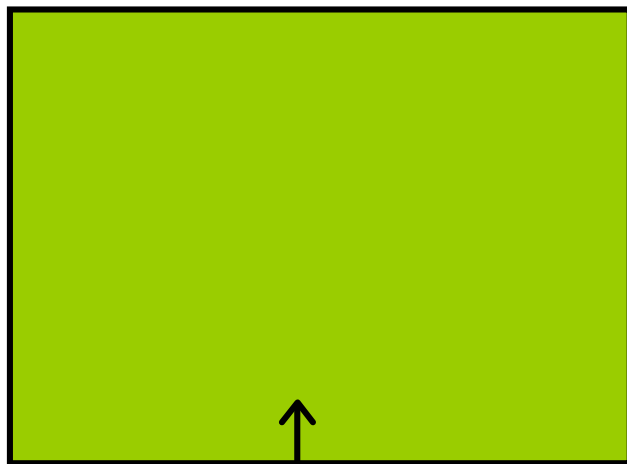
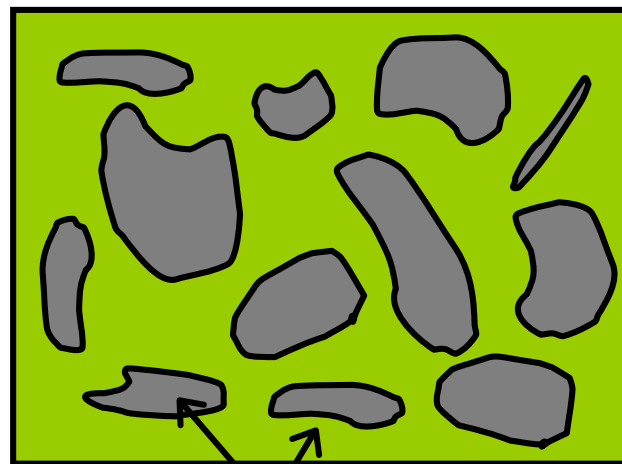


Sistemas homogéneos y heterogéneos



1 fase

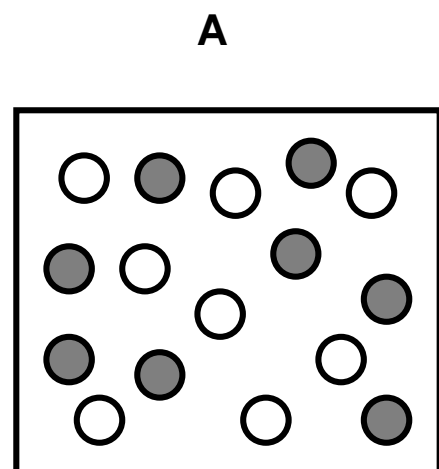


2 fases

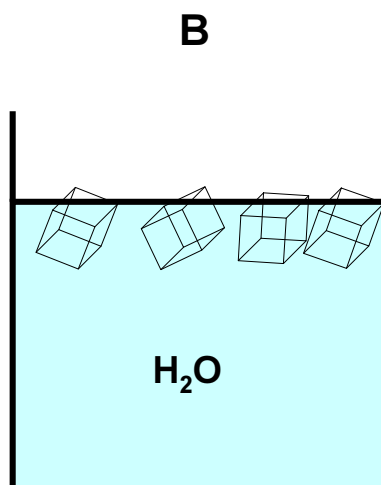
La definición de **fase material** involucra la porción del sistema cuyas propiedades químicas y físicas son **uniformes** en toda su extensión. Esta definición incluye mezclas de gases, soluciones líquidas homogéneas y aleaciones. Este tipo de sistemas se los conoce como **homogéneos**.

Para distinguir la presencia de varias fases en un sistema, estas deben estar separadas por una **interfase** (sistemas **heterogéneos**). Muchos sistemas a simple vista parecen homogéneos, pero a escala microscópica son heterogéneos, ejem: dispersiones, coloides, micelas, etc. Estos sistemas son denominados **microheterogéneos**.

