

UNIDAD 9.C.

Equilibrio de Fase

9.c.1.Introducción

Vivimos en un mundo de mezclas -el aire que respiramos, los alimentos que comemos, la nafta de nuestros automóviles, etc. Muchas de las cosas que hacemos tienen que ver con la transferencia de sustancias de una mezcla a otra; por ejemplo en nuestros pulmones, tomamos oxígeno del aire y lo disolvemos en nuestra sangre, mientras el CO_2 abandona la sangre y se incorpora al aire; en la preparación de nuestro café los componentes solubles son separados del grano de café e incorporados al solvente agua. En cada una de esas experiencias diarias, como en muchas de la vida hogareña, industria, fisiología y otras, hay una transferencia de una sustancia de una fase a otra.

- 1) Esto ocurre porque cuando dos fases se ponen en contacto, ellas tienden a intercambiar sus constituyentes hasta que la composición de cada fase alcanza un valor constante y cuando este estado es alcanzado, decimos que las fases están en EQUILIBRIO.
- 2) Las composiciones de equilibrio de dos fases son frecuentemente muy diferentes entre sí y es precisamente esta diferencia lo que nos permite separar mezclas por destilación, extracción y otras operaciones de contacto de fases.
- 3) Las composiciones de fase finales o de equilibrio dependen de muchas variables, tales como temperatura y presión, y de la naturaleza química y concentración de las numerosas sustancias implicadas.

La Termodinámica trata de establecer las relaciones entre las varias propiedades (en particular T , P y composición) que finalmente prevalecen cuando dos o más fases alcanzan un estado de equilibrio donde toda la tendencia para un nuevo cambio ha cesado.

9.c.2. El problema del equilibrio de fases.

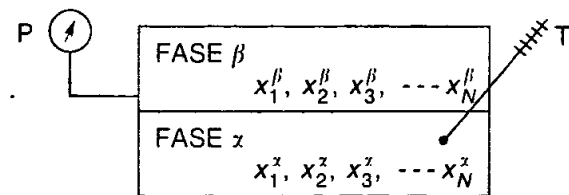
Desde que muchos aspectos de la vida tienen que ver con la interacción entre diferentes fases, es evidente la importancia que la termodinámica de los equilibrios de fase tiene para muchas ciencias físicas como biológicas.

Reviste especial interés en Química y en Ingeniería Química desde que muchas operaciones en la manufactura de productos químicos, consisten en contactos de fases: extracción, adsorción, destilación, lixiviación y absorción son operaciones unitarias básicas en la industria química y el conocimiento de cualquiera de ellas se basa, en parte, en la ciencia de los equilibrios de fase.

9.c.3. Esencia del problema.

Nosotros queremos relacionar cuantitativamente las variaciones que describen el estado de equilibrio de dos o más fases homogéneas que pueden intercambiar libremente energía y masa. Por fase homogénea en equilibrio queremos decir cualquier región del espacio en la que las propiedades intensivas son las mismas en cualquier punto. Propiedades intensivas son aquellas independientes de la masa, tamaño o forma de la fase. Nos referimos principalmente a las propiedades intensivas temperatura, densidad, presión y composición (usualmente expresada en fracciones molares). Entonces, dadas algunas de las propiedades de equilibrio de las dos fases, nuestra tarea es predecir las demás propiedades.

El tipo de problema que la Termodinámica trata de resolver es ilustrado en la Fig.(9.c.1).



Conocidos:

FRACCIONES MOLARES $x_1^α, x_2^α, x_3^α, \dots, x_N^α$
y T (o P)

Se desea obtener:

FRACCIONES MOLARES $x_1^β, x_2^β, x_3^β, \dots, x_N^β$
y P (o T)

Fig. 9.c.1. Presentación del problema

Suponemos que dos fases multicomponentes α y β han alcanzado el equilibrio y damos la temperatura T de ambas fases y las fracciones molares de la fase α . Nuestra tarea es entonces encontrar las fracciones molares de la fase β y la presión P del sistema.

Alternativamente podremos conocer $x_1^α, x_2^α, x_3^α, \dots, x_N^α$ y P , entonces deberemos encontrar $x_1^β, x_2^β, x_3^β, \dots, x_N^β$ y T , o nuestro problema podría comprender aún otras combinaciones de variables conocidas y desconocidas.

El número de variables o propiedades intensivas que deben ser especificadas para describir acabadamente el estado de equilibrio, lo da la Regla de las Fases de Gibbs que veremos al final del capítulo.

¿Cómo puede resolverse el problema planteado en la Figura 9.c.1.? ¿Qué relaciones teóricas existen que sirvan de punto de partida para resolver el problema? Cuando surgen estas preguntas, recurrimos a la termodinámica.

