

Clase 2: Transformaciones físicas de sustancias.

Diagramas de fase. Estabilidad de las fases. Impacto tecnológico: fluidos supercríticos. Ejemplos de diagramas de fase típicos. Equilibrio termodinámico. La clasificación de Ehrenfest.

Mezclas simples. Descripción termodinámica. El potencial químico de líquidos. Propiedades de las soluciones. Mezclas líquidas. Actividades del solvente y del soluto. Actividades de soluciones regulares. Actividades de iones en solución. Importancia biológica: ósmosis en fisiología y bioquímica. Importancia biológica: solubilidad de gases y respiración.

La regla de las fases. Sistemas de dos componentes. Diagramas de presión de vapor. Diagramas de temperatura vs. composición. Diagramas de fase líquido-líquido. Diagramas de fase líquido-sólido. Importancia en ciencia de materiales: cristales líquidos. Importancia en ciencia de materiales: ultrapureza e impureza controlada.

Transformaciones físicas

Son transformaciones sin cambios en la composición química. Ej: evaporación, fusión, cambios de fase como grafito-diamante

Ahora describiremos estos procesos termodinámicamente, usando como guía el principio de que a T y p constantes, el sistema minimiza G .

Si tratamos con sustancias puras, $G_m \equiv \mu$.

Transformaciones físicas

Fase: materia que es uniforme en composición química y estado físico

Transición de fase: conversión espontánea de una fase en otra, donde cambia el estado físico, no la composición química. Ocurre a una dada T y p .

Temperatura de transición: A una dada p , la temperatura de transición T_{tr} entre dos fases, α y β queda definida cuando:

$$\mu_{\alpha}(T_{rt}, p) = \mu_{\beta}(T_{rt}, p)$$

OJO: esta condición nada dice sobre la velocidad de la transición.

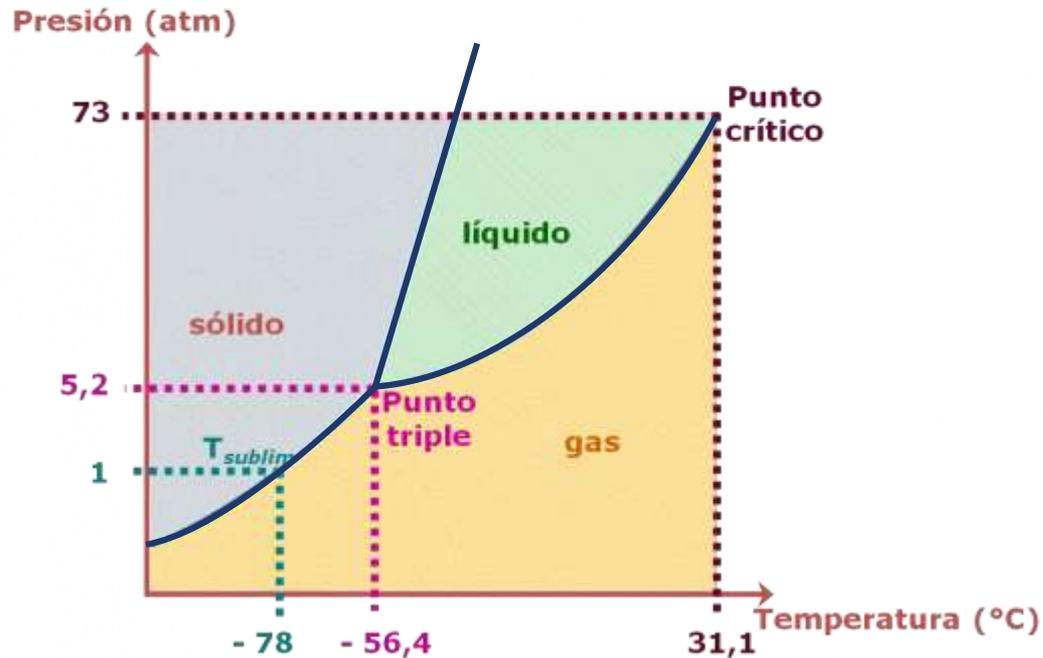
Diagramas de fase

Diagrama que muestra las regiones de T y p donde cada fase es termodinámicamente estable.

Los bordes de fase son regiones de T y p donde 2 fases co-existen.

Ejemplo:

Diagrama de fases del dióxido de carbono, CO_2

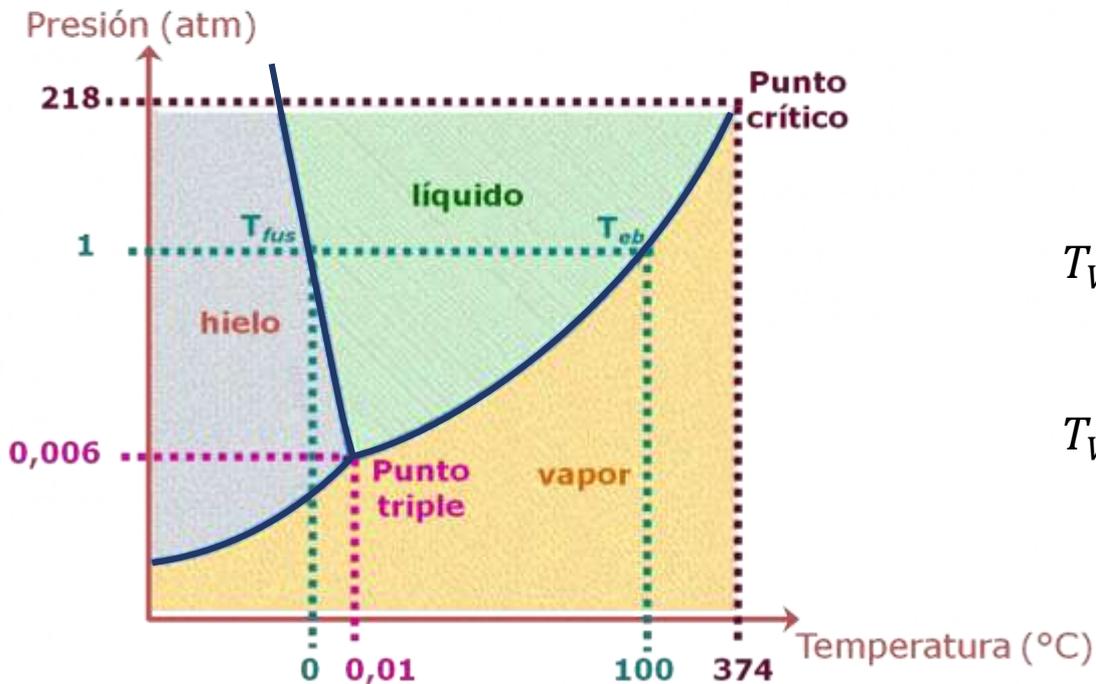


Punto de ebullición y punto crítico

Cuando un líquido se calienta en un recipiente abierto, se vaporiza cuando su p_V iguala a la presión externa p .

La temperatura a la cual $p_V = p$ se denomina punto de ebullición T_V

Diagrama de fases del agua



T_V normal a $p = 1$ atm

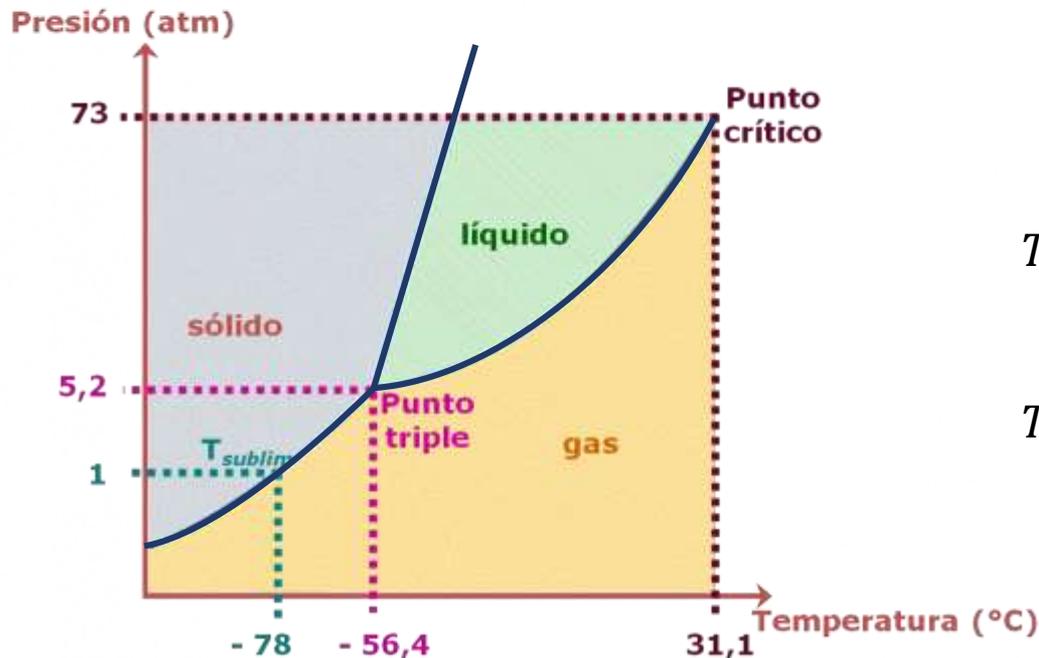
T_V estándar a $p = 1$ bar = 0,987 atm

Punto de ebullición y punto crítico

Cuando un líquido se calienta en un recipiente abierto, se vaporiza cuando su p_V iguala a la presión externa p .

La temperatura a la cual $p_V = p$ se denomina punto de ebullición T_V

Diagrama de fases del dióxido de carbono, CO_2



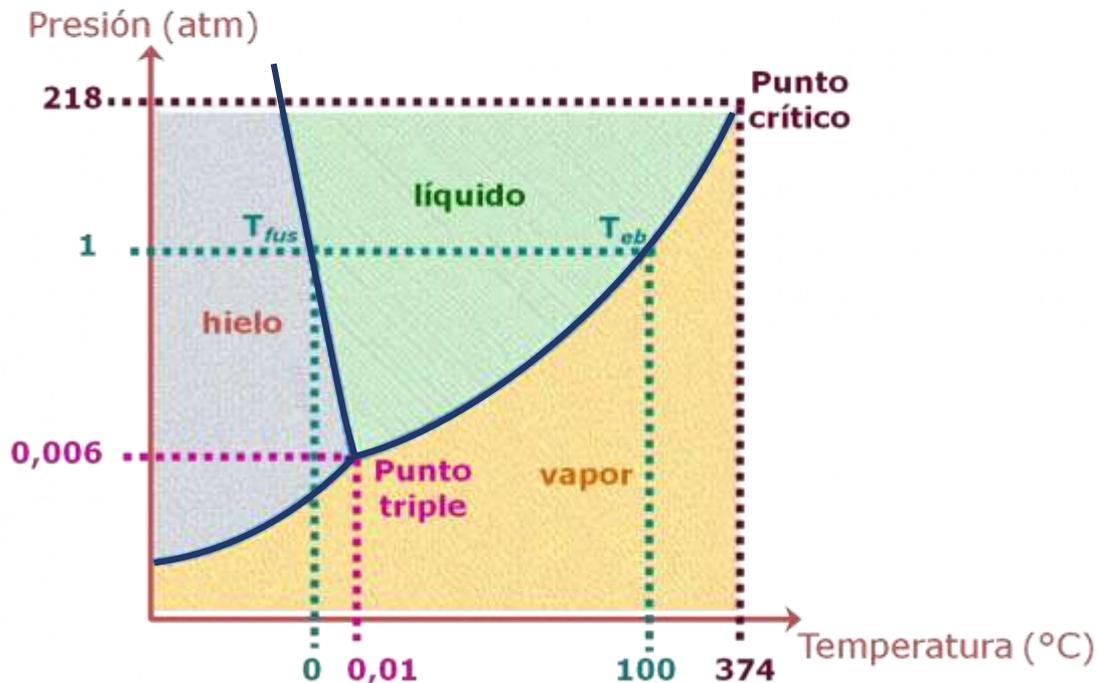
T_V normal a $p = 1 \text{ atm}$

T_V estándar a $p = 1 \text{ bar} = 0,987 \text{ atm}$

Punto de ebullición y punto crítico

La ebullición no ocurre cuando un líquido se calienta en un recipiente cerrado. La p_V aumenta, y en consecuencia la δ_V aumenta. Al mismo tiempo la δ_L disminuye por su expansión. A una cierta temperatura la $\delta_V = \delta_L$ y la superficie que separa las dos fases desaparece. Esta temperatura se llama temperatura crítica T_C .

