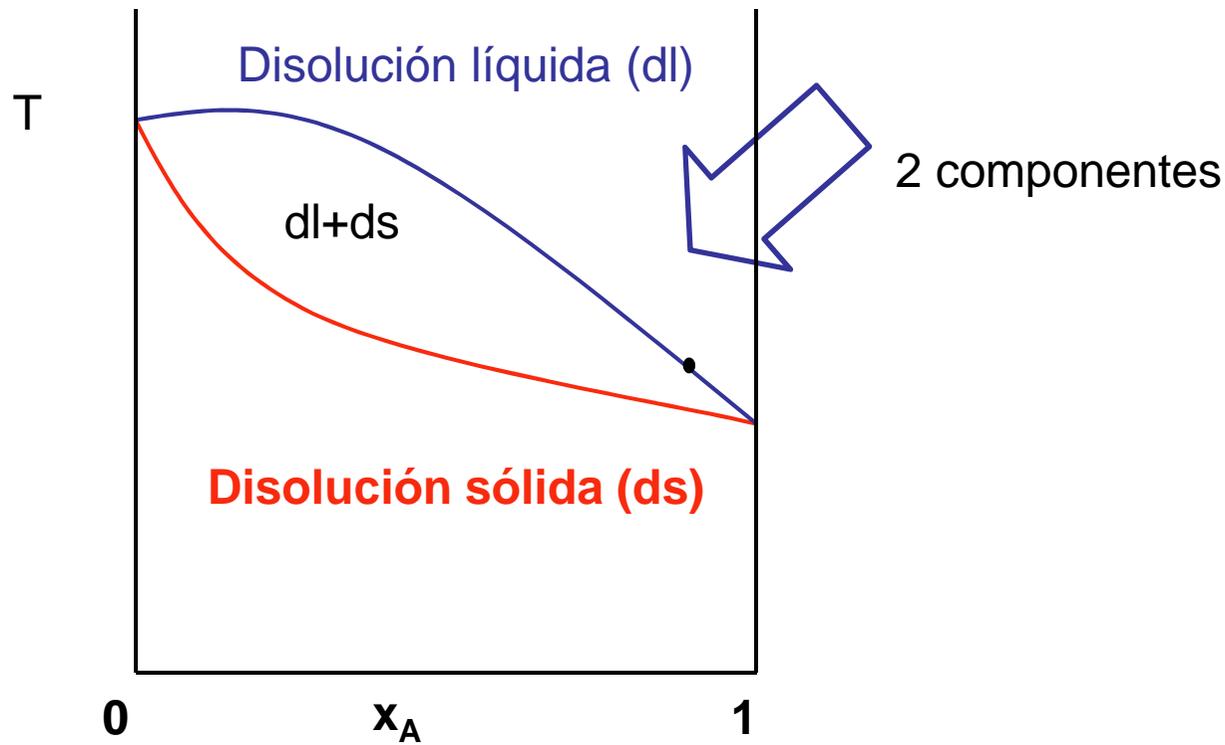
*Si dos sustancias son miscibles o no y en qué condiciones*



*Ec. Clausius - Clapeyron*



DIAGRAMAS DE FASES



*Muy importantes en química, geología y ciencia de materiales*

## 2. EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

---

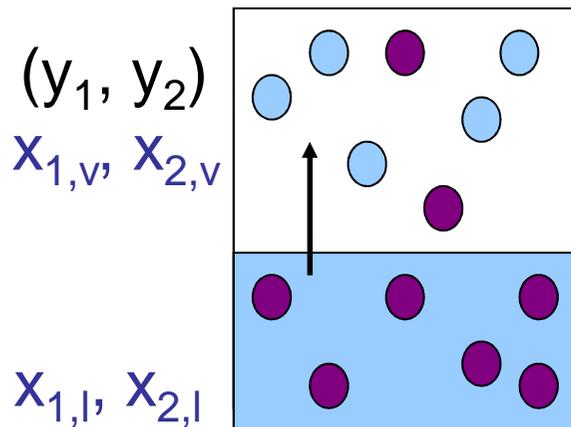
- **Presión de vapor de una disolución ideal. Ley de Raoult**
- **Diagramas líquido-vapor**
- **Destilación**
- **Desviaciones de la ley de Raoult. Azeótropos**

## PRESIÓN DE VAPOR DE UNA DISOLUCIÓN IDEAL

## LEY DE RAOULT

Una disolución **ideal** en equilibrio termodinámico con una porción de disolución en fase gas: Sistema compuesto de dos fases.

Disolución  $\longleftrightarrow$  vapor  
 equilibrio  
 2 fases

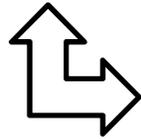


Fracción molar del vapor:  $x_{1,v}, x_{2,v}, \dots, x_{i,v}$

Fracción molar de la disolución:  $x_{1,l}, x_{2,l}, \dots, x_{i,l}$

$$P \text{ (sistema)} = P \text{ vapor} = P = P_1 + P_2 + \dots + P_i + \dots$$

¿Presión de vapor de disolución ideal?



Condición de equilibrio fases:

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,v}$$

Vapor  $\longleftrightarrow$  Mezcla gases ideales

$$\mu_{i,v} = \mu_{i,v}^{\circ} + RT \ln (P_i/P^{\circ})$$

$\mu_{i,v}^{\circ} \equiv$  potencial químico de gas ideal  $i$  puro a  $T$  y  $P^{\circ} = 1$  bar

$P_i \equiv$  presión parcial de  $i$  en el vapor en equil. con dón

Disolución  $\longleftrightarrow$  Disolución ideal

$$\mu_{i,l} = \mu_{i,l}^* + RT \ln x_i$$

$\mu_{i,l}^* \equiv$  potencial químico de  $i$  puro a  $T$  y  $P^{\circ} = 1$  bar

disolución

$$\mu_i = \mu_i^* (T, P) + RT \ln x_{i,l}$$

vapor

$$\mu_{i,v} = \mu_{i,v}^{\circ} + RT \ln (P_i/P^{\circ})$$

$$\mu_i^* (T, P) + RT \ln x_{i,l} = \mu_{i,v}^{\circ} + RT \ln (P_i/P^{\circ})$$

Por otra parte, para **el líquido puro** en equilibrio se cumple:

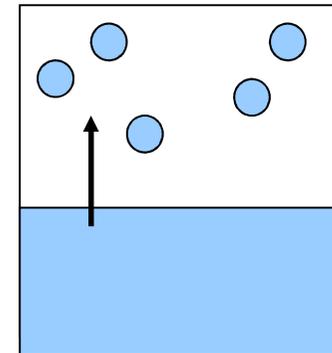
$$\mu_i^* (T, P_i^*) + RT \ln 1 = \mu_{i,b}^{\circ} (T) + RT \ln (P_i^*/P^{\circ})$$