9.c.4. Equilibrio de fase en sistemas de un componente (sustancia pura en dos fases)

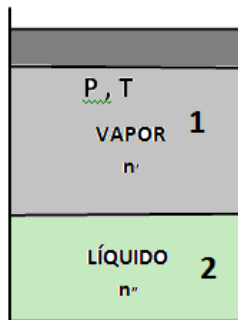
Cualquier propiedad extensiva de un sistema monofásico y de un único componente es una función de dos propiedades intensivas independientes y, además, del tamaño del sistema.

Eligiendo la temperatura y la presión como las propiedades independientes y el número n de moles como la medida del tamaño, la energía libre G se puede expresar en la forma:

$$G = G(T, P, n) \quad (1)$$

Considérese el caso de un sistema compuesto por dos fases en equilibrio de una sustancia pura (Fig. 9.c.2.). Al estar el sistema en equilibrio, cada fase se encuentra a la misma temperatura y presión.

La energía libre G del sistema es :



$$G = n' \bar{g}'(T, p) + n'' \bar{g}''(T, p) \quad (2)$$

donde los símbolos ' y '' denotan las fases 1 y 2, respectivamente y \bar{g} simboliza la energía libre específica molar.

Fig. 9.c.2. Sustancia pura en 2 fases

Diferenciando G con T y P constantes:

$$dG|_{T,p} = \bar{g}' dn' + \bar{g}'' dn'' \quad (3)$$

Puesto que la cantidad total de la sustancia pura permanece constante, un aumento en la cantidad presente de una de las fases se debe compensar por una disminución equivalente de la otra. Así, se tiene $dn' = -dn''$ y (3) pasa a ser:

$$dG|_{T,p} = (\bar{g}' - \bar{g}'') dn' \quad (4)$$

En el equilibrio,

$$dG|_{T,p} = 0,$$

$$dG|_{T,p} = 0,$$

de manera que

$$\boxed{\bar{g}' = \bar{g}''} \quad (5)$$

En el equilibrio, la función de Gibbs molar de ambas fases es igual.

9.c.5. Estabilidad de las fases sólida, líquida o gaseosa

La experiencia demuestra que conforme T disminuye de 300 a 250K, a presión atmosférica, el agua líquida se convierte a fase sólida. Similarmente, conforme se calienta el agua líquida hasta 400 K, a presión atmosférica, se vaporiza a fase gas. La experiencia también demuestra que si un bloque sólido de dióxido de carbono se sitúa en un contenedor abierto a 1 bar, se sublima con el tiempo, sin pasar a través de la fase líquida. Debido a esta propiedad, se conoce al CO_2 sólido como hielo seco. Estas observaciones se pueden generalizar a que la fase sólida es el estado más estable de una sustancia a temperaturas suficientemente bajas y que la fase gas es el estado más estable de una sustancia a temperatura suficientemente altas. El estado líquido es estable a temperaturas intermedias si existe a la presión de interés. ¿Qué determina que la fase sólida, líquida o gas sean las más estables a una temperatura y presión dadas?

Vimos que:

$$dg = -s dT + v dP$$

A partir de esta ecuación se puede determinar cómo varía g con los cambios de P y T .

Si consideramos una P constante, resulta:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P = -s$$

Como s es siempre positiva, g disminuye conforme T aumenta, a P constante. Por lo tanto, para un cierto intervalo de T , una representación de g frente a T , a P constante, es una línea recta de pendiente negativa.

Además, se cumple que: $S_{\text{gas}} > S_{\text{liq}} > S_{\text{sol}}$

Entonces, la representación gráfica de la relación funcional entre g y T para las fases sólida, líquida y gaseosa, para un valor dado de P , sería como la que se muestra en la fig. 9.c.3. Puesto que en el equilibrio se cumple que $\Delta g_{PT} = 0$, el estado más estable del sistema a cualquier temperatura dada es el de la fase que tiene menor g . A la temperatura T_m se cumple que coexisten las fases sólida y líquida y es la Temperatura de fusión, a esa P . Para T_b coexisten las fases líquida y gas, y es la temperatura de vaporización a esa P .

