

1. Regla de fases

Consideremos un sistema compuesto por r sustancias y m fases. En cada fase α tenemos N_i^α moles de la sustancia i -ésima. Nuestra hipótesis es que la función de Gibbs total del sistema tiene la forma

$$G = G_1(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) + G_2(P, T, N_1^2, N_2^2, \dots, N_r^2) + \dots + G_m(P, T, N_1^m, N_2^m, \dots, N_r^m).$$

Aquí G_i es la función de Gibbs de la fase i -ésima. En otras palabras, cada fase tiene su función de Gibbs y la función de Gibbs total es la suma. Por ejemplo, en una curva líquido vapor asumimos que la función de Gibbs es la suma $G = G_L + G_V$ y que no hay una interacción extra entre el líquido vapor que agregue una componente G_{LV} . Es decir, son dos fases coexistentes pero separadas. Ahora bien, en el equilibrio tenemos que G es un mínimo y además tenemos que

$$N_1^1 + \dots + N_1^m = N_1, \quad N_2^1 + \dots + N_2^m = N_2, \quad \text{etc},$$

es decir que el número de moles total de cada sustancia N_i se mantiene constante. A esto se le llama sistema no reactivo. En un sistema reactivo variaría la cantidad de moles. Si tenemos oxígeno e hidrógeno podrían desaparecer para convertirse en agua. En este problema se asume en cambio que no hay reacciones químicas de la forma $\sum_i \nu_i A_i = 0$.

Ahora bien, la última relación implica que

$$N_1^m = N_1 - \sum_{i=1}^{m-1} N_1^i, \quad N_2^m = N_2 - \sum_{i=1}^{m-1} N_2^i, \quad \text{etc}, \quad (1.1)$$

es decir que el último valor no es independiente del resto. Dicho de otra forma

$$\frac{\partial N_j^m}{\partial N_j^i} = -1. \quad (1.2)$$

Como G es un mínimo tenemos que

$$\begin{aligned} \frac{\partial G}{\partial N_1^1} = 0, \quad \frac{\partial G}{\partial N_2^1} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial G}{\partial N_m^1} = 0, \\ \cdot \\ \cdot \\ \frac{\partial G}{\partial N_1^r} = 0, \quad \frac{\partial G}{\partial N_2^r} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial G}{\partial N_m^r} = 0, \end{aligned}$$

Con esto podemos probar la regla de fases. Tomemos la primera ecuación, que se corresponde con la sustancia 1. Recordando que N_m no es independiente del resto tenemos que

$$\frac{\partial G}{\partial N_1^1} = \frac{\partial G_1}{\partial N_1^1} + \frac{\partial G_m}{\partial N_1^m} \frac{\partial N_1^m}{\partial N_1^1} = 0.$$

Teniendo en cuenta (1.2) la última ecuación puede reescribirse como

$$\frac{\partial G_1(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1)}{\partial N_1^1} - \frac{\partial G_m(P, T, N_1^m, N_2^m, \dots, N_r^m)}{\partial N_1^m} = 0.$$

Definiendo el potencial químico

$$\mu_{\alpha}^i = \frac{\partial G_{\alpha}(P, T, N_1^{\alpha}, N_2^{\alpha}, \dots, N_r^{\alpha})}{\partial N_i^{\alpha}}$$

la última ecuación puede escribirse como

$$\mu_1^1(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \mu_m^1(P, T, N_1^m, N_2^m, \dots, N_r^m). \quad (1.3)$$

Aquí el subíndice indica la fase y el supraíndice la substancia.

Repitamos la misma cuenta para la segunda ecuación correspondiente a la substancia 1

$$\frac{\partial G_2(P, T, N_1^2, N_2^2, \dots, N_r^2)}{\partial N_1^2} - \frac{\partial G_m(P, T, N_1^m, N_2^m, \dots, N_r^m)}{\partial N_1^m} = 0.$$

Es decir que

$$\mu_2^1(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \mu_m^1(P, T, N_1^m, N_2^m, \dots, N_r^m). \quad (1.4)$$

Si combinamos (1.3) con (1.4) tenemos que

$$\mu_1^1(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \mu_2^1(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \mu_m^1(P, T, N_1^m, N_2^m, \dots, N_r^m). \quad (1.5)$$

Si seguimos la misma cuenta para la substancia 1 al final obtenemos que

$$\mu_1^1(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \mu_2^1(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \dots = \mu_m^1(P, T, N_1^m, N_2^m, \dots, N_r^m). \quad (1.6)$$

Repitiendo exactamente la misma cuenta para las substancias 2, 3, ..., r obtenemos

$$\mu_1^2(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \mu_2^2(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \dots = \mu_m^2(P, T, N_1^m, N_2^m, \dots, N_r^m). \quad (1.7)$$

.

.

$$\mu_1^r(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \mu_2^r(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \dots = \mu_m^r(P, T, N_1^m, N_2^m, \dots, N_r^m). \quad (1.8)$$

El número de ecuaciones entre (1.5)-(1.8) es $r(m - 1)$. Pero hay que tener cuidado con el número de variables. En primer lugar, cada potencial químico es intensivo, es decir que solo puede depender de cocientes de N_i^j . Por ejemplo

$$\mu_1^1(P, T, N_1^1, N_2^1, \dots, N_r^1) = \mu_1^1(P, T, x_2^1, \dots, x_r^1), \quad etc.$$

siendo por ejemplo

$$x_2^1 = \frac{N_2^1}{N_1^1},$$

Es decir que el número de ecuaciones sería $(r - 1)m + 2$, el 2 viene dado por las variables P y T . Como el número de ecuaciones tiene que ser inferior o igual al de incógnitas para que haya solución, tenemos que

$$(r - 1)m + 2 < r(m - 1), \quad \Leftrightarrow, \quad m - 2 - r > 0.$$

Esta es la *regla de fases de Gibbs*.

Comentario: Quiz-as a alguno le confunda que no utilizamos la relación (1.1) en esta última deducción. A pesar que lo usamos como vínculo al derivar las ecuaciones, lo cierto es que el número de partículas total puede variarse sin variar las ecuaciones, dado que dependen de proporciones y no del número de partículas en si. Para entender esto usen la siguiente idea intuitiva: si tenemos agua y vapor en equilibrio, necesitamos que se satisfaga la ecuación de Claussius-Clayperon. Pero va a haber equilibrio sin importar si agregamos más vapor al sistema, mientras se satisfaga Claussius Clayperon. Es decir que el equilibrio no depende del número de moles totales en realidad. Por eso no utilizamos estos vínculos en el paso final. El número N_i , si bien se halla fijo para un problema dado, es un parámetro libre también.