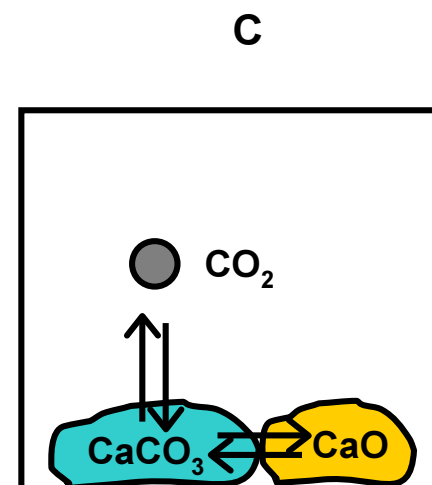
Fases y componentes



Mezcla de gases
1 FASE
2 CONSTITUYENTES
2 COMPONENTES



H₂O + HIELO
2 FASES
1 CONSTITUYENTE
1 COMPONENTE



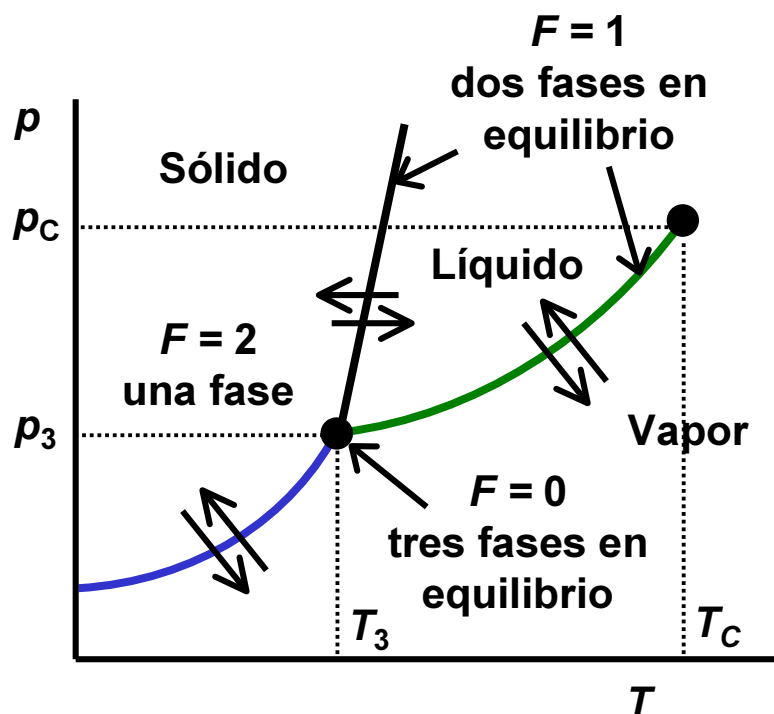
CaCO₃ (s) ⇌ CaO (s) + CO₂ (g)
3 FASES
3 CONSTITUYENTES
2 COMPONENTES

Se define como **componente** de una mezcla al constituyente (sustancia) que es una especie **químicamente independiente**. Por ejemplo en el caso **C** solo es necesario definir dos componentes de la reacción ya que el tercero queda automáticamente fijado por la condición de equilibrio.

Cuando **no hay reacción química** el número de constituyentes coincide con el de componentes.

La regla de las fases

La **varianza**, F , de un sistema es el número de variable intensivas que pueden ser modificadas libremente **sin modificar** el número de fases presentes en el sistema.



La **regla de las fases** relaciona la **varianza**, F , con el número de **componentes** C y de **fases** P presentes en el sistema por:

$$F = C - P + 2$$

Para una **sustancia pura** se tiene que $F = 3 - P$, y los grado de libertad de sistema están representados según la figura anterior. Note que para un sistema simple no pueden existir cuatro fases en equilibrio ya que $F < 0$.

La regla de las fases

Demostración: p y T son 2 variables intensivas que describen el sistema. La composición de las fases del sistema puede definirse por las fracciones molares de $C - 1$ componentes (recordar que $x_A + x_B + \dots = 1$).