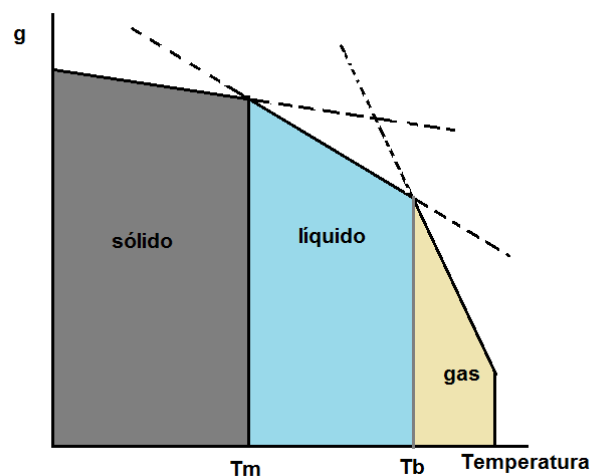


Fig. 9.c.3. Representación gráfica de g vs T (a P constante) para una sustancia pura.

9.c.6. Equilibrio de fase en sistemas multicomponentes no reactivos.

En esta sección se considera el equilibrio de sistemas que involucran varias fases, cada una de ellas con un cierto número de componentes presentes. El resultado principal es la regla de las fases de Gibbs, que impone limitaciones importantes al equilibrio de los sistemas multifásicos y multicomponentes.

La Fig9.c.4. muestra un sistema compuesto por dos componentes A y B en dos fases 1 y 2 a la misma temperatura y presión. Puesto que G es una propiedad extensiva y se trata de una mezcla, para cada fase se cumple que:

$$G = \sum_{i=1}^j n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T, p, n_j}$$

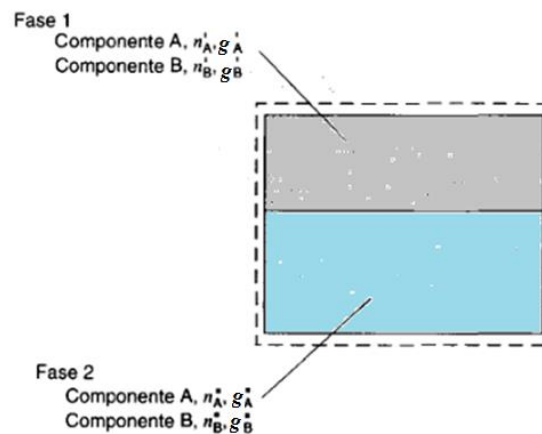


Fig. 9.c.4. Sistema bifásico de dos componentes en cada fase, A y B.

O sea, para cada fase: $G_{PT} = \sum n_i g_{iPT}$

Diferenciando para este caso de dos componentes A y B en cada fase, simbolizadas con ' y '':

$$\begin{aligned} dG']_{T,p} &= g'_A dn'_A + g'_B dn'_B \\ dG'']_{T,p} &= g''_A dn''_A + g''_B dn''_B \end{aligned}$$

Cuando se transfiere materia entre las dos fases, en ausencia de reacciones químicas las cantidades totales de A y B deben permanecer constantes. Así, el aumento en la cantidad presente en una fase debe compensarse con una disminución equivalente en la otra fase. Es decir

$$dn''_A = -dn'_A, \quad dn''_B = -dn'_B$$

Entonces el cambio total en la G del sistema será:

$$\begin{aligned} dG]_{T,p} &= dG']_{T,p} + dG'']_{T,p} \\ &= (g'_A - g''_A) dn'_A + (g'_B - g''_B) dn'_B \end{aligned} \quad (6)$$

En el equilibrio, a esa P y T, debe cumplirse que:

$$dG]_{T,p} = 0$$

Entonces:

$$g'_A = g''_A \quad \text{y} \quad g'_B = g''_B \quad (7)$$

A g_{PT} se lo denomina **potencial químico** y representa la fuerza impulsora de la transferencia de masa entre fases. En el equilibrio, el potencial químico de cada componente es idéntico en ambas fases.

El significado del potencial químico en el equilibrio de fases se puede dilucidar reconsiderando el sistema de la Fig. 9.c.4 en el caso particular en que el potencial químico del componente B es igual en ambas fases:

$$g'_B = g''_B$$

Con esta restricción, la (6) se reduce a:

$$dG]_{T,p} = (g'_A - g''_A) dn'_A$$

Cualquier proceso espontáneo del sistema a temperatura y presión constantes debe ser tal que la energía libre G_{PT} disminuya, es decir: $dG]_{TP} < 0$. Por tanto, con la expresión anterior se tiene

$$(g'_A - g''_A) dn'_A < 0$$

Consecuentemente,

- Cuando el potencial químico de A es mayor en la fase 1 que en la fase 2, sucederá que $dn'_A < 0$. Es decir, la sustancia A pasa de la fase 1 a la fase 2.
- Cuando el potencial químico de A es mayor en la fase 2 que en la fase 1, se sigue que $dn'_A > 0$. Es decir, la sustancia A pasa de la fase 2 a la fase 1.