Diagrama de fases del agua



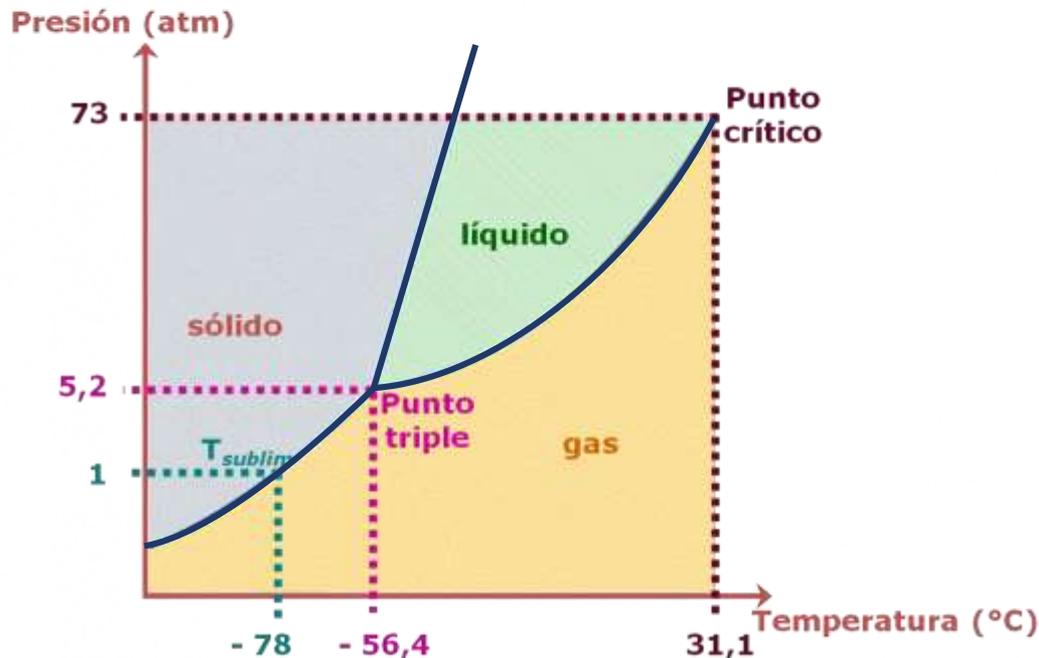
El valor de p_V a la T_C se denomina presión crítica p_C .

Más allá de T_C se tiene un fluido supercrítico.

Punto de fusión y puntos triple

A una dada p , la temperatura a la cual co-existen las fases líquida y gaseosa se denomina punto de fusión T_F

Diagrama de fases del dióxido de carbono, CO_2



T_F normal a $p = 1$ atm

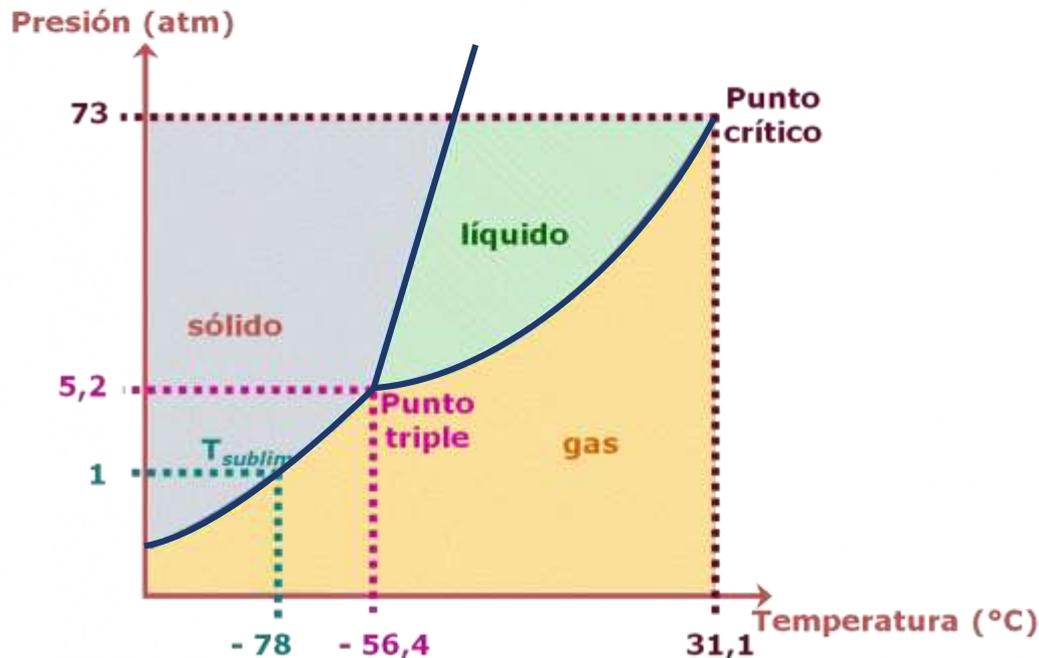
T_F estándar a $p = 1$ bar = 0,987 atm

Son prácticamente iguales para la mayoría de los propósitos.

Punto de fusión y puntos triple

Existe una combinación de p y T , llamado punto triple, para la cual las fases líquida, sólida y gaseosa co-existen. Se las denomina p_3 y T_3 , y son una característica de cada sustancia. Las tres fases de una sustancia pura no co-existen bajo ninguna otra condición.

Diagrama de fases del dióxido de carbono, CO_2



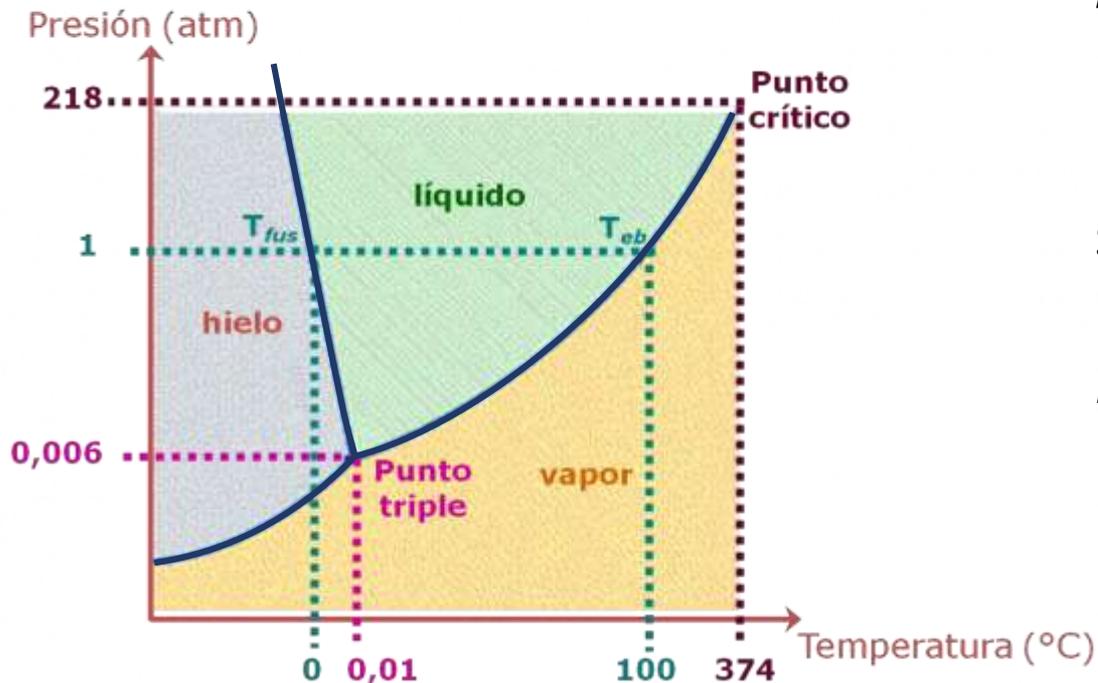
p_3 marca la mínima p a la que existe el líquido.

Si la pendiente del borde S-L es positiva, T_3 marca también la mínima T a la que existe el líquido (mayoría de los casos; el agua es una excepción).

Punto de fusión y puntos triple

Existe una combinación de p y T , llamado punto triple, para la cual las fases líquida, sólida y gaseosa co-existen. Se las denomina p_3 y T_3 , y son una característica de cada sustancia. Las tres fases de una sustancia pura no co-existen bajo ninguna otra condición.

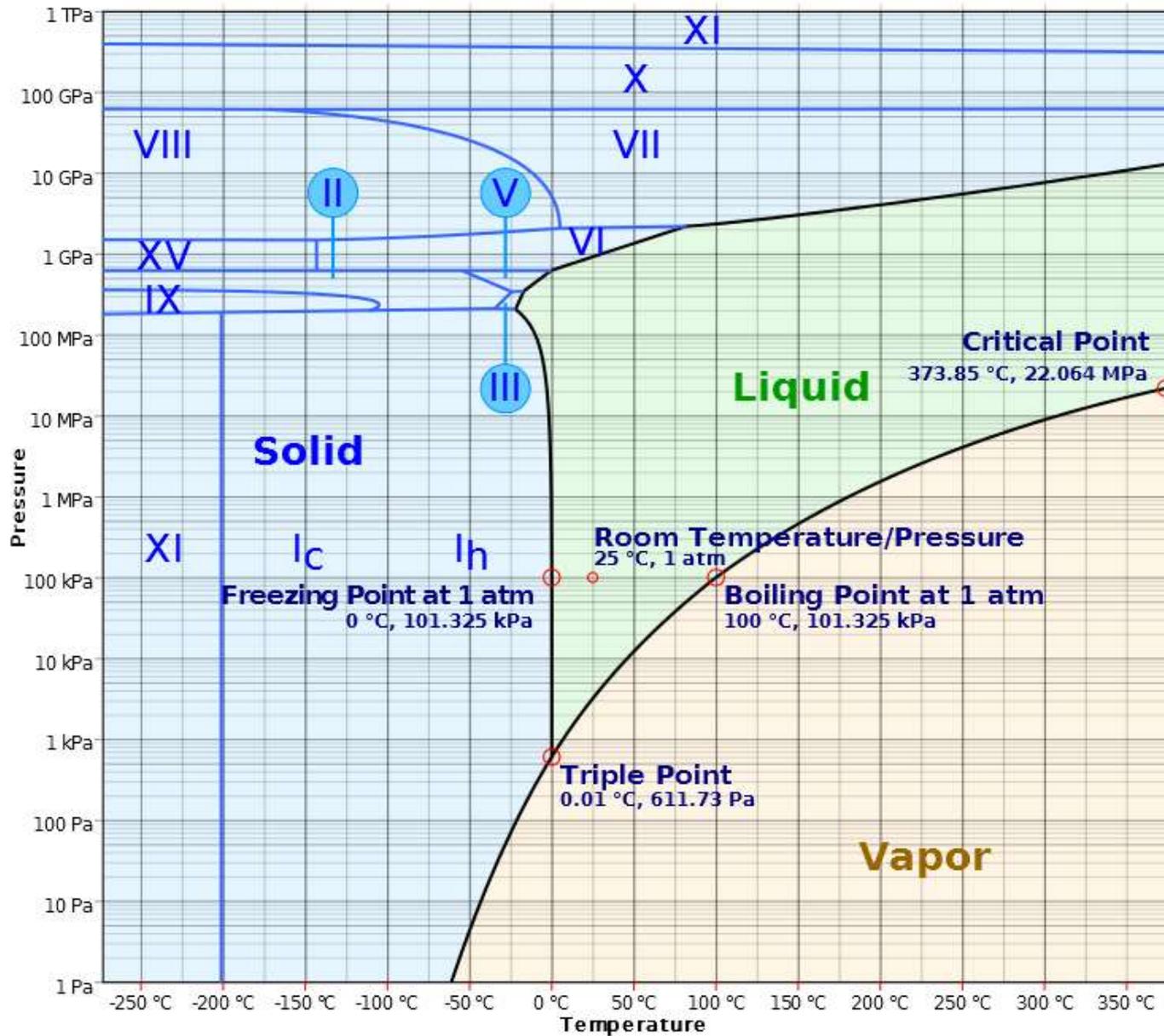
Diagrama de fases del agua



p_3 marca la mínima p a la que existe el líquido.

Si la pendiente del borde S-L es positiva, T_3 marca también la mínima T a la que existe el líquido (mayoría de los casos; el agua es una excepción).

Ej.: Diagrama de fases del agua



Ejercicio:

Discuta el diagrama de fases de Helio.

Note las diferencias entre He^3 y He^4 .

Qué es un superfluido?

Ejercicio:

Para qué se usa CO₂ supercrítico? Explique el por qué de su utilidad tecnológica.

Estabilidad y transiciones de fase

En equilibrio, el μ de una sustancia es constante en toda la muestra, independientemente de cuantas fases existan en la muestra.