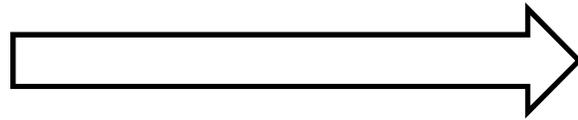
$P_i^*$  = Presión de vapor del líquido puro (P y T)

restando ambas ecuaciones:

$$\cancel{\mu_i^* (T, P)} - \cancel{\mu_i^* (T, P_i^*)} + RT \ln x_i = \mu_{i,b}^{\circ} (T) - \mu_{i,b}^{\circ} (T) + RT \ln (P_i/P_i^*)$$

$\mu_i^*$  prácticamente no cambia con la presión





$$RT \ln x_{i,l} = RT \ln (P_i/P_i^*)$$

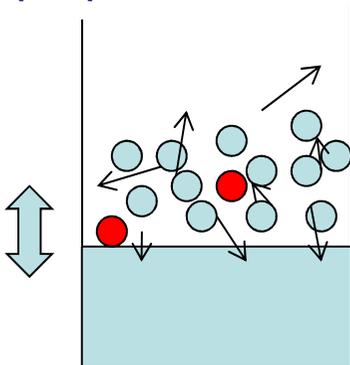


$$P_i = x_{i,l} P_i^*$$

Ley de Raoult

$$x_{i,v} P = x_{i,l} P_i^*$$

En una disolución ideal, cuando el componente  $i$  está en equilibrio con su vapor, su presión parcial en la fase gas y su fracción molar en la disolución son proporcionales.



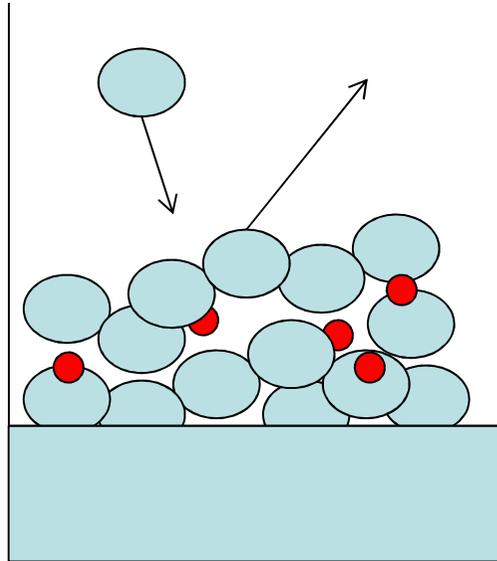
$P_i \equiv$  presión parcial de  $i$  en el vapor en equil. con dón a  $T$

$x_{i,l} \equiv$  fracción molar de  $i$  en la dón

$P_i^* \equiv$  presión de vapor del líquido  $i$  puro a la misma  $T$  que la dón

$x_{i,v} \equiv$  fracción molar de  $i$  en el vapor

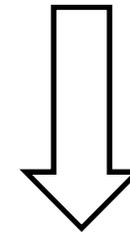
Interpretación molecular de la ley de Raoult:



Ley de Raoult

$$P_i = x_{i,l} P_i^*$$

$$0 < x_{i,l} < 1$$



$$P_i < P_i^*$$

El soluto hace más difícil que las moléculas de disolvente vayan al vapor, pero no al contrario.

Ley de Raoult (dos componentes)

$$P = P_A + P_B = x_{A,l} P_A^* + x_{B,l} P_B^* = x_{A,l} P_A^* + (1 - x_{A,l}) P_B^*$$

$$P = (P_A^* - P_B^*) x_{A,l} + P_B^*$$

y Dalton para el vapor

$$X_1 = \frac{y_1 P}{P_1^*}$$

**DIAGRAMAS LÍQUIDO-VAPOR**

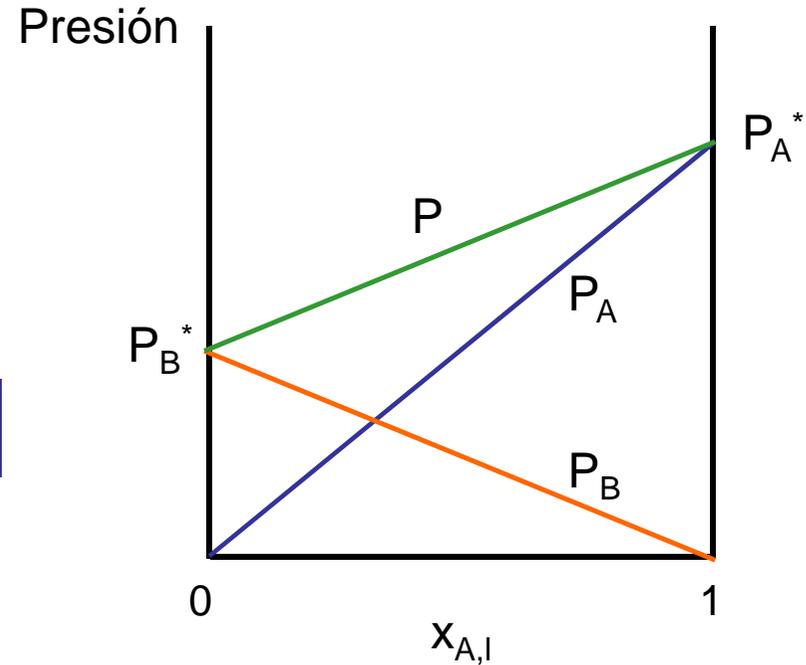
*(dos componentes)*

Disoluciones ideales a  $T^a$  cte

$T^a$  cte  $>$   $T^a$  congelación líquidos A y B



**P vs.  $x_A$**



**Sistema cerrado**

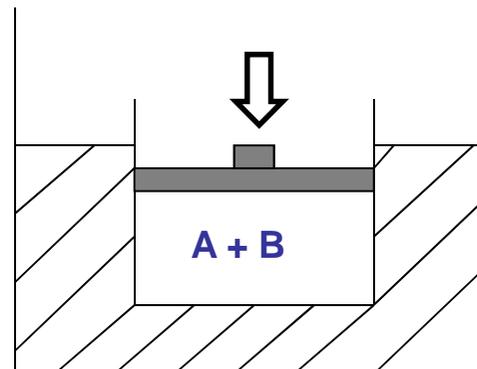


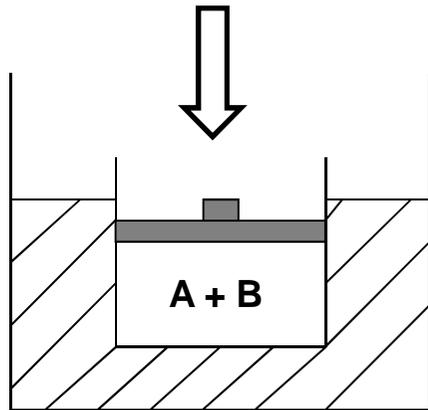
$x_A \equiv$  cte aunque  $n_{A,l}$  y  $n_{A,v}$  cambien.