Si existen P fases, el número total de variables intensivas es: $\underbrace{P(C - 1)}_{\text{Composición}} + \underbrace{2}_{T, p}$

En el equilibrio para el componente J se cumple que:

$$\mu_{J,\alpha} = \mu_{J,\beta} = \dots \text{para } P \text{ fases, } \alpha, \beta, \text{ etc.}$$

Entonces hay $P - 1$ ecuaciones de equilibrio de fases para cada componente. Luego el número total de ecuaciones de equilibrio para C componentes es: $C(P - 1)$.

Por tanto el número total de variables libres del sistema es:

$F = n^\circ \text{ total de variables intensivas} - n^\circ \text{ total variables en equilibrio}$

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

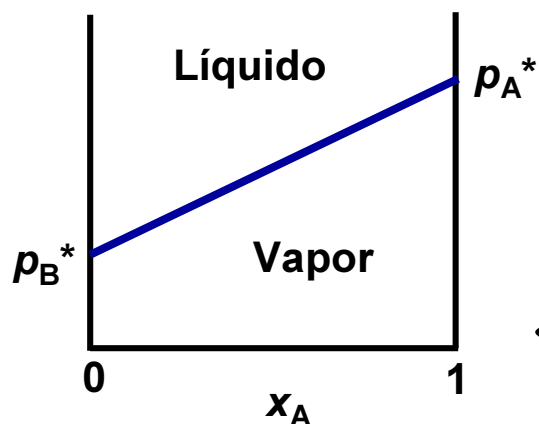
Sistemas de 2 componentes ($C = 2$)

$F = 4 - P$. Si $T = \text{cte} \Rightarrow$

$F' = 3 - P$ (el máximo grado de libertad es 2: presión y composición).

Se puede “mapear” un diagrama de fases con un gráfico p vs. Composición. Si $p = \text{cte}$ otra forma de representación son los diagramas T vs. composición.

Diagramas de p_v vs composición



La presión de vapor de una solución ideal de dos líquidos volátiles es:

$$p = p_A + p_B$$

$$p = x_A p_A^* + x_B p_B^* = x_A p_A^* + (1 - x_A) p_B^*$$

$$\leftarrow p = p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A$$

(relación lineal entre p vs x_A)

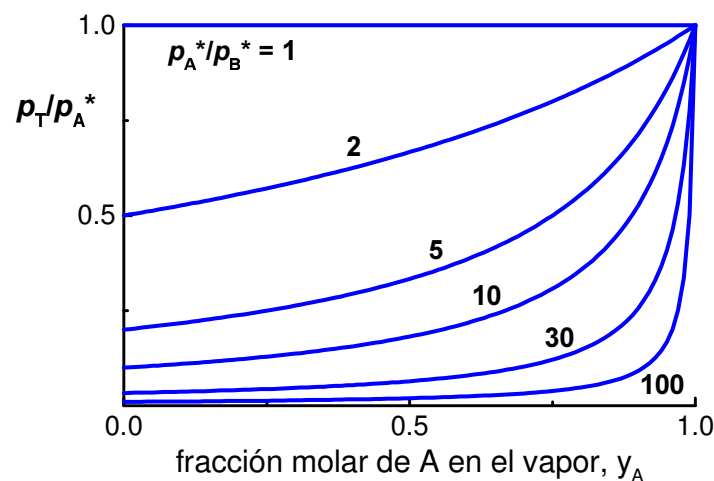
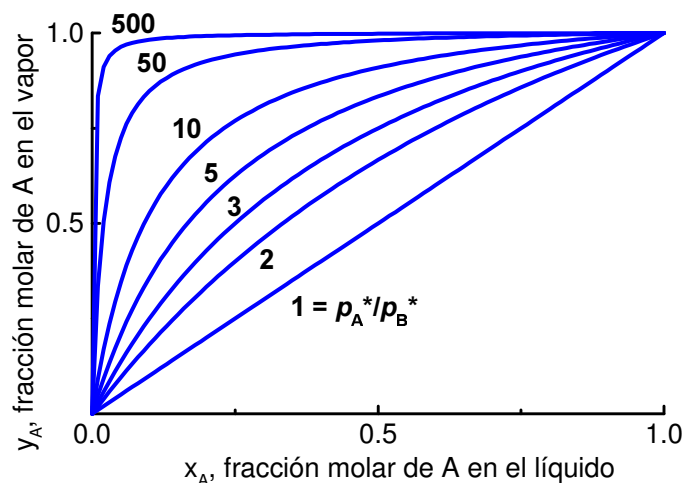
La composición del vapor