Para ver la validez de esta definición termodinámica de equilibrio, basta con considerar lo opuesto. Si el potencial químico de una sustancia tomase el valor μ_1 en la posición 1, y otro valor μ_2 en la posición 2, sin importar en qué fase se encuentre la sustancia en dichas posiciones, entonces mover n moles de sustancia desde 1 hacia 2 conlleva un cambio de G

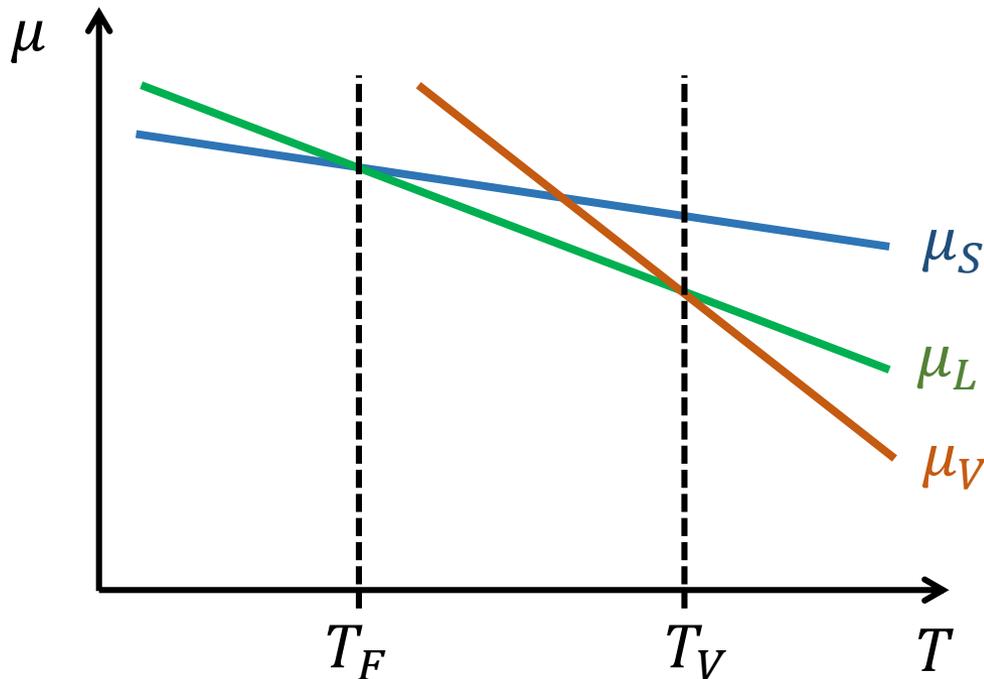
$$dG = (\mu_2 - \mu_1)dn$$

Únicamente si $\mu_2 = \mu_1$, el sistema está en equilibrio y la transferencia de masa entre posiciones y/o fases no es espontáneo.

Las dependencias de la estabilidad

A bajas T , si la p no es demasiado baja, la fase sólida es la más estable.

Pero la dependencia de μ con T es diferente para las diferentes fases, lo cual hace que a medida que aumenta la T , el μ de otra fase puede caer por debajo del μ_S . Cuando eso ocurre tiene lugar una transición de fase.



Vimos que:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -S_m$$

Típicamente

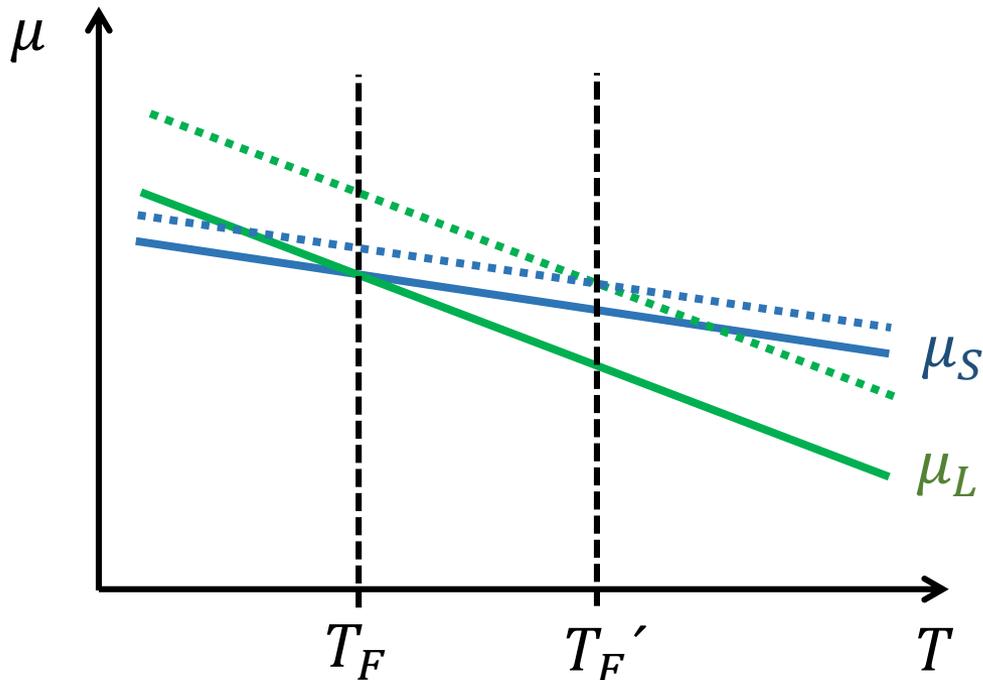
$$S_m(G) > S_m(L) > S_m(S)$$

Las dependencias de la estabilidad

La mayoría de las sustancias se funde a mayor T , a mayores p . Agua es una excepción.

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = V_m$$

Un gráfico de μ vs. p tendrá un pendiente positiva.



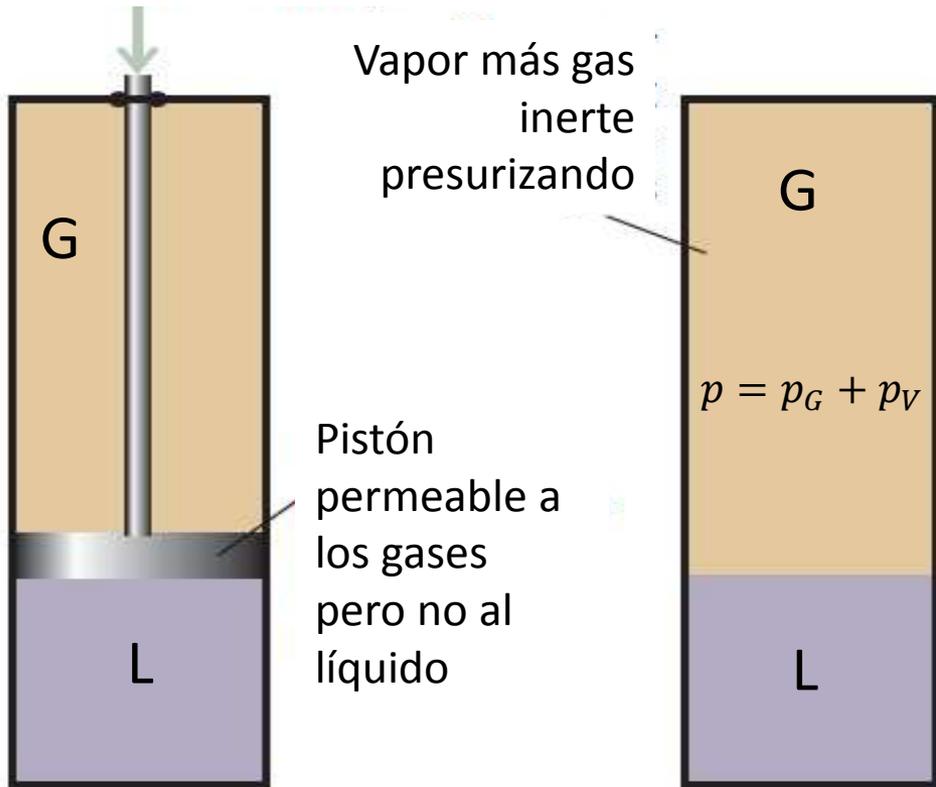
Casi siempre $V_m(L) > V_m(S)$.

En consecuencia, un aumento de p aumenta más μ_L que μ_S .

Efecto de p sobre p_V

Cuando aumenta la p , también aumenta la p_V

Dos maneras de hacer el experimento



En equilibrio:

$$d\mu(L) = d\mu(V)$$

$$V_m(L)dp = V_m(V)dp_V$$

$$V_m(L)dp = \frac{RT}{p_V} dp_V$$

Llamemos $p^* = p_V = p$ a la presión en el estado referencia (sin presión extra).

Cuando se aplica un Δp , $p = p_V + \Delta p$.

Si el cambio en p_V es pequeño, se puede aproximar $p = p^* + \Delta p$

$$\int_{p^*}^{p^* + \Delta p} V_m(L)dp = RT \int_{p^*}^{p_V} \frac{dp_V}{p_V}$$

Efecto de p sobre p_V

Cuando aumenta la p , también aumenta la p_V

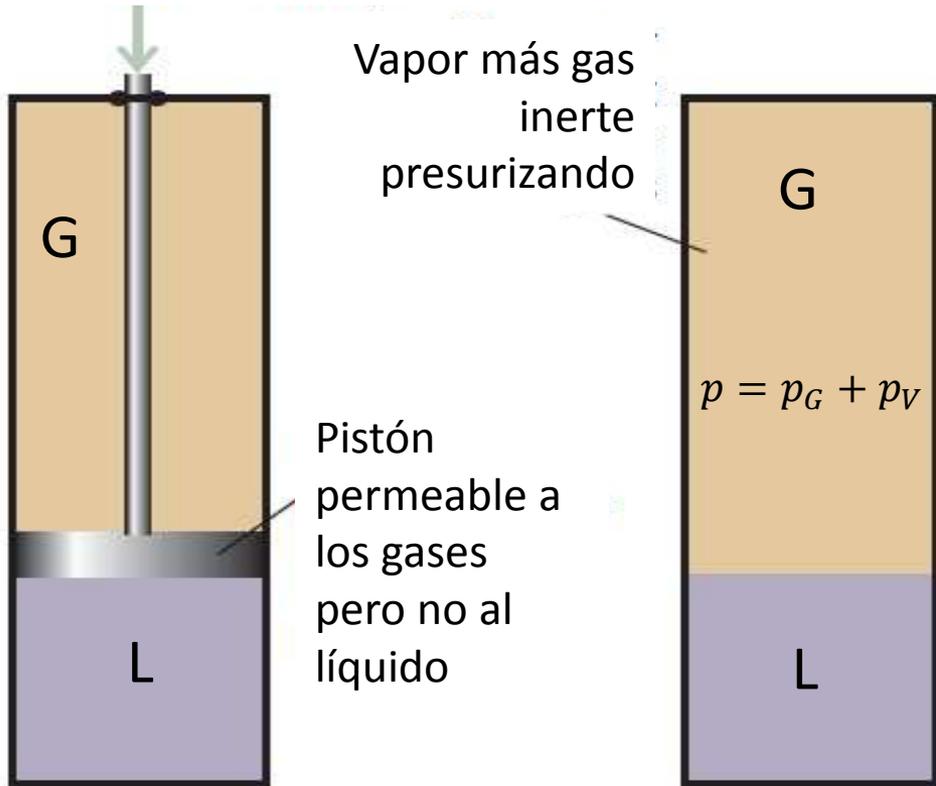
En equilibrio:

$$\int_{p^*}^{p^*+\Delta p} V_m(L) dp = RT \int_{p^*}^{p_V} \frac{dp_V}{p_V}$$

$$V_m(L)\Delta p = RT \ln\left(\frac{p_V}{p^*}\right)$$

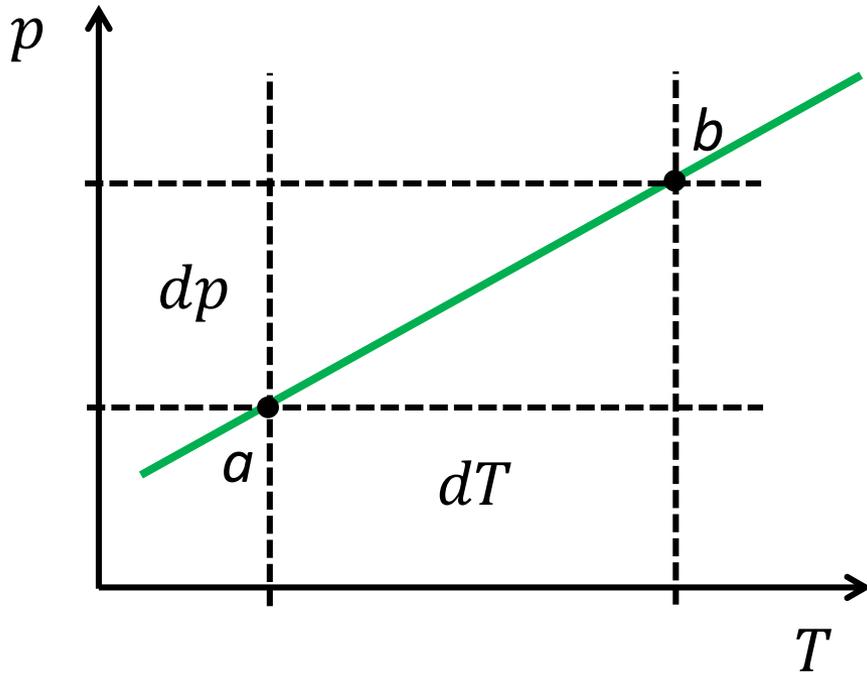
$$p = p^* e^{\frac{V_m\Delta p}{RT}}$$

Dos maneras de hacer el experimento



Bordes de fase

$$\mu_{\alpha}(p, T) = \mu_{\beta}(p, T)$$



$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

$$-S_{\alpha, m} dT + V_{\alpha, m} dp = -S_{\beta, m} dT + V_{\beta, m} dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_{tr}}{\Delta V_{tr}}$$

Ecuación de Clapeyron

La ecuación de Clapeyron es exacta y válida para el borde de cualquier equilibrio de fases de una sustancia pura.