$T \equiv$  cte

P baja vapor

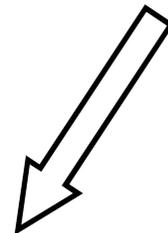
P alta liquido



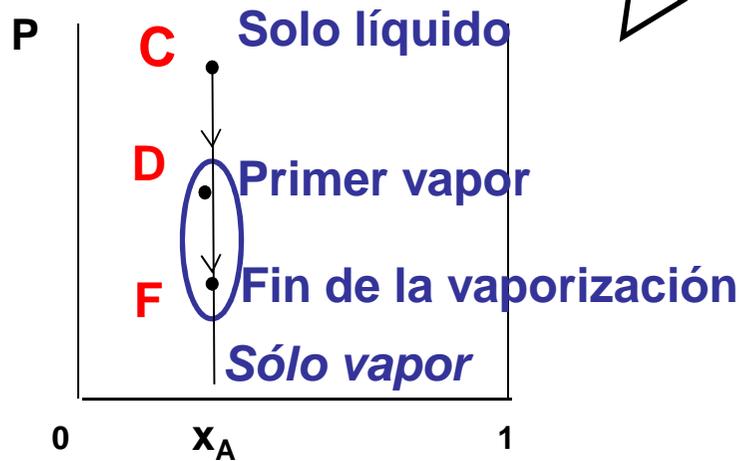


$T \equiv \text{cte}$

- C: Inicialmente P suficientemente alta para que el sistema sea líquido
- D: Al  $\downarrow$  P, líq. empieza a vaporizarse. El primer vapor  $x_{A,v} \approx x_A$
- D-F: Coexisten fase l-v
- F: Se evapora la última gota de líquido

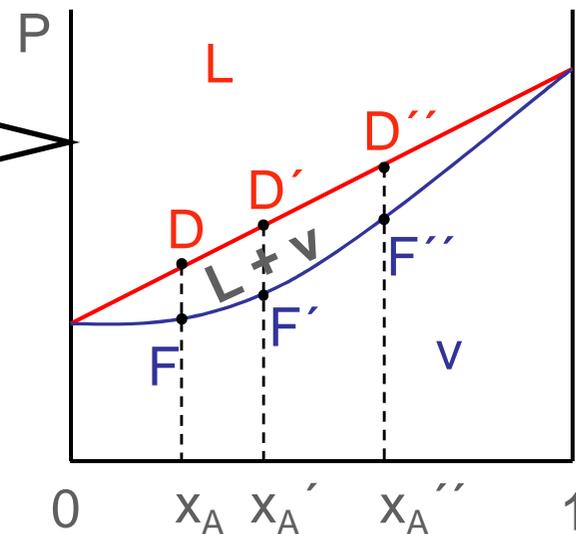


*Repetiendo el experimento para diferentes  $x_A$*



**C-D-F línea ( $x_A \equiv \text{cte}$ )**

**Diagrama de fases**



**Línea isopleta**

Expresiones para estas curvas:

Cómo cambia  $P$ ,  $x_{A,l}$  y  $x_{A,b}$  ( $y_A$ )

➤ *En la disolución: Supongamos que es una disolución ideal*

Ley de Raoult



$$P_A = x_{A,l} P_A^*$$



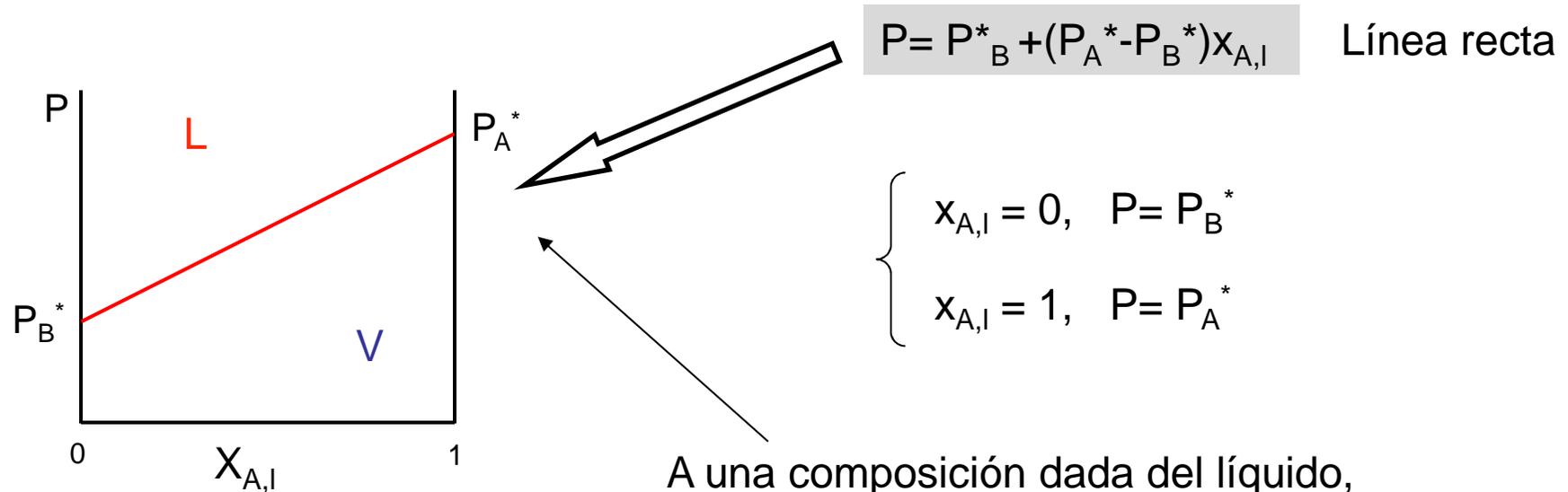
$$P \text{ sistema, } P \equiv P_A + P_B$$

La disolución con su vapor

$$P_B = x_{B,l} P_B^*$$

$$P = x_{A,l} P_A^* + x_{B,l} P_B^* = P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_{A,l}$$

$P_A^*$  eta  $P_B^* \equiv$  presión de vapor de los líquidos puros, T



$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_{A,l} \quad \text{Línea recta}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{A,l} = 0, \quad P = P_B^* \\ x_{A,l} = 1, \quad P = P_A^* \end{array} \right.$$

A una composición dada del líquido, ¿Cuál es el valor de P?