En el equilibrio, los potenciales químicos son iguales, $g'_A = g''_A$ y no hay transferencia neta de A entre ambas fases.

Con este razonamiento se ve que el potencial químico también se puede considerar como una medida de la **tendencia de escape** de un componente. Si su potencial químico no es igual en ambas fases, habrá una tendencia, para ese componente, a pasar de la fase de mayor potencial químico a la de menor potencial químico. Cuando el potencial químico es igual en ambas fases, no hay tendencia a la transferencia neta entre fases.

9.c.7. Regla de las Fases de Gibbs

Los requisitos para el equilibrio de un sistema compuesto por dos componentes y dos fases, dado por las Ecs. (7), se puede ampliar con análogos razonamientos a sistemas multicomponentes y multifásicos no reactivos. En el equilibrio, el potencial químico de cada componente debe ser igual en todas las fases. Para el caso de C componentes presentes en F fases se tiene, por tanto, el siguiente conjunto de $C(F - 1)$ ecuaciones:

$$\begin{array}{c} \overbrace{\hspace{10em}}^{(F-1)} \\ \left\{ \begin{array}{l} g_1^1 = g_1^2 = g_1^3 = \dots = g_1^F \\ g_2^1 = g_2^2 = g_2^3 = \dots = g_2^F \\ \vdots \\ g_c^1 = g_c^2 = g_c^3 = \dots = g_c^F \end{array} \right. \quad (8) \end{array}$$

donde g_i^j representa el potencial químico del componente i en la fase j . Este conjunto de ecuaciones proporciona la base de la regla de las fases de Gibbs, que permite la determinación del número de propiedades intensivas independientes que se pueden especificar arbitrariamente para fijar el estado intensivo del sistema. El número de propiedades intensivas independientes se denomina grados de libertad Z .

Puesto que el potencial químico es una propiedad intensiva, su valor depende de las proporciones relativas de los componentes presentes y no de sus cantidades absolutas. En otras palabras, en una fase determinada que contiene C componentes a la temperatura T y a la presión P , el potencial químico está determinado por las fracciones molares de los componentes presentes y no por los respectivos valores de n . Sin embargo, como las fracciones molares suman la unidad, sólo $C - 1$ fracciones molares pueden ser independientes como máximo. Así, para un sistema con C componentes hay como máximo $C - 1$ fracciones molares para cada fase que son variables independientes. Para F fases, por tanto, hay como mucho $F(C - 1)$ fracciones molares como variables independientes. Además, la temperatura y la presión, que son idénticas en cada fase, son dos propiedades intensivas independientes adicionales, lo que da un máximo de $F(C - 1) + 2$ propiedades intensivas independientes para el sistema. Pero debido a las $C(F - 1)$ condiciones de equilibrio representadas por las Ecs. 8, el número de propiedades intensivas que se pueden variar libremente, en suma, el número de grados de libertad Z es:

$$Z = (F(C-1)+2) - (C(F-1)) = C-F+2 \quad (9)$$

que constituye la Regla de las Fases de Gibbs.

En la Ec. (9), Z es el número de propiedades intensivas que se pueden especificar arbitrariamente y que se deben definir para fijar el estado intensivo de un sistema no reactivo en equilibrio. Por Ejemplo podemos aplicar la regla de las fases de Gibbs a una solución líquida de agua y amoníaco como la utilizada en la refrigeración por absorción. Esta solución incluye dos componentes y una fase: $C = 2$ y $F = 1$. La Ec. (9) da $Z = 3$, de manera que el estado intensivo está fijado por los valores de tres propiedades intensivas, como la temperatura, la presión y la fracción molar del amoníaco (o del agua).

La regla de las fases resume limitaciones importantes sobre varios tipos de sistemas. Por ejemplo, para un sistema con un solo componente como el agua, $C = 1$ y la Ec. (9) se convierte en