El borde S-L

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_F}{\Delta V_F} = \frac{\Delta H_F}{T_F \Delta V_F}$$

$$\Delta H_F > 0 \text{ (Salvo para H}^3\text{)}$$

$$\Delta V_F > 0 \text{ - usualmente } \Delta H_F \approx 0$$

$\frac{dp}{dT}$ es en general positivo y grande

Asumiendo que ΔH_F y ΔV_F cambian poco:

$$\int_{p^*}^{p^* + \Delta p} dp = \frac{\Delta H_F}{\Delta V_F} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T}$$

$$p = p^* + \frac{\Delta H_F}{\Delta V_F} \ln\left(\frac{T}{T^*}\right)$$

Cuando T es cercana a T^* , el \ln puede aproximarse como $\ln\left(\frac{T}{T^*}\right) = \ln\left(1 + \frac{T - T^*}{T^*}\right) \approx \frac{T - T^*}{T^*}$

$$p \approx p^* + \frac{\Delta H_F}{\Delta V_F} \left(\frac{T - T^*}{T^*}\right)$$

El borde L-V

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_V}{\Delta V_V} = \frac{\Delta H_V}{T_V \Delta V_V}$$

$$\Delta H_V > 0$$

$$\Delta V_F \gg 0$$



$$\frac{dp}{dT}$$

es general positivo pero menos pronunciada que para S-L

$$\frac{dT}{dp}$$

es grande. T_V es más sensible que T_F a cambios de p

Ejercicio

Estimar el efecto de la presión sobre la temperatura de vaporización.

Ejercicio

Estimar el efecto de la presión sobre la temperature de vaporización.

Recordando la regla de Trouton $\Delta S_V \approx 85 \frac{\text{J}}{\text{Kmol}}$

$$\Delta V_V = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g) \approx 25 \text{ L/mol} \quad \text{a 1 atm}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_V}{\Delta V_V} = \frac{85 \text{ J/Kmol}}{25 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}} = 3,4 \times 10^3 \text{ Pa/K}$$

$$\frac{dp}{dT} = 0,034 \text{ atm/K}$$

$$\frac{dT}{dp} = 30 \text{ K/atm}$$

Los bordes L-V y S-V

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T \Delta V_V}$$

$$\text{Usando } \Delta V_V \approx V_m(g) = RT/p$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_V}{T \cdot RT/p} \Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_V}{RT^2} \quad \text{Ecuación de Clausius - Clapeyron}$$

Permite entender la posición y forma de los bordes L-V y S-V. Permite predecir la variación de la p_V con la T , y la variación de la T_V con la presión.

Si se asume que ΔH_V no varía con la T , la ecuación puede integrarse

$$\int_{\ln p}^{\ln p^*} d \ln p = \frac{\Delta H_V}{R} \int_{T^*}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \left(\frac{p}{p^*} \right) = -\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad p = p^* \times e^{-\frac{\Delta H_V}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)}$$

La clasificación de Ehrenfest

Existen muchos tipos de transiciones de fase. Las más comunes como son la fusión, vaporización y sublimación, y otras no tan usuales como p.e. las transiciones S-S, conductor-superconductor o fluido-superfluido.

Muchas transiciones de fase conllevan cambios de H y V . Estos cambios implican condiciones en la pendiente de μ a cada lado de la transición.

Paul Ehrenfest realizó una clasificación de las distintas transiciones de fase en base a esto.

La clasificación de Ehrenfest

Muchas transiciones de fase conllevan cambios de H y V . Estos cambios implican condiciones en la pendiente de μ a cada lado de la transición.

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial p}\right)_T = V_{m,\beta} - V_{m,\alpha} = \Delta V_{tr}$$

$$\left(\frac{\partial\mu_\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial\mu_\alpha}{\partial T}\right)_p = -S_{m,\beta} + S_{m,\alpha} = \Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T}$$

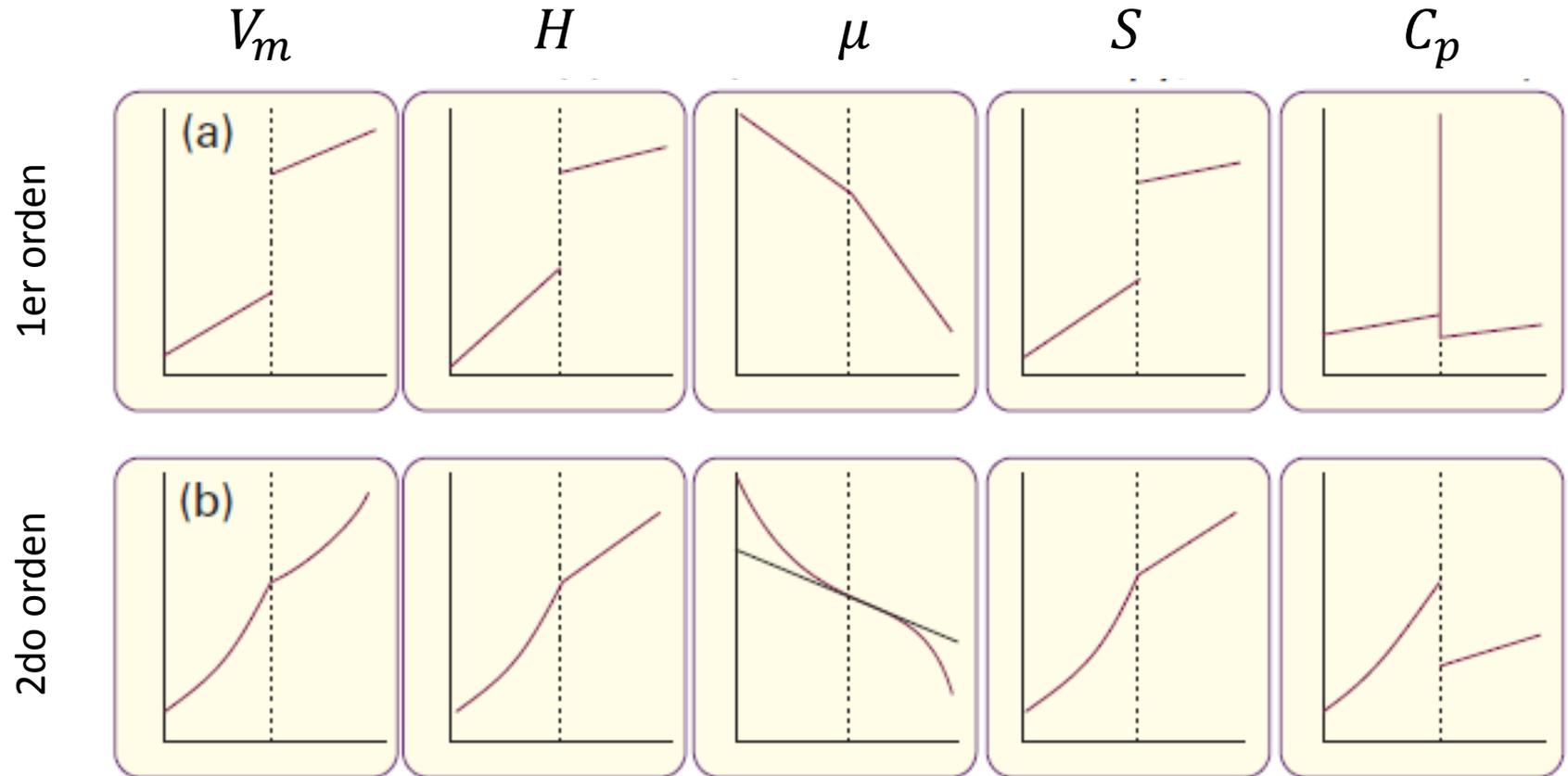
Una transición para la cual la primera derivada de μ con respect a alguna variable termodinámica (T o p) es discontinua se llama de 1er orden; e.d. si $\Delta H_{tr} \neq 0$

En una transformación de fase de 1er orde, H hace un salto finito para un cambio

infinitesimal de T , entonces a la T_{tr} $C_p = \frac{\partial H}{\partial T} = \infty$

La clasificación de Ehrenfest

Una transformación de fase de 2do orden es una en la que las primeras derivadas de μ son continuas, pero alguna derivada segunda de μ no lo es. Esto implica que $\Delta V_{tr} = 0$, $\Delta S_{tr} = 0$ y $\Delta H_{tr} = 0$. Entonces C_p presenta un salto finito en la transformación.



Mezclas

Vimos para el caso de gases como la presión parcial puede usarse para describir las propiedades de una mezcla de gases. Para tener una descripción termodinámica de mezclas en general, es necesario introducir otras propiedades parciales.

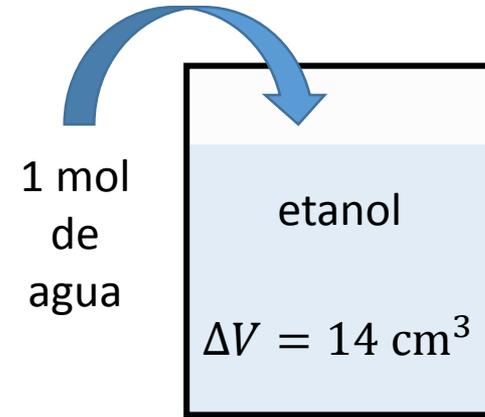
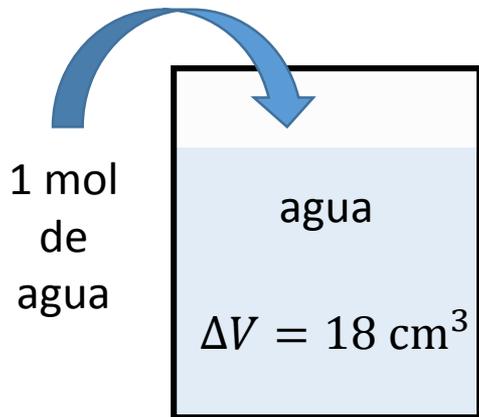
Volumen molar parcial: contribución de uno de los componentes de la mezcla al volumen total.

El $V_{p,m}$ varía con la composición de la mezcla porque el entorno molecular de cada molécula agregada cambia, y eso afecta el empaquetamiento molecular.

Volumen molar parcial

Volumen molar parcial: Se define el $V_{p,m}(A)$ en una mezcla como el cambio de V por mol de A agregado a un gran volumen de esa mezcla.

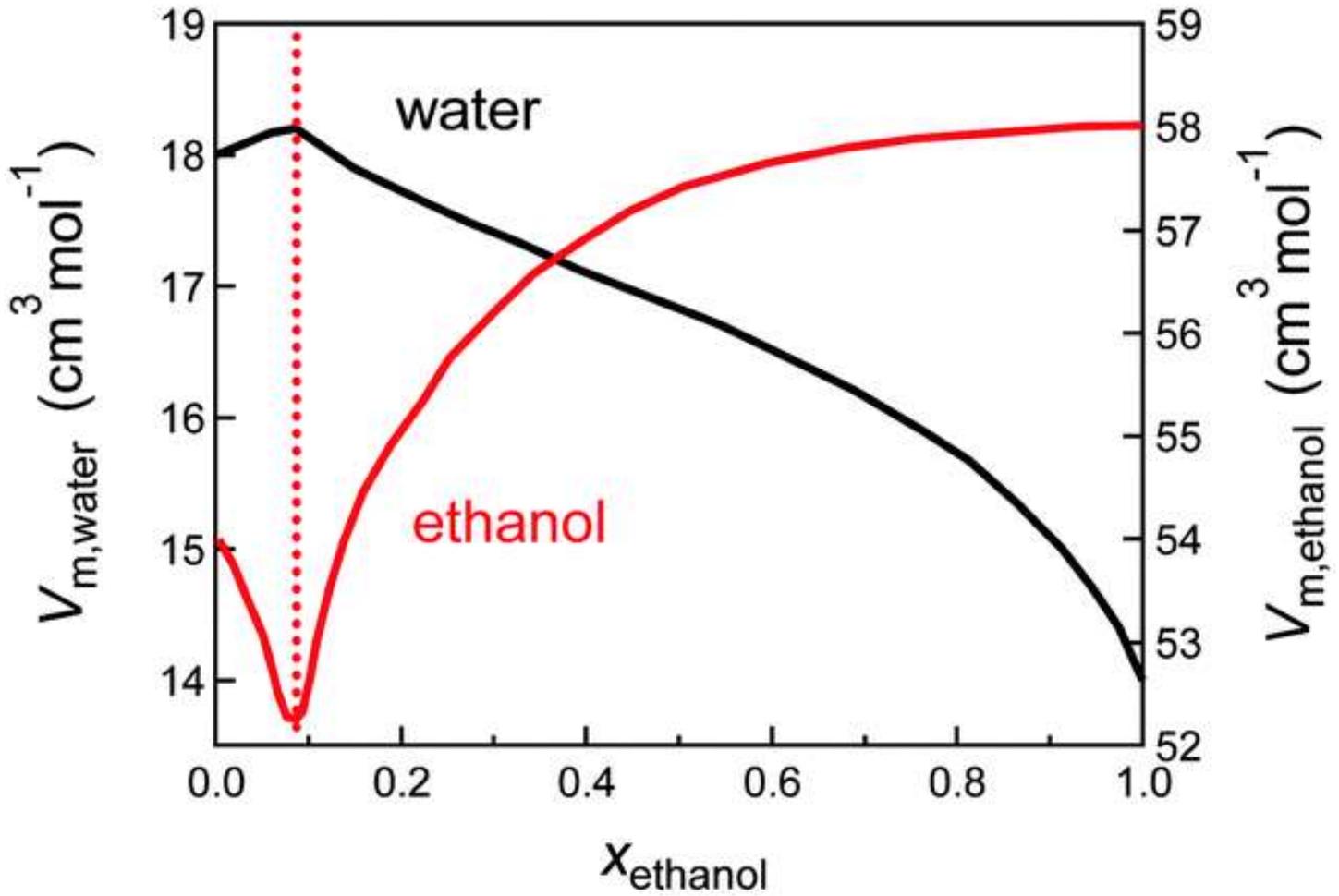
Ilustración:



$$V_{p,m}(H_2O) \text{ en agua} = V_m(H_2O) = 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$V_{p,m}(H_2O) \text{ en etanol} = 14 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

Volumen molar parcial



Volumen molar parcial

$$V_{p,m}(i) = V_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j} \quad \text{Siendo } n_j \text{ los moles de todos los otros componentes}$$

Para una mezcla binaria $dV = V_{p,m}(A)dn_A + V_{p,m}(B)dn_B$

Si consideramos que se agregan dn_A y dn_B manteniendo la composición constante, el volumen puede obtenerse mediante una integración simple:

$$V = \int_0^{n_A} V_{p,m}(A)dn_A + \int_0^{n_B} V_{p,m}(B)dn_B$$

$$V = V_A n_A + V_B n_B$$

OJO: $V > 0$, pero $V_{p,m}$ puede ser negativo

Energía de Gibbs parcial

El concepto de propiedad/cantidad parcial puede extenderse a cualquier función de estado

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_j}$$

Siendo n_j los moles de todos los otros componentes

Para una mezcla binaria $G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$

El potencial químico de una sustancia en una mezcla es la contribución de esa sustancia a la G de la mezcla.