➤ *En el vapor:* Ley de Dalton para las mezclas de gases

$$P = X_{A,b} P_A$$

$$P = X_{B,b} P_B \quad (P = Y_A, P_A)$$

*Composición del vapor en equilibrio con el líquido*

$$y_A = x_{A,b} = \frac{P_A}{P} = \frac{x_{A,l} P_A^*}{P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_{A,l}}$$

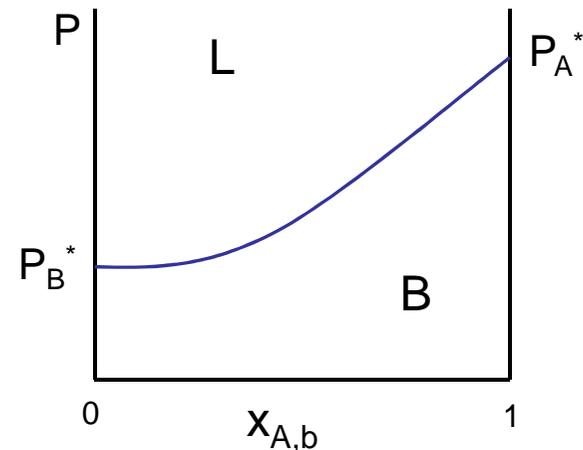
$$x_{A,l} = f(x_{A,b})$$

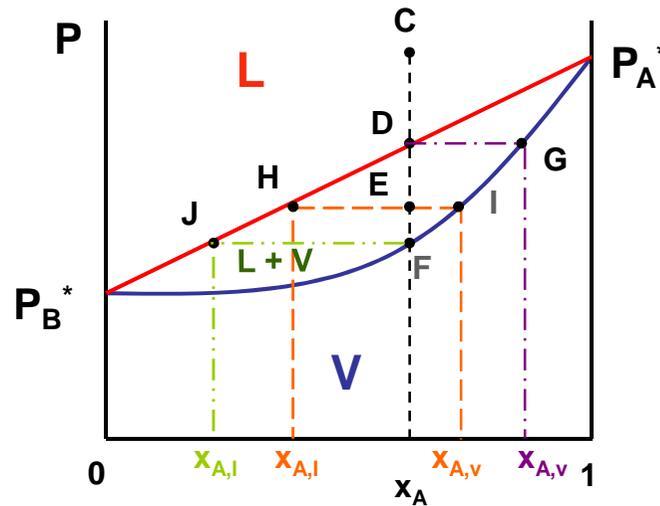
$$P = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_{A,l}$$

A una composición del vapor ¿cuál es P?

$$P = \frac{P_A^* P_B^*}{x_{A,b} (P_B^* - P_A^*) + P_A^*}$$

reorganizando

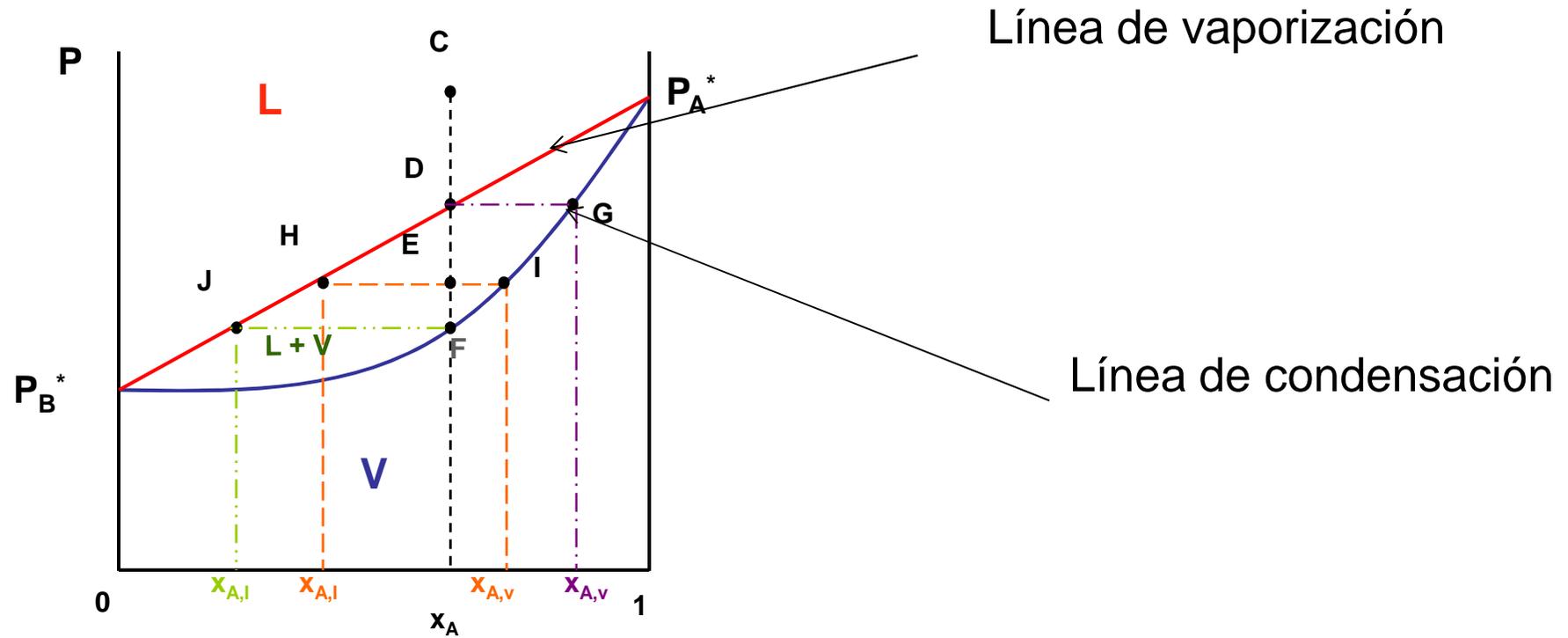




líneas horizontales H-E-I → Líneas de conjunción

- Pto. D** Composición de equilibrio  $\left\{ \begin{array}{l} x_{A,l} \approx x_A \\ x_{A,v} = x_{A,v} \end{array} \right.$
- Pto. E**  $\left\{ \begin{array}{l} x_{A,l} = x_{A,l} \\ x_{A,v} = x_{A,v} \end{array} \right.$
- Pto. F**  $\left\{ \begin{array}{l} x_{A,l} = x_{A,l} \\ x_{A,v} \approx x_A \end{array} \right.$

Por encima de D, sólo líq. de comp.  $x_A$ .  
 Por debajo de F, sólo vapor de comp.  $x_A$ .