La composición del líquido y vapor que están en equilibrio no son necesariamente los mismos. La fracción molar del gas es:

$$y_A = \frac{p_A}{p_T} \quad y \quad y_B = \frac{p_B}{p_T} \quad (1) \quad p_T = p_A + p_B = x_A p_A^* + x_B p_B^* \quad (2)$$

Combinando las ecuaciones 1 y 2: $y_A = \frac{x_A p_A^*}{p_B^* + (p_A^* - p_B^*) x_A} \quad y \quad y_B = 1 - y_A$

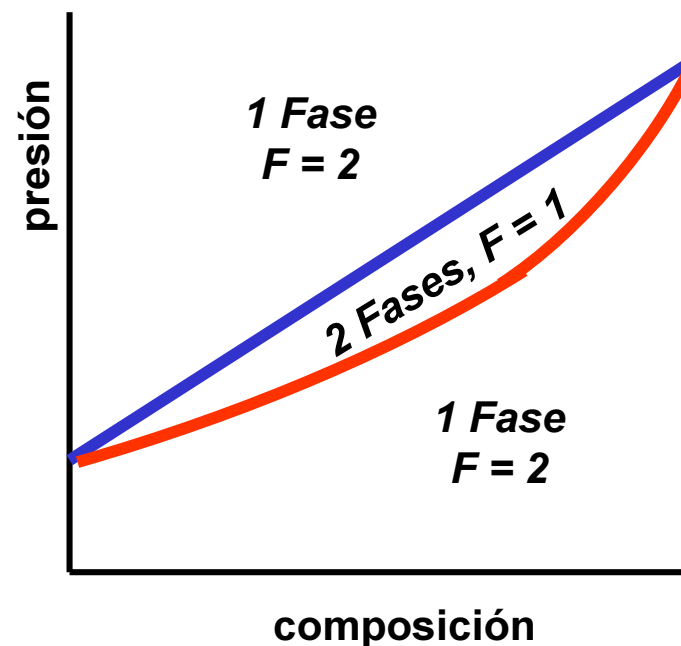
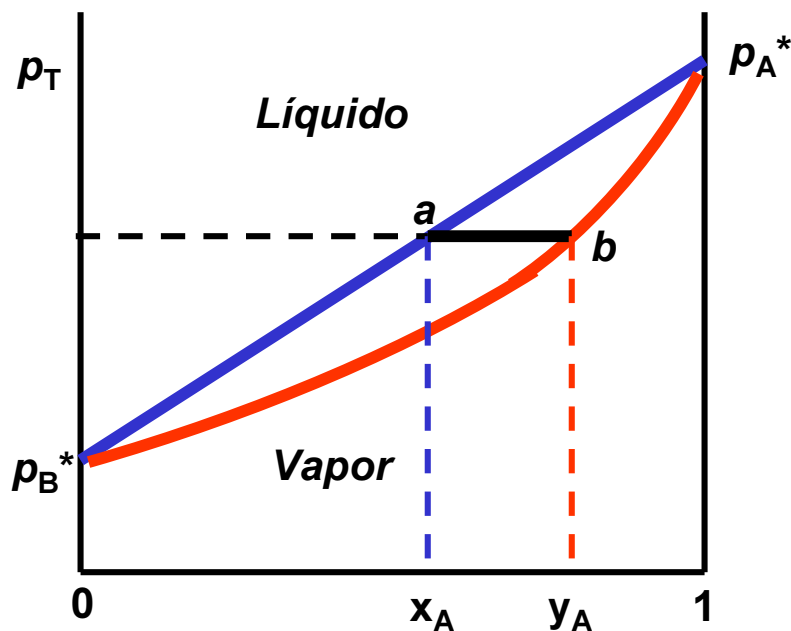
La presión total puede relacionarse con y_A : $p_T = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*) y_A}$