Energía de Gibbs parcial

Para una sustancia pura vimos que $dG = Vdp - SdT$.

Como μ depende de la composición, y de p y T . Entonces, la energía de Gibbs total de un Sistema de components A, B, \dots está dada por:

$$dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Ecuación fundamental de la termodinámica química

Si p y T no varían, entonces $dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots = dW_{e,max}$

Significancia más amplia del potencial químico

$$G = U + pV - TS \quad \Rightarrow \quad U = G - pV + TS$$

$$dU = -pdV - Vdp + SdT + TdS + (Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots)$$

$$dU = -pdV + TdS + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$$

Si V y S son constants, $dU = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$

El potencial químico también indica como cambia U , a condicione diferentes que G .

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V,S,n_j} \quad \text{Análogamente:} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{V,T,n_j} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p,S,n_j}$$

Ecuación de Gibbs - Duhem

Para una mezcla binaria $G = \mu_A n_A + \mu_B n_B$

Y sabemos que μ depende de la composición. Cuando la composición varía un infinitesimal:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + d\mu_A n_A + d\mu_B n_B$$

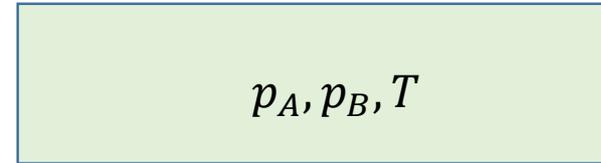
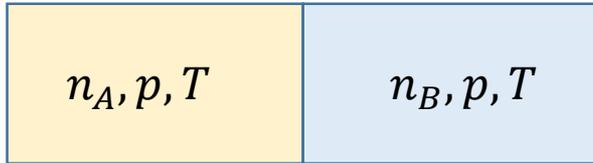
Para N_c componentes: $dG = \sum_{i=0}^{N_c} \mu_i dn_i + \sum_{i=0}^{N_c} n_i d\mu_i$

Pero vimos que $dG = Vdp - SdT + \mu_A dn_A + \mu_B dn_B + \dots$

A p y T constantes: $\sum_{i=0}^{N_c} n_i d\mu_i = 0$

Para una mezcla binaria: $d\mu_B = -\frac{n_A}{n_B} d\mu_A$

Mezclas de Gases Ideales



$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln p/p^\ominus \quad \text{Por simplicidad} \quad \mu = \mu^\ominus + RT \ln p$$

$$G_i = \mu_A n_A + \mu_B n_B = n_A(\mu_A^\ominus + RT \ln p) + n_B(\mu_B^\ominus + RT \ln p)$$

$$G_f = n_A(\mu_A^\ominus + RT \ln p_A) + n_B(\mu_B^\ominus + RT \ln p_B)$$

$$\Delta G_{mix} = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta S_{mix} = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta H_{mix} = 0 \quad \Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial p} \right)_T = 0$$

Mezclas líquidas

Soluciones ideales

Para una sustancia pura $\mu_A^* (L) = \mu_A^* (G) = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A^*$

En presencia de otra sustancia $\mu_A (L) = \mu_A^\ominus + RT \ln p_A$

Entonces: $\mu_A = \mu_A^* - RT \ln p_A^* + RT \ln p_A$

$$\mu_A = \mu_A^* - RT \ln \left(\frac{p_A}{p_A^*} \right)$$

Mezclas líquidas – soluciones ideales

Soluciones ideales

Ley de Raoult: $x_i p_i^* = p_i$

$$G_i = n_A \mu_A^* + n_B \mu_B^*$$

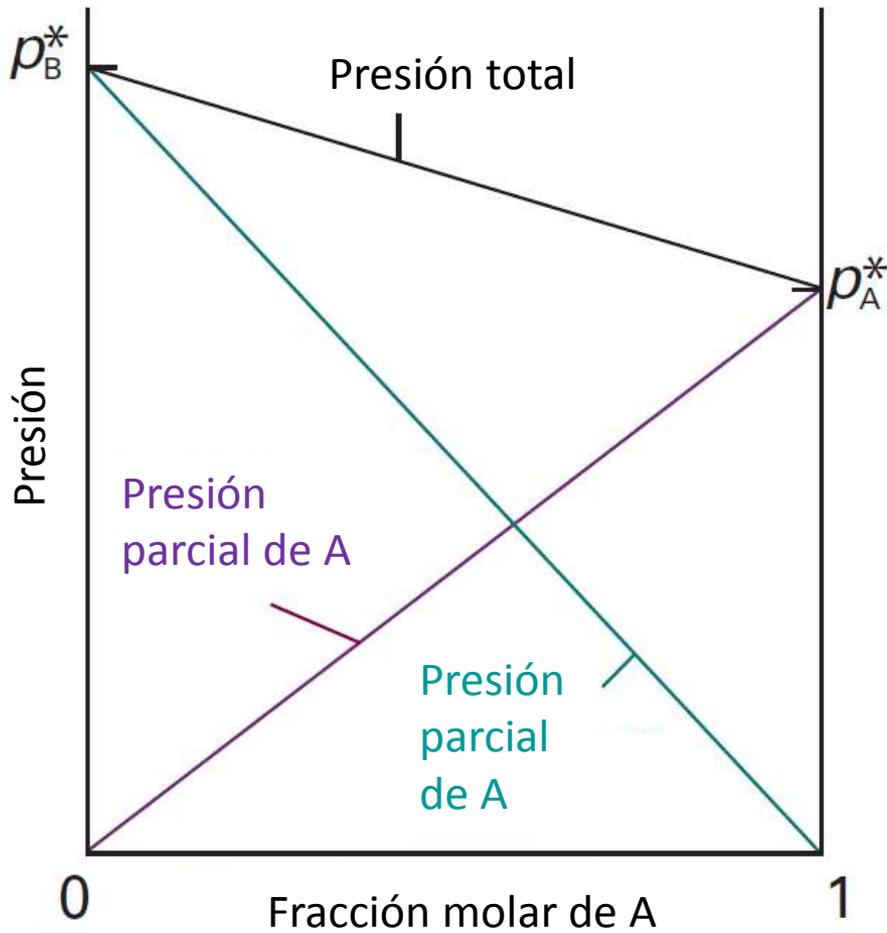
$$G_f = n_A (\mu_A^* + RT \ln x_A) + n_B (\mu_B^* + RT \ln x_B)$$

$$\Delta G_{mix} = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta S_{mix} = -nR (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

$$\Delta H_{mix} = 0 \quad \Delta V_{mix} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial p} \right)_T = 0$$

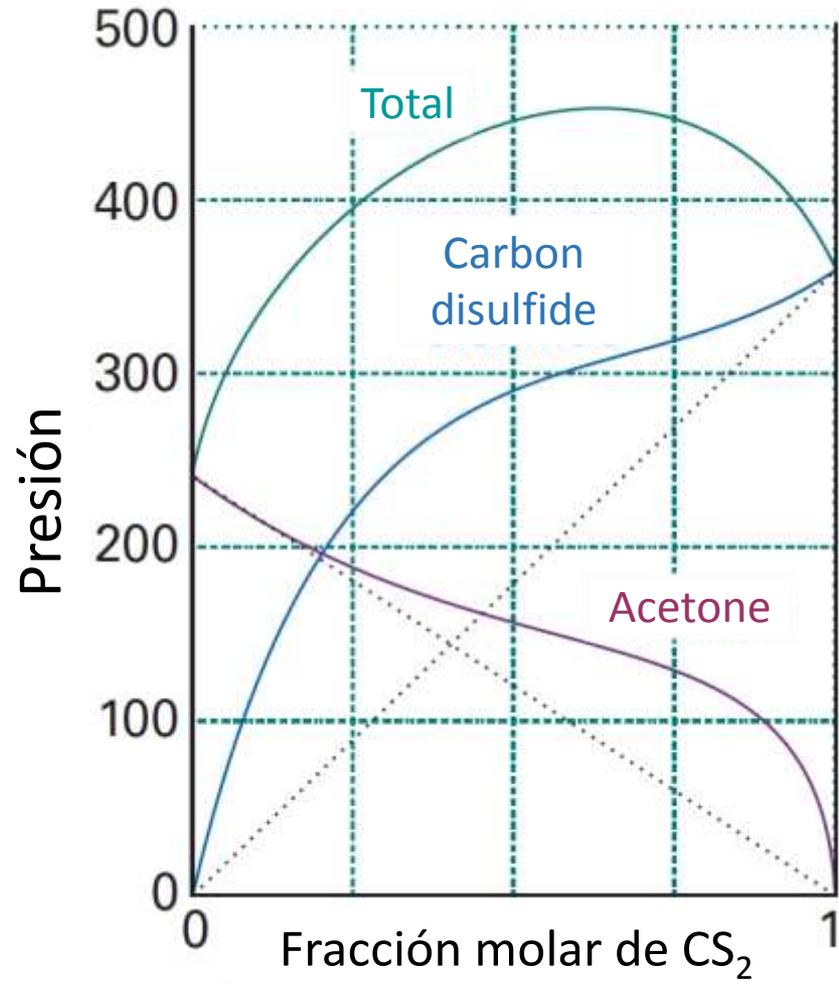
Mezclas líquidas – soluciones ideales



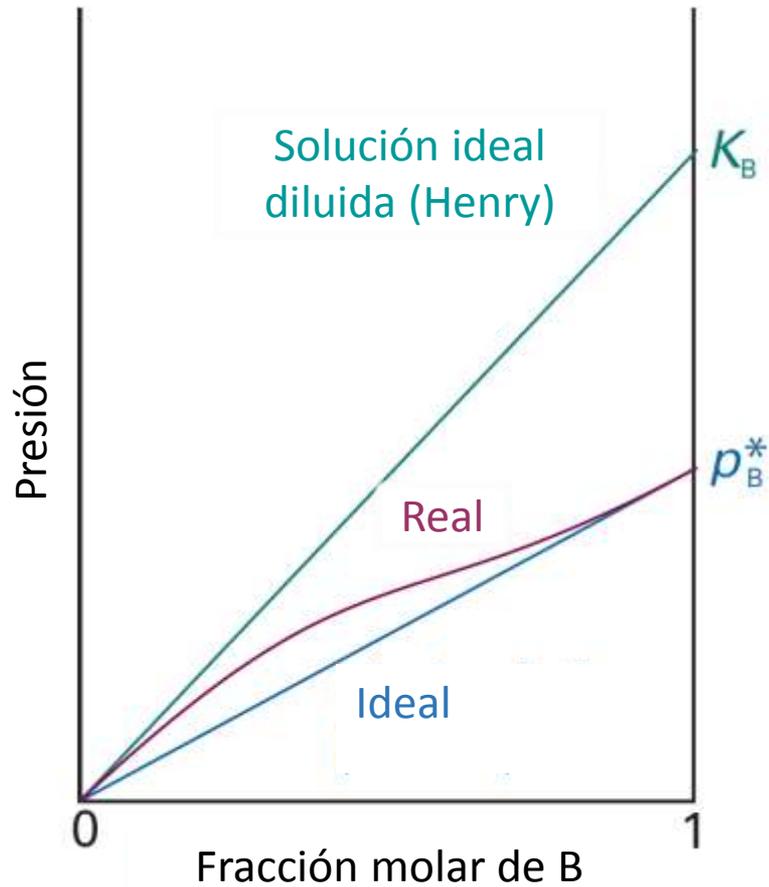
$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$$

$$\Delta G_{mix} = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

Soluciones reales



Soluciones diluidas ideales



Ley de Henry

$$p_i = x_i K_i$$

Propiedades coligativas

Son la elevación del punto de ebullición (T_V), la disminución del punto de fusión (T_F), y la disminución de la presión osmótica, que surgen de la presencia de soluto.