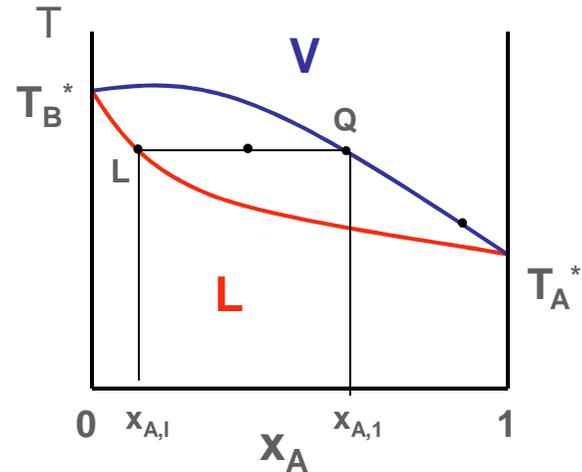
*El vapor se enriquece en el componente más volátil*

$$P_2^* > P_1^* \rightarrow y_2 > x_2$$

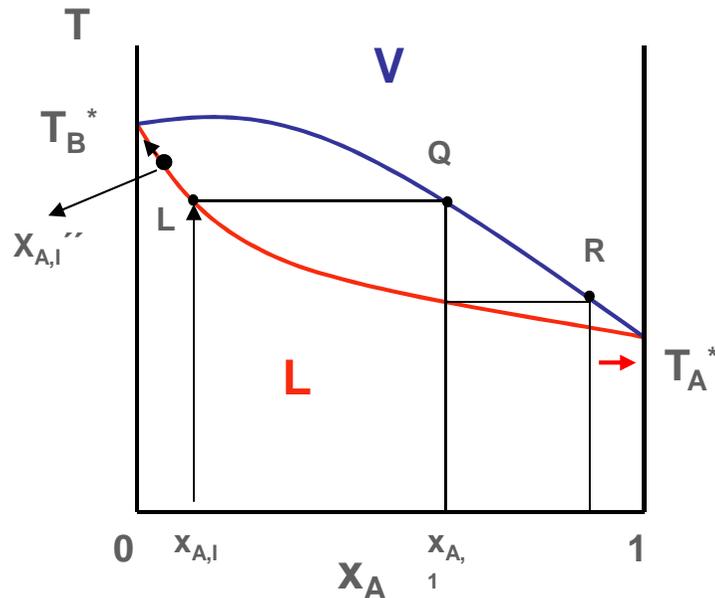
Curva inferior:  $T$  vs.  $x_{A,l}$     Curva superior:  $T$  vs.  $x_{A,b}$

P cte     $\Rightarrow$      $T$  vs.  $x_A$

$T_A^*$  y  $T_B^*$   $\equiv$  Punto de ebullición de los componentes puros, 1 atm.



**Destilación simple**



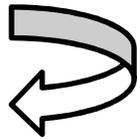
**Destilación fraccionada**

**Condensado: A puro**

**Líquido: Rico en B**

Relaciones presión-composición y temperatura-composición en  
**DISOLUCIONES NO IDEALES**

En general, las disoluciones no se comportan como disoluciones ideales



*¿Cómo ajustar las expresiones hasta ahora desarrolladas para tener en cuenta las desviaciones del comportamiento ideal?*

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

ideal

**Actividad, a =  
concentración efectiva**

→  $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$

real

Valores de la actividad

$a = P/P^0$  en el caso de gases ideales , siendo  $P^0 = 1\text{bar}$

$a = P_i$  en el caso de gases ideales en una mezcla

$a = 1$  en el caso de sólidos o líquidos puros, ya que por definición  $\mu_i = \mu_i^0$

$a = \chi_i$  en el caso de disoluciones ideales

$a = \gamma_i \chi_i$  en el caso de disoluciones reales;

el coeficiente de actividad,  $\gamma_i$  es una medida de la discrepancia del comportamiento de la sustancia  $i$  respecto a la idealidad.

Actividad del disolvente (LEY DE RAOULT)

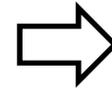
$$P_i^{\text{id}} = x_{i,l} P_i^* \xrightarrow{\text{Reales: } a_i \text{ sustituye a } x_i} P_i = a_{i,l} P_i^* \Rightarrow a_{i,l} = \frac{P_i}{P_i^*}$$