$$Z = 3 - F$$

- El número mínimo de fases es uno. En este caso $F = 1$ y la Ec. (9) da $Z = 2$. Es decir, para fijar el estado intensivo del sistema hay que especificar dos propiedades intensivas. Esta necesidad nos es familiar por el uso de las tablas del vapor y de otras tablas de propiedades similares. Por ejemplo, para obtener en las tablas el valor de las propiedades del vapor sobrecalentado es necesario dar valores de cualquier par de las propiedades tabuladas, como pueden ser T y P .
- Cuando dos fases están presentes en un sistema monocomponente, $C = 1$ y $F = 2$. La Ec. (9) da $Z = 1$. Es decir, el estado intensivo queda determinado por el valor de una sola propiedad intensiva. Por ejemplo, los estados intensivos de las fases separadas de una mezcla en equilibrio de agua líquida y vapor de agua están completamente determinados especificando la temperatura.
- El valor mínimo permisible para los grados de libertad es cero: $Z=0$. Para un sistema monocomponente, la Ec. (9) muestra que éste corresponde a $F = 3$, un sistema trifásico. Así, tres es el número máximo de fases diferentes de un componente puro que pueden coexistir en equilibrio. Puesto que no hay grados de libertad, tanto la temperatura como la presión están fijados en el equilibrio. Por ejemplo, sólo hay una temperatura ($0,01^\circ\text{C}$) y una única presión ($0,6113 \text{ kPa}$ ó $0,006 \text{ atm}$), para las que el hielo, el agua líquida y el vapor de agua están en equilibrio (Punto triple de una sustancia pura).

La regla de las fases dada debe modificarse para aplicarla a sistemas en que ocurran reacciones químicas.

9.c.8. Ecuación de Clapeyron

La Ecuación de Clapeyron permite determinar el cambio de entalpía asociado a un cambio de fase a partir sólo del conocimiento de P , v y T se obtiene a partir de la siguiente relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \quad (10)$$

Sabemos que en un cambio de fase, $P_{\text{sat}} = f(T_{\text{sat}})$ y la relación funcional para las fases de una sustancia pura se puede apreciar en el diagrama de fases (Fig. 9.c.5).

La $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v$ puede obtenerse a partir de la pendiente de la curva de saturación en un diagrama P-T.

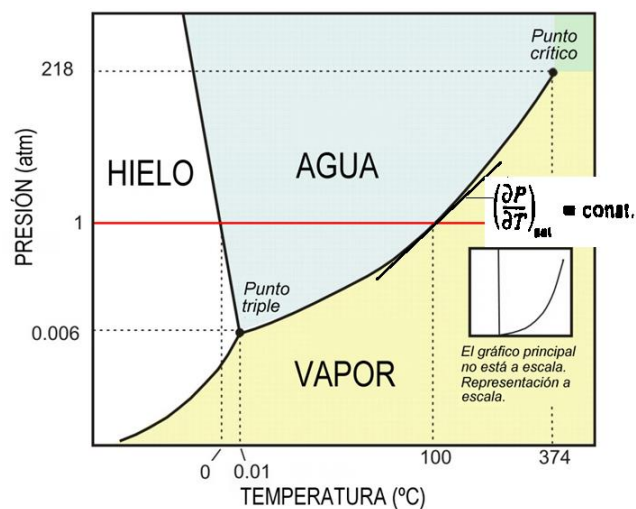


Fig. 9.c.5. Ejemplo de diagrama de fases para una sustancia que se dilata al solidificar (H_2O).

En este caso, de la Ec. (10) resulta:

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} = \frac{s_{fg}}{v_{fg}}$$

Despejando:

$$s_g - s_f = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{sat}} (v_g - v_f)$$

Considerando ahora una de las ecuaciones fundamentales:

$$dh = T ds + v dP \xrightarrow{0} \int_f^s dh = \int_f^s T ds \rightarrow h_{fs} = T s_{fs}$$

Luego:

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{\text{sat}} = \frac{h_{fs}}{T v_{fs}}$$

Que es la denominada Ecuación de Clapeyron, que también puede escribirse:

$$\frac{dp_{\text{sat}}}{dT} = \frac{1}{T} \left(\frac{\bar{h}'' - \bar{h}'}{\bar{v}'' - \bar{v}'} \right) \quad (11)$$

La Ec. (11) permite calcular $(h'' - h')$ usando sólo datos P - v - T correspondientes al cambio de fase. En los casos en que la variación de entalpía se mide también, la ecuación de Clapeyron puede utilizarse para verificar la consistencia de los datos.

La Ec. (11) es válida también para la sublimación o la fusión, donde $''$ y $'$ representan las fases respectivas y $(dp/dT)_{\text{sat}}$ es la pendiente de la curva de saturación presión-temperatura correspondiente. La ecuación de Clapeyron muestra que la pendiente de una curva de saturación en un diagrama de fases depende del signo de las variaciones en el volumen específico y en la entalpía correspondientes a dicho cambio de fase. En la mayor parte de los casos, cuando un cambio de fase tiene lugar con un aumento en la entalpía específica, el volumen específico también aumenta y $(dp/dT)_{\text{sat}}$ es positiva. Sin embargo, en el caso de la fusión del hielo y unas pocas sustancias más, el volumen específico disminuye con la fusión. La pendiente de la curva de saturación sólido-líquido para estas pocas sustancias es negativa (Fig. 9.c.5).