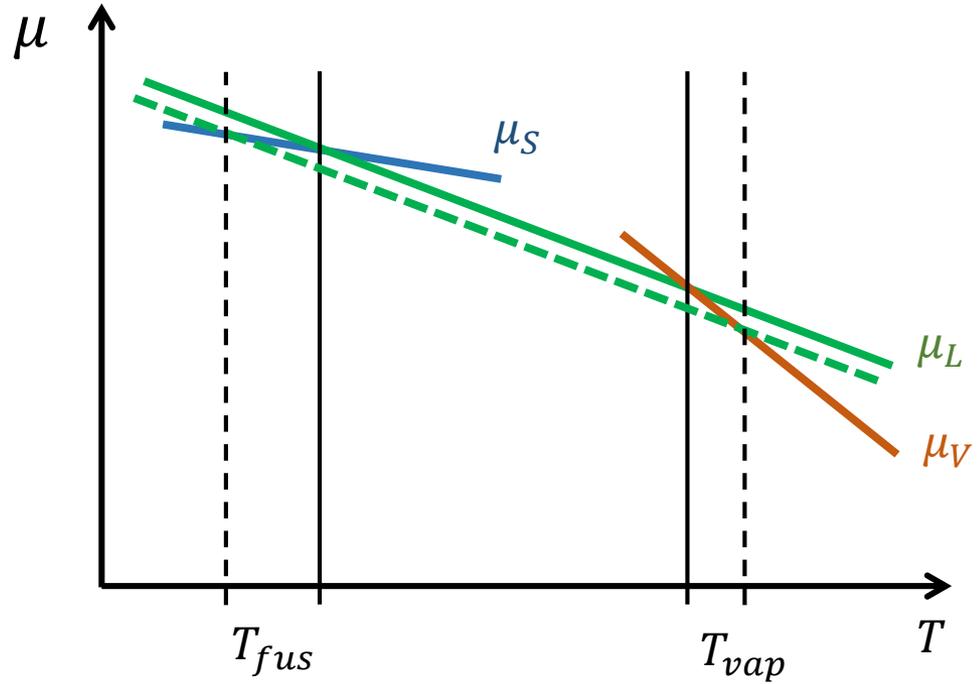
Asumiremos que el soluto no es volátil. No contribuye a la presión de vapor.

Todas las propiedades coligativas surgen de la reducción del μ_{sv}

$$\mu_{sv} = \mu_{sv}^* + RT \ln x_{sv}$$

Propiedades coligativas

$$\mu_{sv} = \mu_{sv}^* + RT \ln x_{sv}$$



Propiedades coligativas – aumento de T_{vap}

En equilibrio $\mu_{sv}(G) = \mu_{sv}^*(L) + RT \ln x_{sv}$

$$\ln(1 - x_{st}) = \frac{\mu_{sv}(G) - \mu_{sv}^*(L)}{RT} = \frac{\Delta G_{vap}}{RT} = \frac{\Delta H_{vap}}{RT} - \frac{\Delta S_{vap}}{R}$$

Cuando $x_{st} = 0$ $\frac{\Delta H_{vap}}{RT^*} - \frac{\Delta S_{vap}}{R} = 0$

$$\ln(1 - x_{st}) = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \approx -x_{st} \quad \text{asumiendo } x_{st} \ll 1$$

Finalmente como $T \approx T^*$ $\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} = \frac{T - T^*}{TT^*} \approx \frac{\Delta T}{T^2}$ $x_{st} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{\Delta T}{T_{vap}^2}$

$$\Delta T = \frac{RT_{vap}^2}{\Delta H_{vap}} x_{st}$$

Propiedades coligativas – disminución de T_{fus}

El equilibrio de interés ahora es $\mu_{sv}(S) = \mu_{sv}^*(L) + RT \ln x_{sv}$

El razonamiento es análogo al caso del equilibrio G-L

$$\Delta T = \frac{RT_{fus}^2}{\Delta H_{fus}} x_{st}$$

Solubilidad

Cuando un soluto sólido se deja en contacto con un líquido, se disuelve hasta que se alcanza la saturación. En esta situación el equilibrio que interesa es

$$\mu_{st}^*(S) = \mu_{st}^*(L) + RT \ln x_{st}$$

$$\ln x_{st} = \frac{\mu_{st}^*(S) - \mu_{st}^*(L)}{RT} = \frac{-\Delta G_{fus}}{RT} = \frac{-\Delta H_{fus}}{RT} + \frac{\Delta S_{fus}}{RT}$$

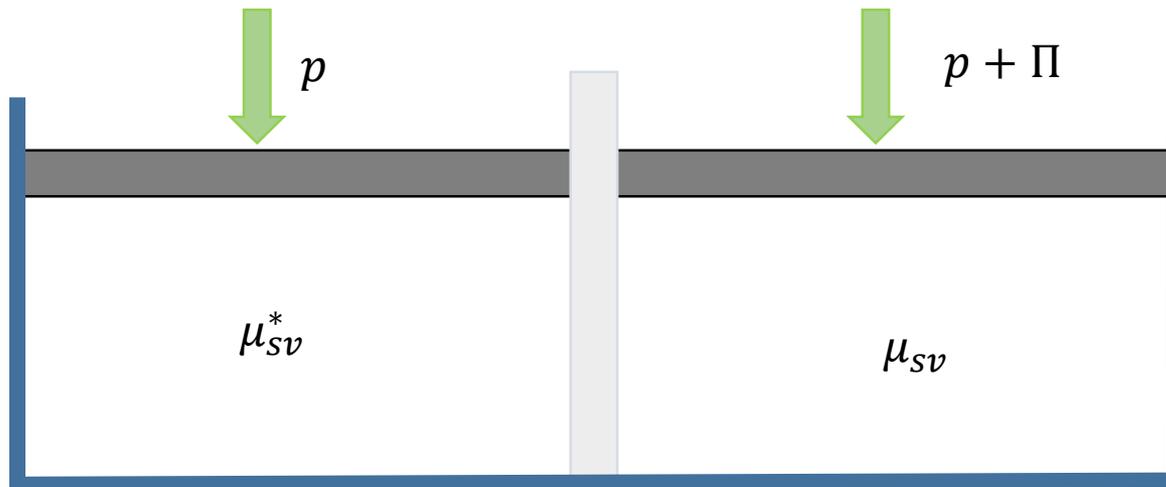
$$\ln x_{st} = -\frac{\Delta H_{fus}}{RT} + \frac{\Delta H_{fus}}{RT_{fus}^*}$$

$$\ln x_{st} = -\frac{\Delta H_{fus}}{RT} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{fus}^*} \right)$$

Osmosis

Es el pasaje espontáneo de solvente a través de una membrana semi-permeable, permeable al solvente y no al soluto.

Se define a la presión osmótica Π a la presión necesaria para frenar el flujo espontáneo de solvente.



Osmosis

$$\mu_{sv}^*(p) = \mu_{sv}(x_{sv}, p + \Pi)$$

$$\mu_{sv}^*(p) = \mu_{sv}^*(p + \Pi) + RT \ln x_{st}$$

Recordando cuando vimos la dependencia de G con p :

$$\mu_{sv}^*(p + \Pi) = \mu_{sv}^*(p) + \int_p^{p+\Pi} V_m dp$$

$$-RT \ln x_{sv} = \int_p^{p+\Pi} V_m dp$$

Asumiendo una solución diluida $\ln x_{sv} = \ln(1 - x_{st}) \approx -x_{st}$ y también que $V_m = cte$

$$RT x_{st} = \Pi V_m$$

$$\Pi = \frac{RT x_{st}}{V_m} \approx \frac{RT n_{st}}{n_{sv} V_m} = \frac{RT}{V} n_{st} = RT[\text{soluto}]$$

Ecuación de van't Hoff

Actividades

$$\mu_{sv} = \mu_{sv}^* + RT \ln \left(\frac{p_{sv}}{p_{sv}^*} \right) \quad \text{esta expresion es general}$$

$$\mu_{sv} = \mu_{sv}^* + RT \ln a_{sv} \quad \text{La actividad es una fracción molar efectiva}$$

$$a_{sv} \rightarrow x_{sv} \quad \text{cuando } x_{sv} \rightarrow 1$$

$$\mu_{sv} = \mu_{sv}^* + RT \ln \gamma_{sv} x_{sv} \quad \text{Coeficiente de actividad}$$

Actividad del solute en soluciones diluidas ideales

$$\mu_{st} = \mu_{st}^* + RT \ln \left(\frac{K_{st} x_{st}}{p_{st}^*} \right) = \mu_{st}^* + RT \ln \left(\frac{K_{st}}{p_{st}^*} \right) + RT \ln x_{st} = \mu_{st}^+ + RT \ln x_{st}$$

Actividad del soluto en soluciones diluidas ideales

$$\mu_{st} = \mu_{st}^+ + RT \ln a_{st}$$

Regla de las fases

Contando el número de variables intensivas de un Sistema, tenemos en primer lugar la p y la T . Luego, por cada fase con C componentes, la composición queda definida por $C - 1$ fracciones molares. Entonces para un Sistema con P fases sumamos:

$$P(C - 1) + 2$$

En equilibrio, el potencial químico de cada componente debe ser igual en todas las fases. Entonces para cada fase se puede escribir una ecuación: $\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} = \dots$

Esto significa $P - 1$ ecuaciones que satisfacer para cada componente. El número total de ecuaciones es $C(P - 1)$.