$$a_i = \gamma_i x_{i,l} \Rightarrow \gamma_i = P_i / P_i^{\text{id}}$$

$$P_i^{\text{id}} = x_{i,l} P_i^*$$

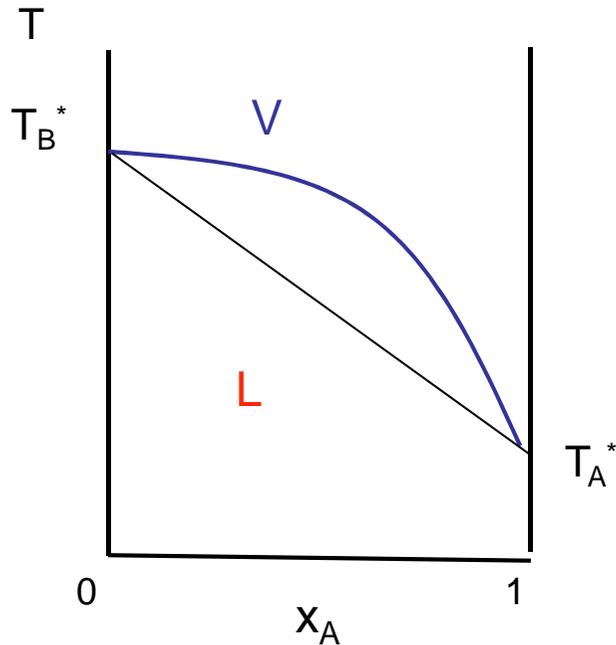
Determinación  $\gamma_i$

Desviaciones de la ley de Raoult



$$\gamma_i = P_i / P_i^{id}$$

Desviaciones positivas

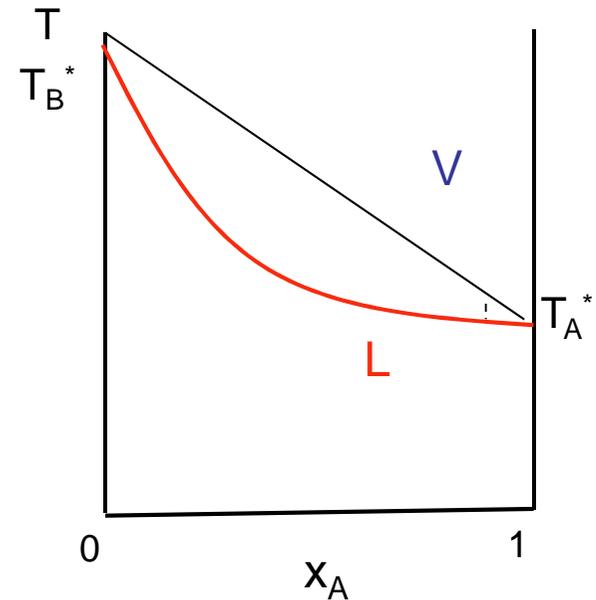


*Interacciones en disol. real < que interacciones en disol. ideal*

$$P_i > P_i^{ideal}$$

$$\gamma_i > 1$$

Desviaciones negativas

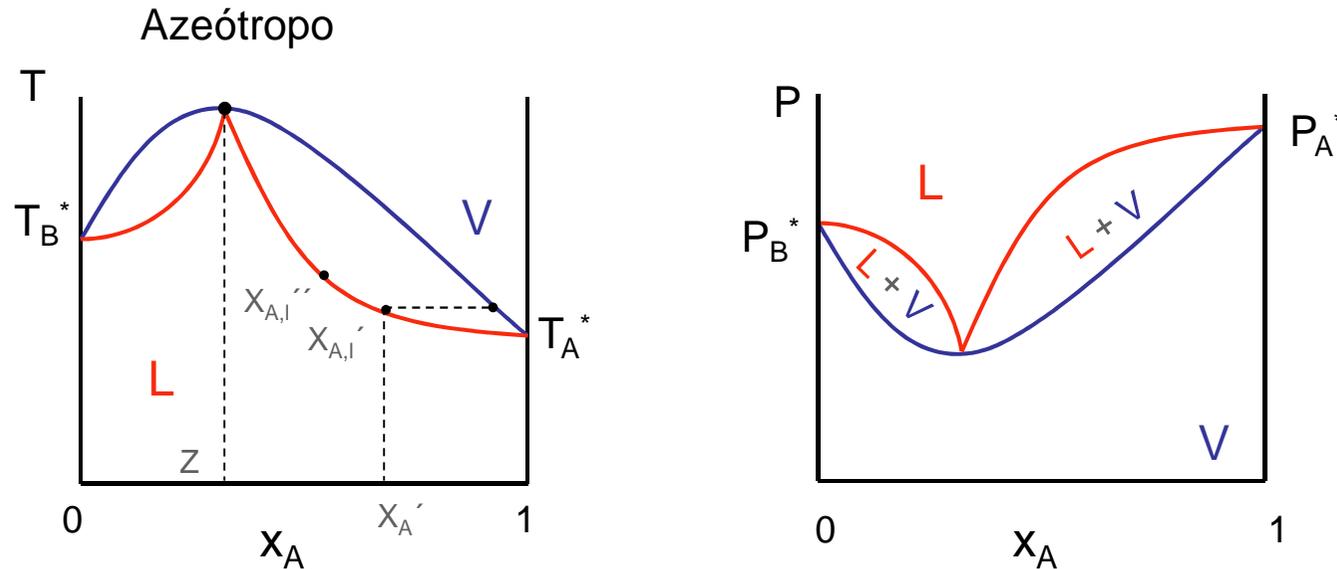


*Interacciones en disol. real > que interacciones en disol. ideal*

$$P_i < P_i^{ideal}$$

$$\gamma_i < 1$$

Los diagramas líquido-gas de las disoluciones no ideales son mucho más complejos. Encontrándose mínimos o máximos. **Azeótropos**



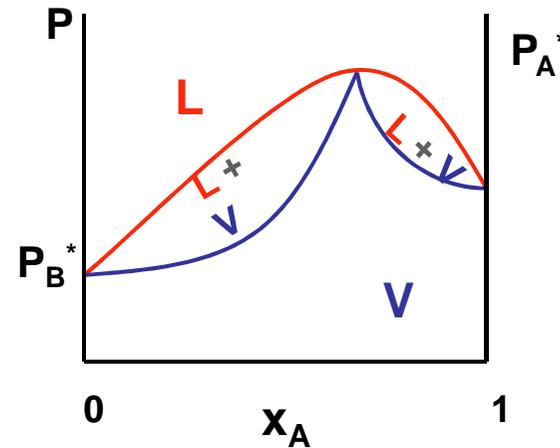
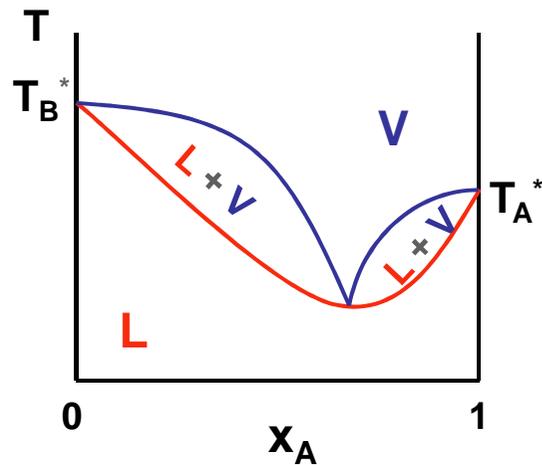
**Máximos** → interacciones entre A y B reducen la P de vapor de la mezcla por debajo de la ideal: las interacc. A-B estabilizan el líquido.

*Ejem.: mezclas triclorometano/propanona y ác. nítrico/agua*

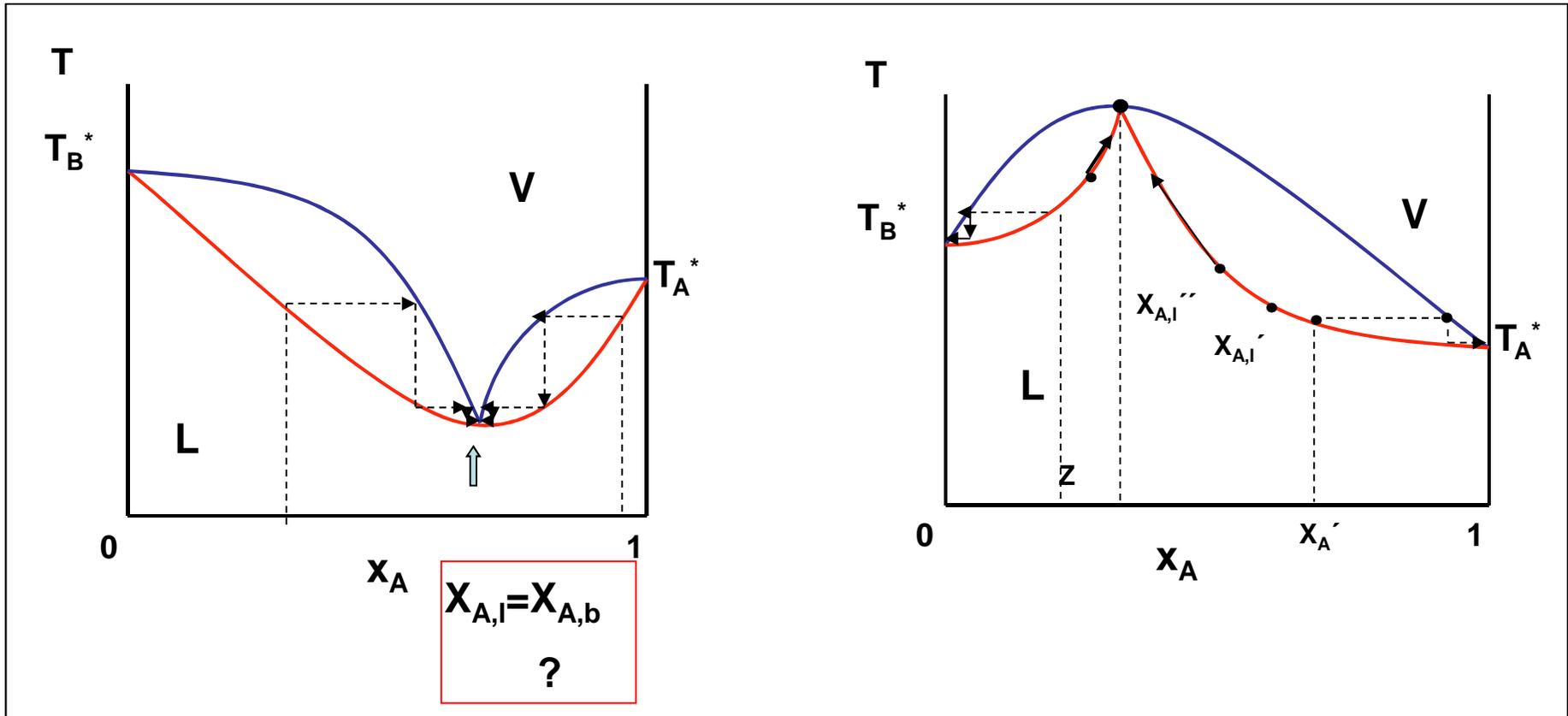
Mínimos  $\rightarrow$  mezcla menos estable que la disolución ideal. Interacciones A-B desfavorables. Ejem.: mezclas etanol/agua y dioxano/agua



Azeótropo en 78 °C para un 4 % en peso de agua.



Azeótropo (griego “ebullición sin cambios”)



En una destilación, en el azeótropo imposible separar 2 líquidos.

## 2. EQUILIBRIO DE FASES EN SISTEMAS MULTICOMPONENTES.

---

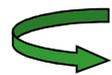
### EQUILIBRIO SÓLIDO-LÍQUIDO

- **Sistemas eutéctico simple**
- **Otros sistemas**

Equilibrio de fases sólido-líquido en sistemas de dos componentes

Llamaremos disolvente al componente más abundante (B) y soluto al menos abundante (A).

Efecto pequeño de presión sobre sólidos y líquidos



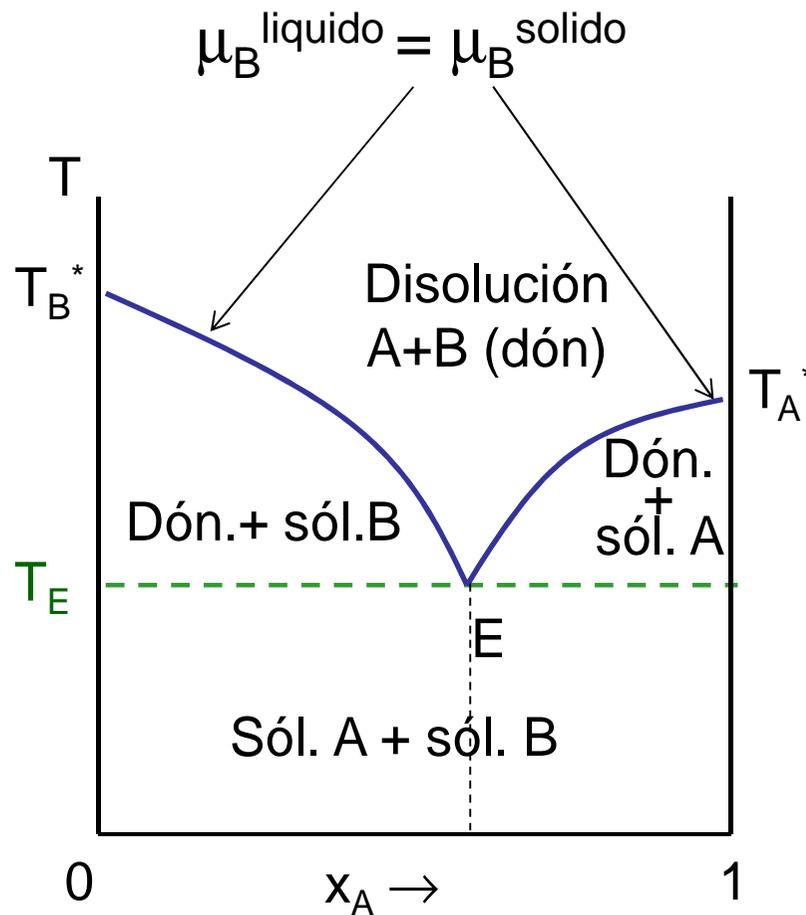
$P \text{ cte} = 1 \text{ atm}$



Diagramas  $T-x_A$

**Caso 1.** Miscibilidad en fase L e inmiscibilidad en fase S

Al  $\downarrow T^a$  líquido (A+B), A y B congelan por separado, abandonando la disolución.



$T_A^*$  y  $T_B^*$   $\equiv$  T congelación de A y B

- **Curva  $T_B^*E$**   $\equiv$  curva de congelación de B. Su pto de congelación  $\downarrow$  debido a la presencia de A.
- **Curva  $T_A^*E$**   $\equiv$  curva de congelación de A. Su pto de congelación  $\downarrow$  debido a la presencia de B.

Pto. E  $\equiv$  pto. eutéctico  
(Griego "eutektos" : funde fácilmente).



- Mezcla con menor punto de fusión
- $T_{\text{solidificación}}$  única

Sistemas eutécticos simples

Determinación expresiones para las curvas  $T_B^*DHE$  y  $T_A^*E$



$$\mu_{A,soluc}(T, p, x_A) = \mu_{A,sólido}(T, p)$$

$$\mu_{A,soluc}(T, p, x_A) = \mu_A^\theta + RT \ln(x_A)$$

*Disolución ideal*

$$\mu_A^\theta = \mu_{A,liq}^*$$

$$\mu_{A,sólido}(T, p) = \mu_{A,liq}^* + RT \ln(x_A)$$

$$\ln(x_A) = \frac{\mu_{A,sólido}(T, p) - \mu_{A,liq}^*(T, p)}{RT} = -\frac{\Delta_{fus} G_A(T, p)}{RT}$$

**Derivando respecto a la temperatura**

$$\left( \frac{\partial \ln(x_A)}{\partial T} \right)_p = -\frac{1}{R} \left( \frac{\partial \Delta_{fus} G_A(T, p) / T}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta_{fus} H_A}{RT^2}$$

Gibbs-Helmholtz

$$\left( \frac{\partial \Delta G / T}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

**integrando**

$$\int_1^{x_A} d \ln(x_A) = \int_{T_{f,A}^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus} H_A}{RT^2} dT$$

$$\ln(x_A) = \int_{T_{f,A}^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus} H_A}{RT^2} dT \quad \ln(x_B) = \int_{T_{f,B}^*}^{T_f} \frac{\Delta_{fus} H_B}{RT^2} dT$$