El número de grados de libertad de un sistema es: $F = P(C - 1) + 2 - C(P - 1)$

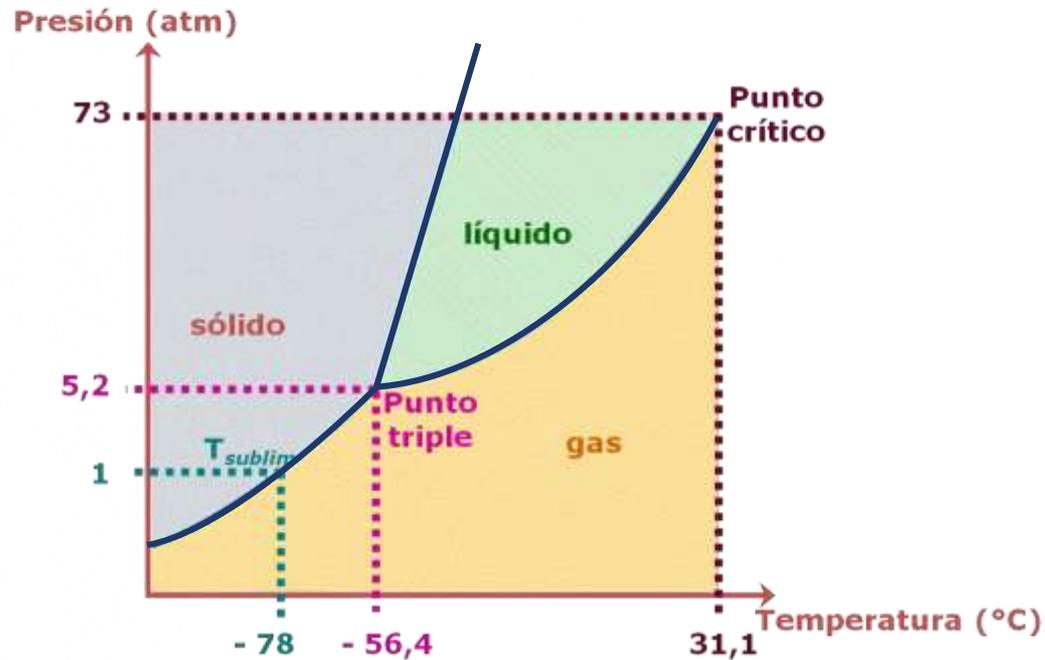
$$F = C - P + 2$$

Regla de las fases

$$F = C - P + 2$$

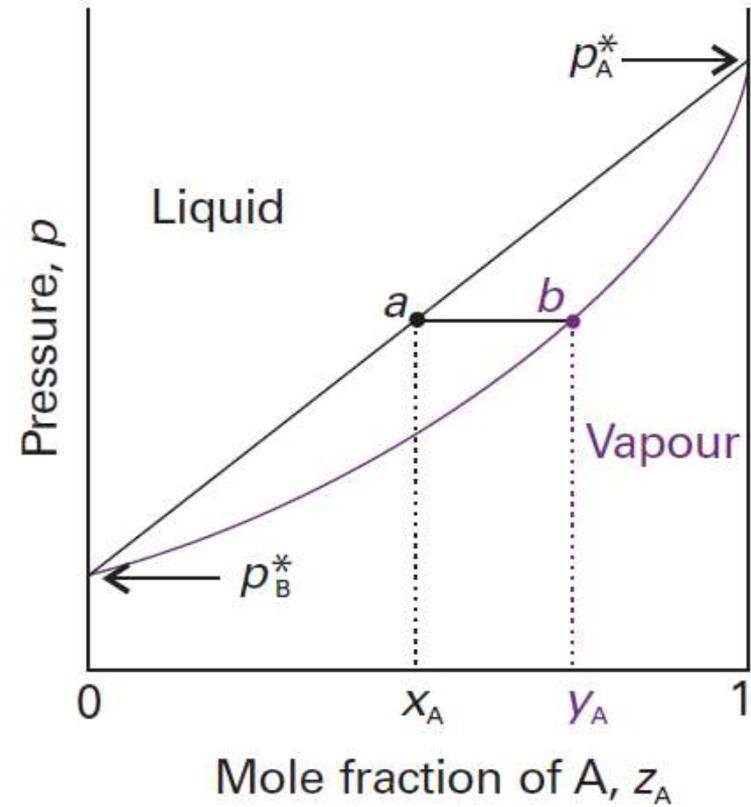
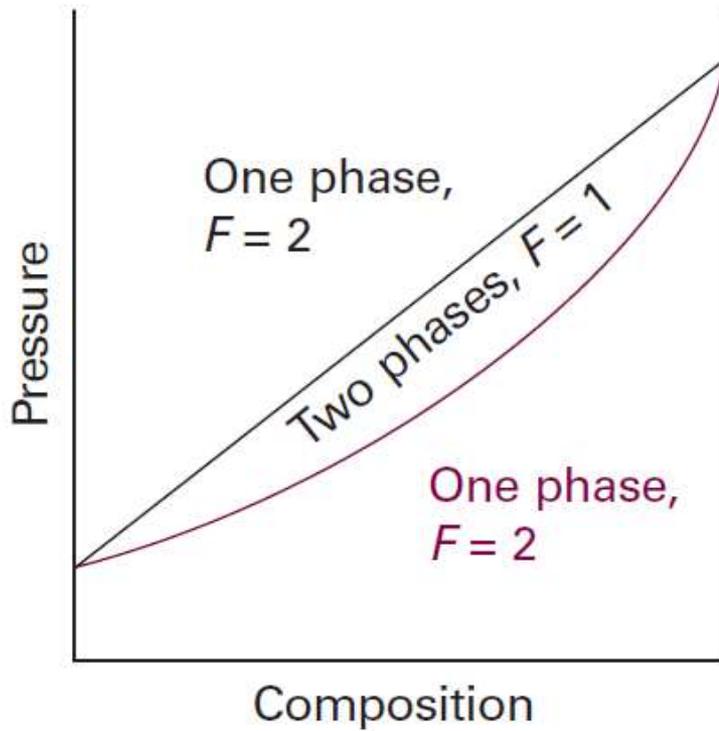
Para 1 componente $F = 3 - P$

Diagrama de fases del dióxido de carbono, CO₂



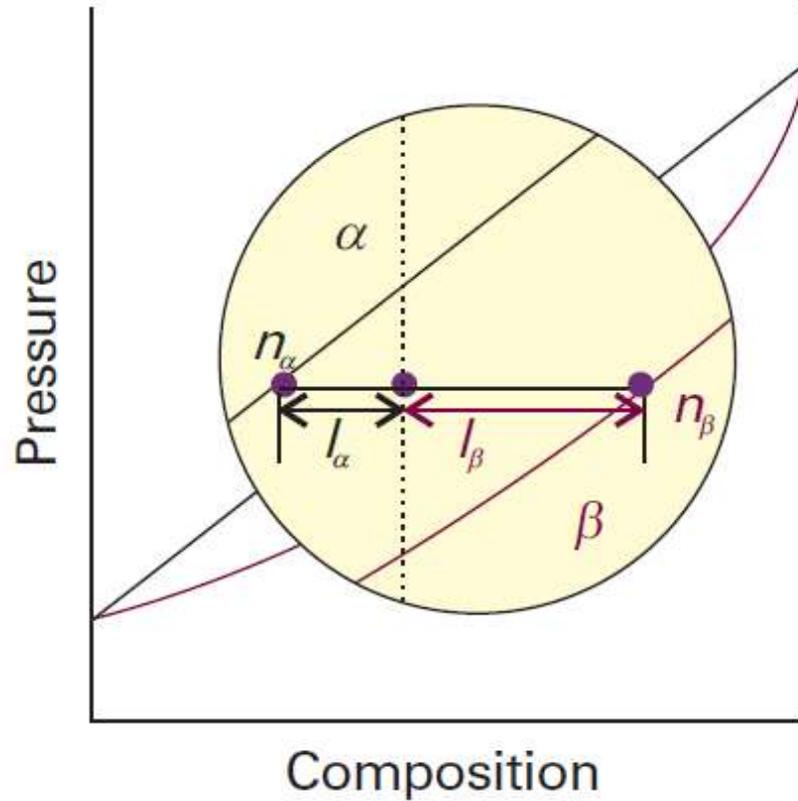
Regla de las fases

Para 2 componentes $F = 4 - P$



Regla de las fases

Para 2 componentes $F = 4 - P$

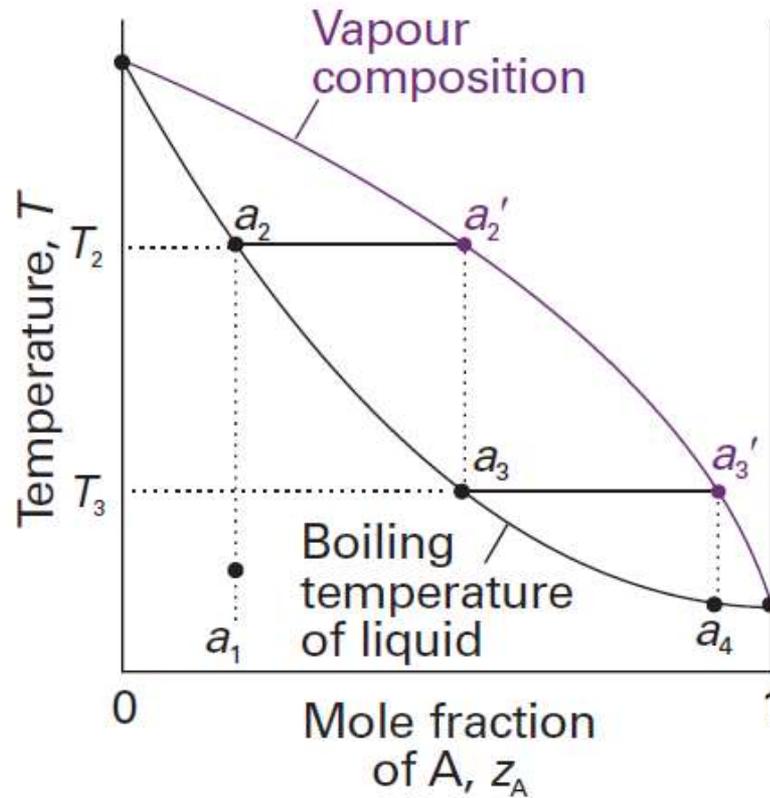


Regla de la palanca

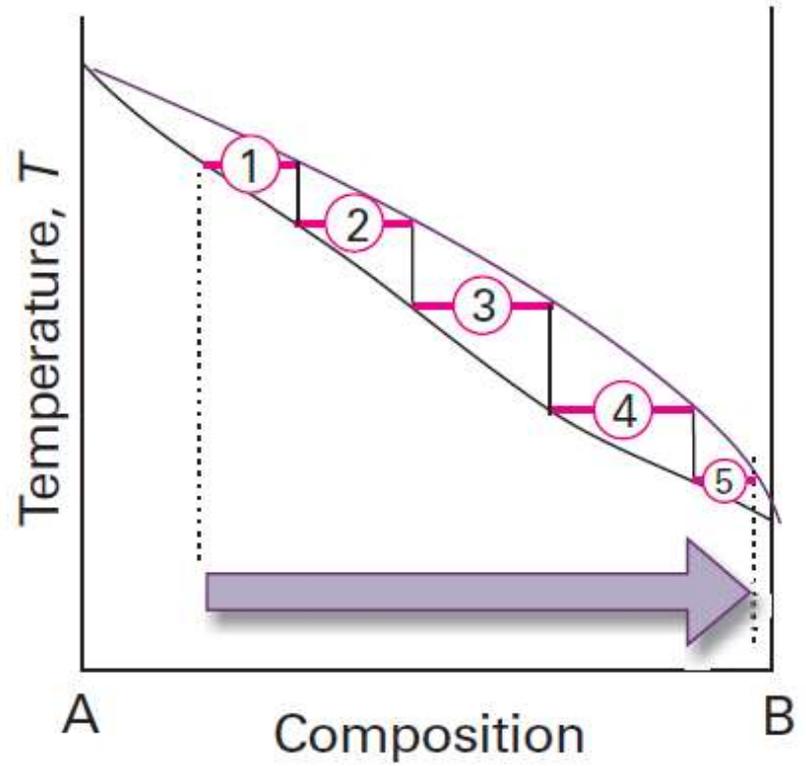
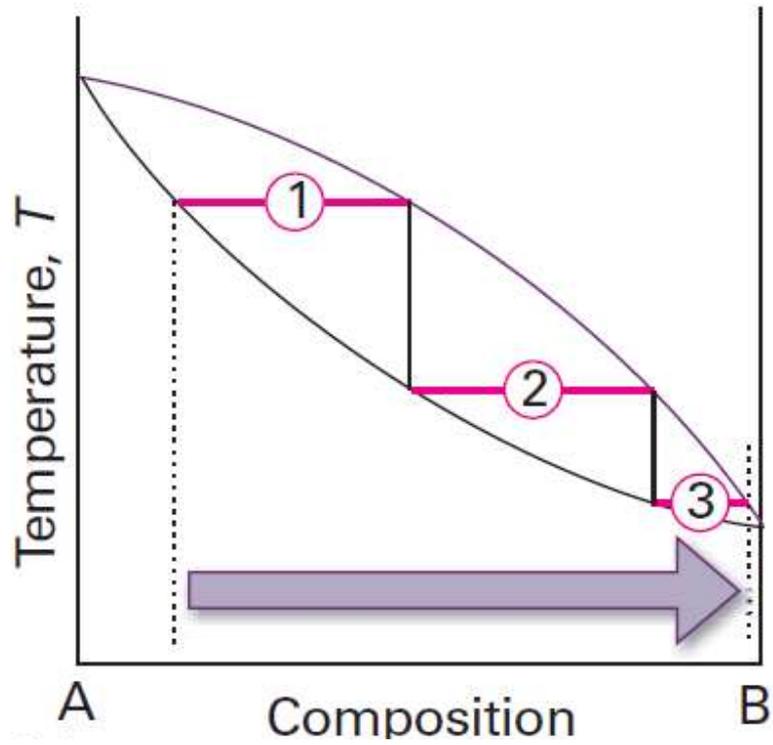
$$n_\alpha l_\alpha = n_\beta l_\beta$$

Regla de las fases

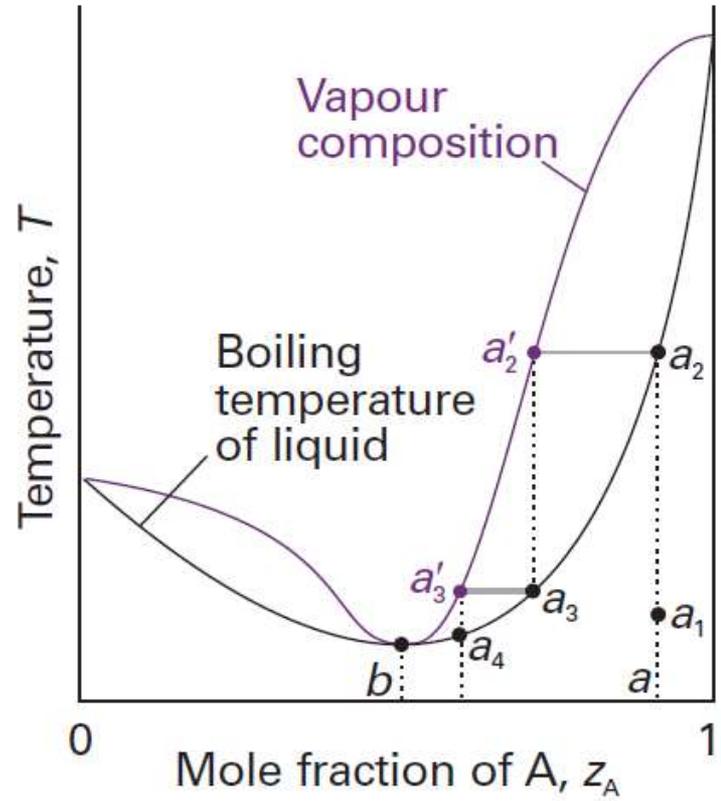
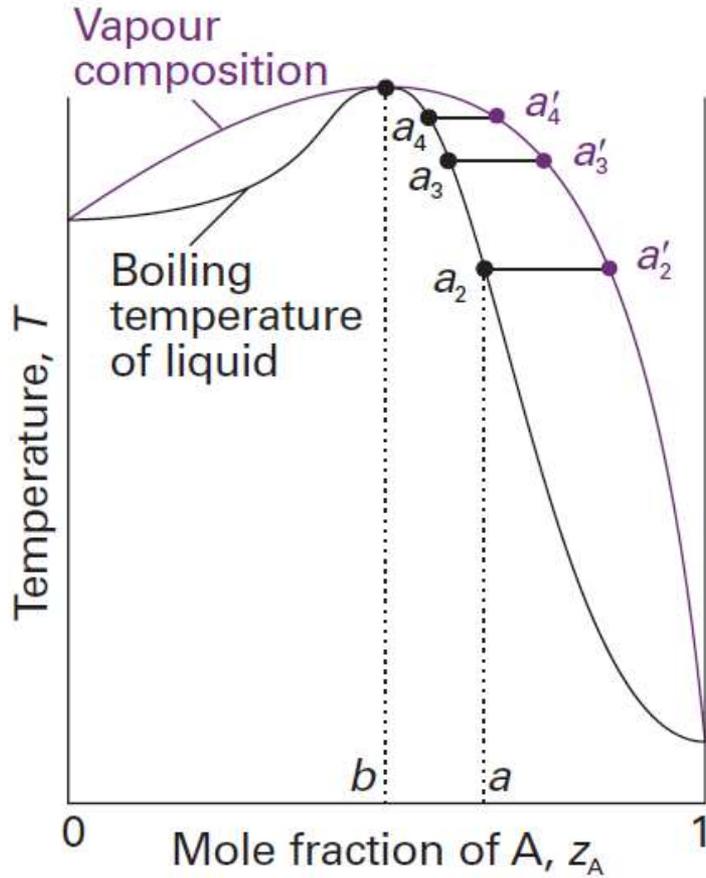
Para 2 componentes $F = 4 - P$



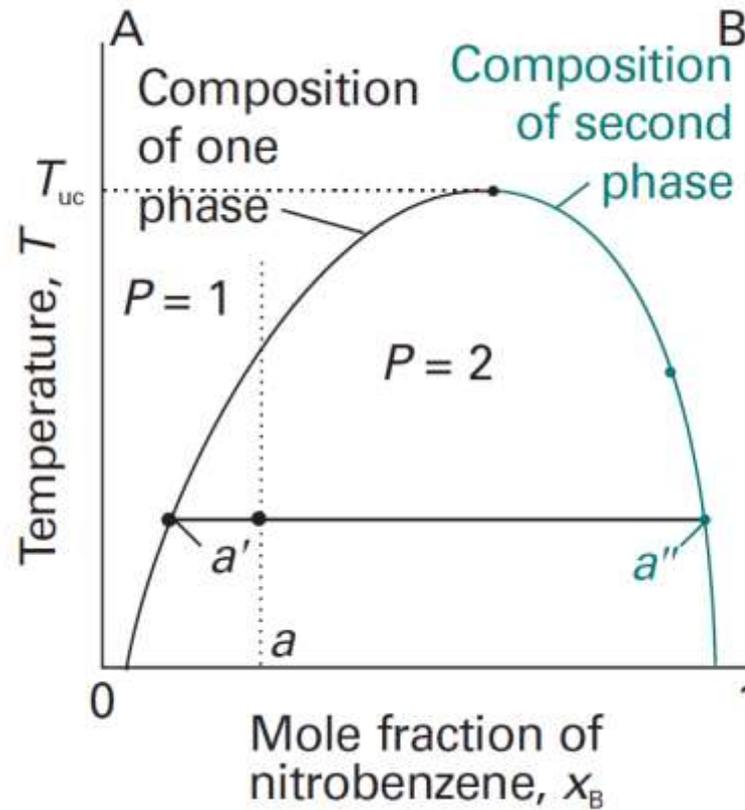
Destilación



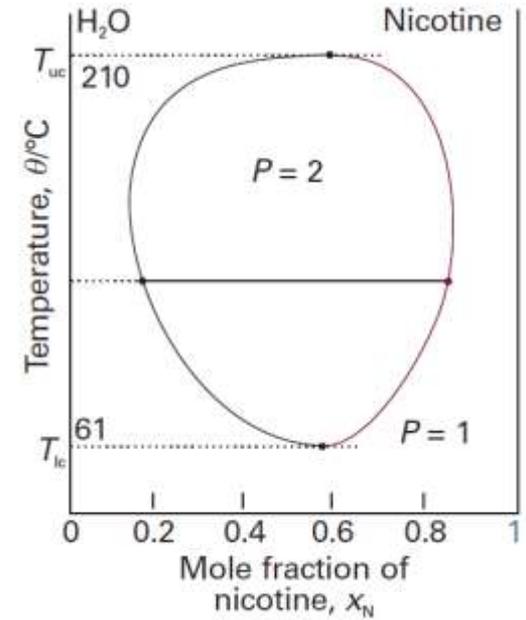
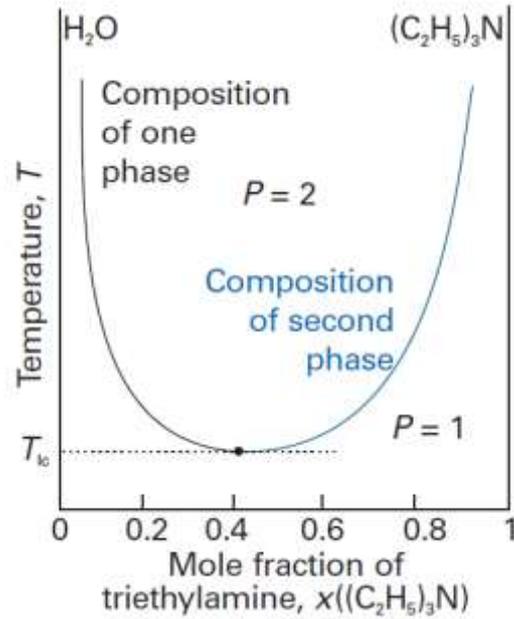
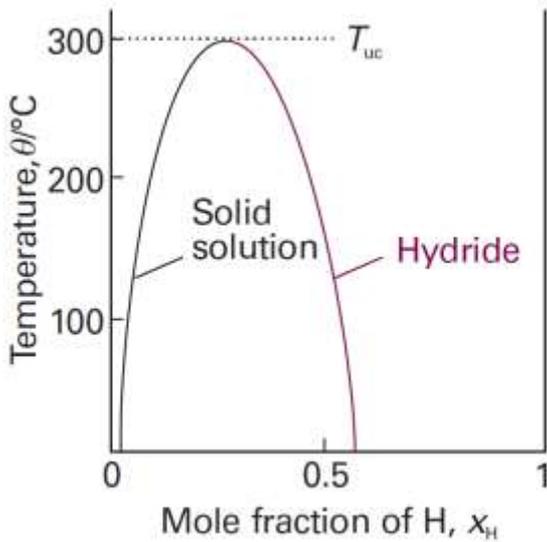
Azeótopos



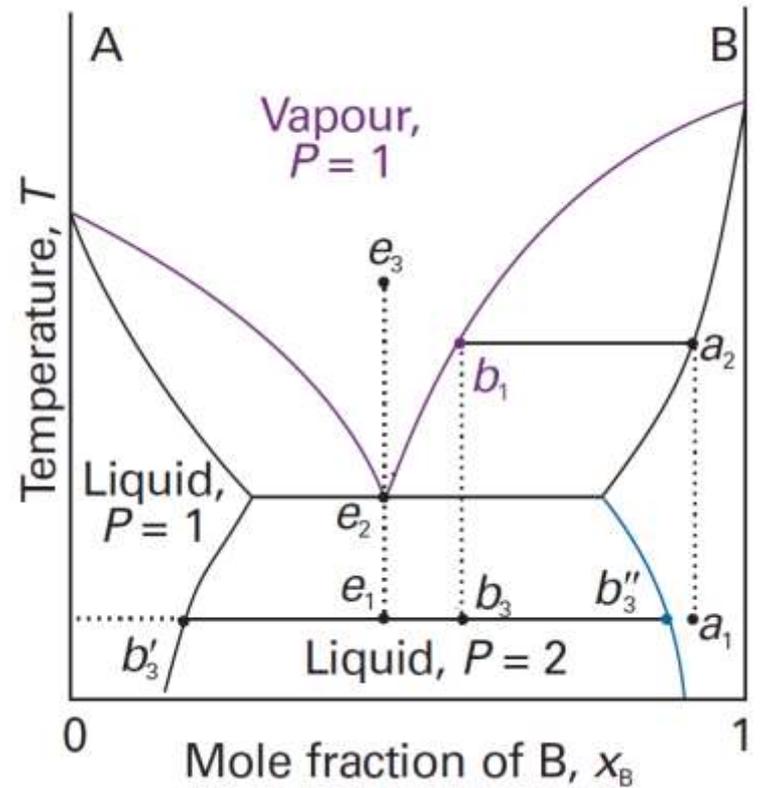
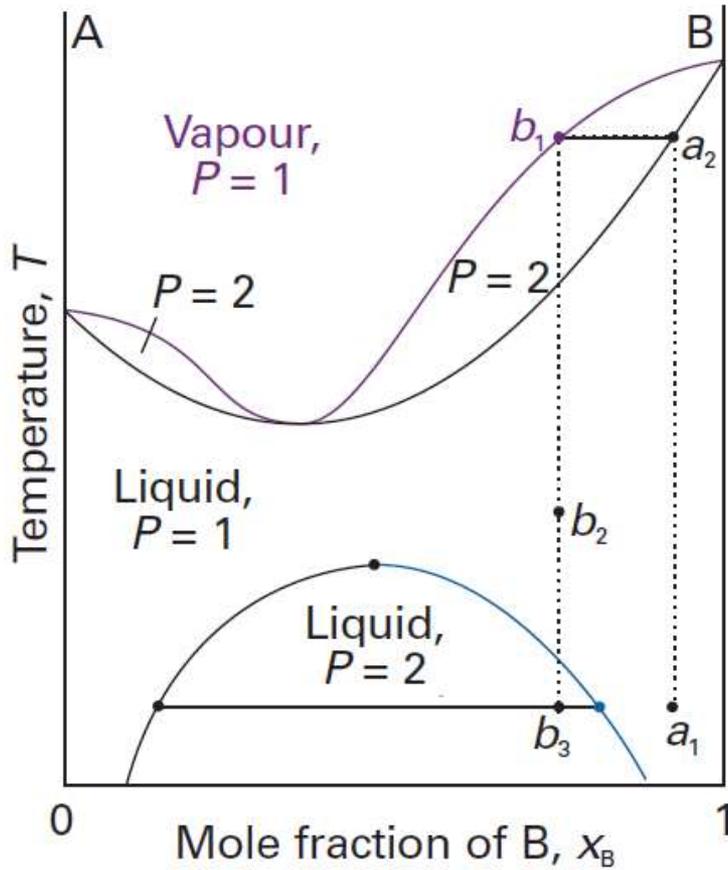
Líquidos parcialmente miscibles



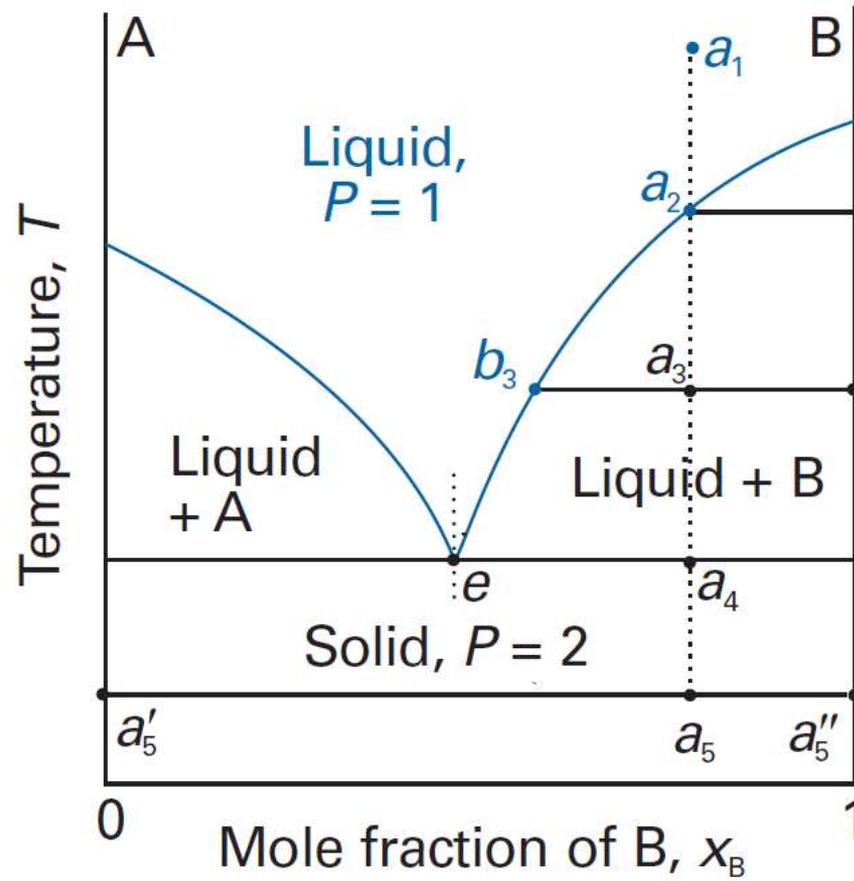
Temperatura crítica de disolución



Líquidos parcialmente miscibles



Diagramas Líquido-Sólido



Diagramas Líquido-Sólido