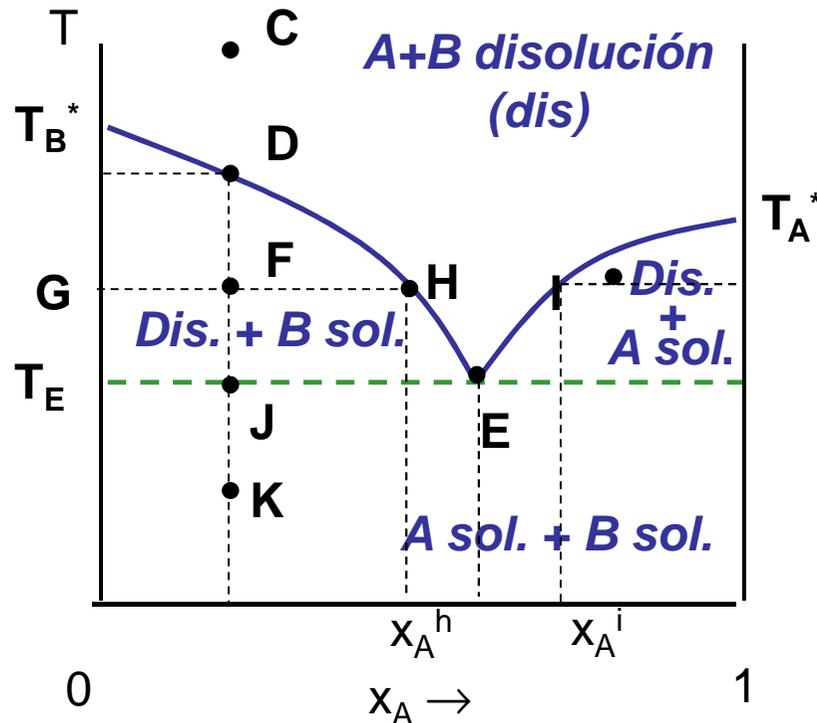
Considerando que  $\Delta H_{fus}$ , es constante con la temperatura

$$\ln(x_A) = -\frac{\Delta_{fus} H_A}{R} \left( \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f,A}^*} \right)$$

$$\ln a_A = \frac{\Delta H_A^f}{R} \left( \frac{1}{T_A^f} - \frac{1}{T} \right)$$

Esta ecuación expresa como varía el límite de solubilidad de un soluto o el punto de fusión de la disolución en función de la composición.

## Diagrama fase eutéctico simple



Ejemplos de sistema eutécticos simples:  
naftaleno-benceno, KCl-AgCl, Si-Al, etc.

**[C].** 1 sólo fase A y B en la disolución

**[D].** El sistema penetra en la región de 2 fases (dis. + sól. B). Sólido B puro empieza separarse de la disolución.

**[F].** Sólido B + disolución (A+B) de  $x_A^h$ . Se forma más sólido (cantidades relativas sól-líq en equil., regla palanca). Líquido más rico en A que antes  $x_A^h$ , más B depositado.

**[J].** B sólido + A sólido + dis. (A+B)  $x_A^e$

Menos líquido que en F y su composición dada por punto E. Este líquido congela dando sistema de 2 fases formado por A y B puros.

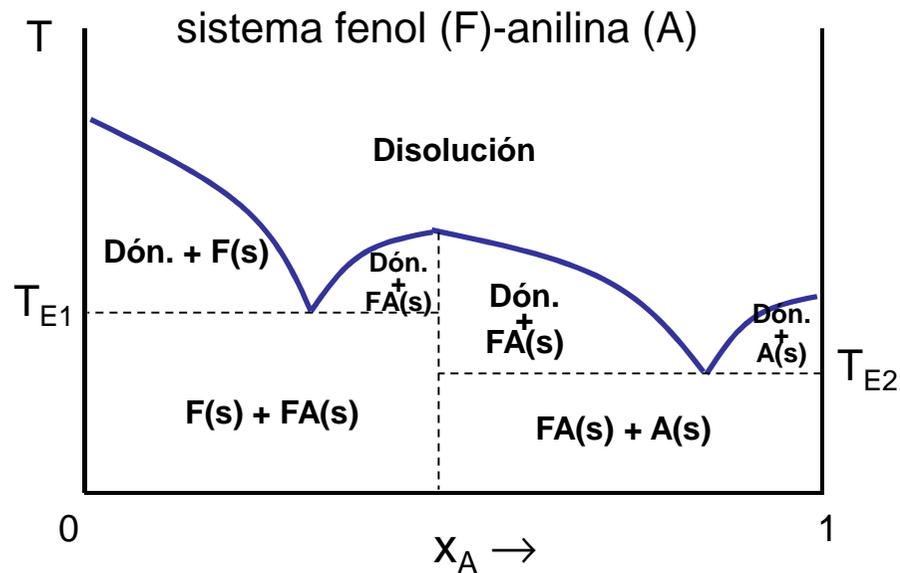
**[K].** A sólido + B sólido

## Además del eutéctico simple:

En algunos casos



A y B forman un comp. sólido que puede existir en equil. con el líq.



Ejem.: sistema fenol (F)-anilina (A)

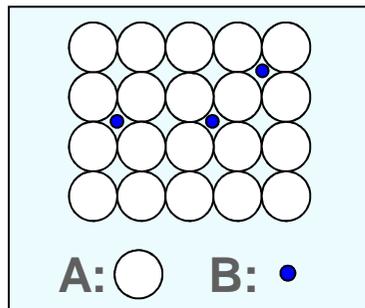
Dos ptos. eutécticos

- $T_{E1} \rightarrow F/FA$
- $T_{E2} \rightarrow FA/A$

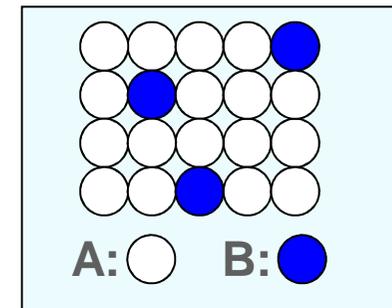
## Disoluciones sólidas

Las moléculas / átomos / iones se **mezclan a nivel microscópico en estado sólido**, no hay cristales individuales de uno u otro componente. Se pueden preparar las disoluciones sólidas condensando un vapor de B y C, ó por enfriamiento de una disolución líquida de B y C.

- Un componente en los intersticios de la estructura cristalina del otro.  
Ejem. : acero  $\equiv$  dón. en la que átomos de C en estructura cristalina del Fe.
- Moléculas, átomos, iones de un comp. Sustituyen a los de otro en posiciones aleatorias en la estructura cristalina. Ejem.:  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ , Cu-Ni,....



**Disolución intersticial**



**Disolución por sustitución**

**Caso 2. Miscibilidad en fase L y fase S**Ejem.: Cu-Ni, Sb-Bi,  $\text{KNO}_3\text{-NaNO}_3$ ,.....