Destilación de líquidos miscibles

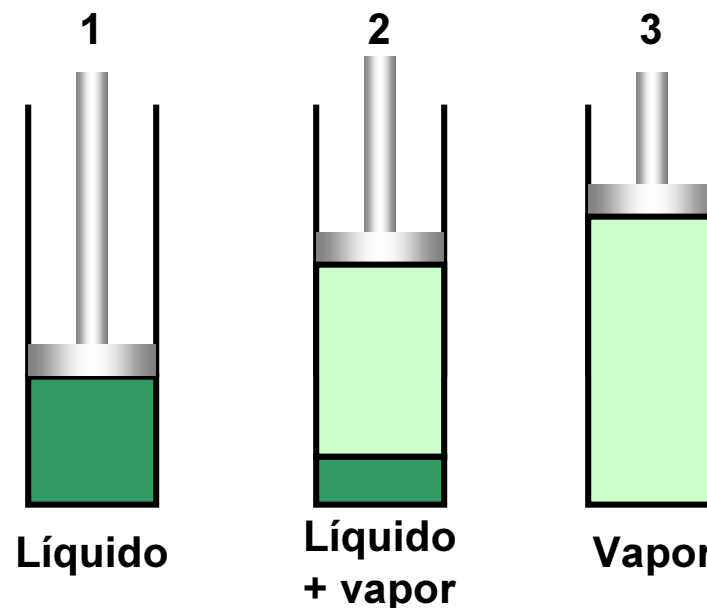
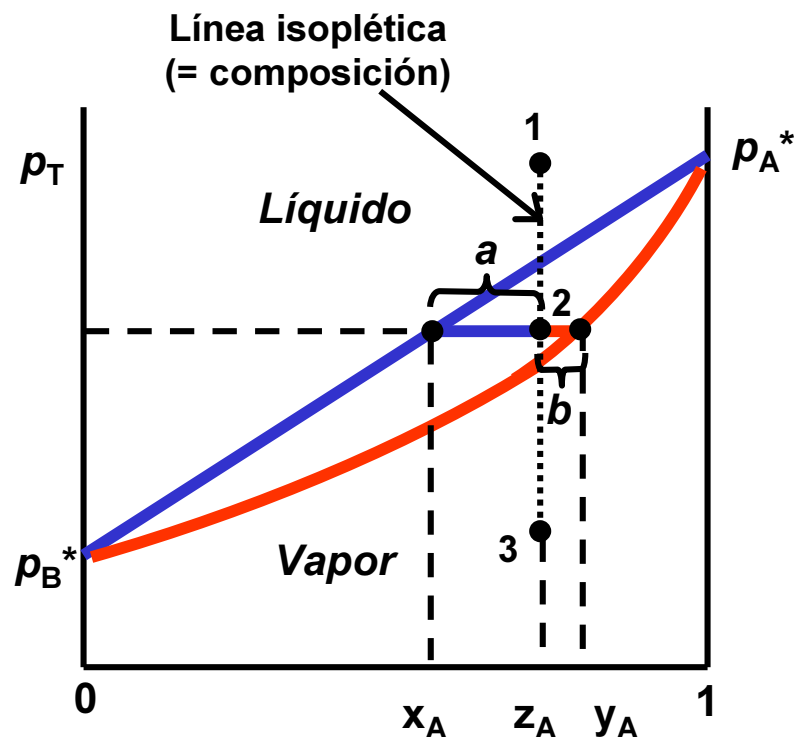
La combinación de: $p_T = p_B^* + (p_A^* - p_B^*)x_A$ y $p_T = \frac{p_A^* p_B^*}{p_A^* + (p_B^* - p_A^*)y_A}$

Líquido
Vapor



El punto **a** indica la presión de vapor de la mezcla de composición x_A . El punto **b** indica la composición del vapor que está en equilibrio con el líquido a esa presión.

Regla de la palanca



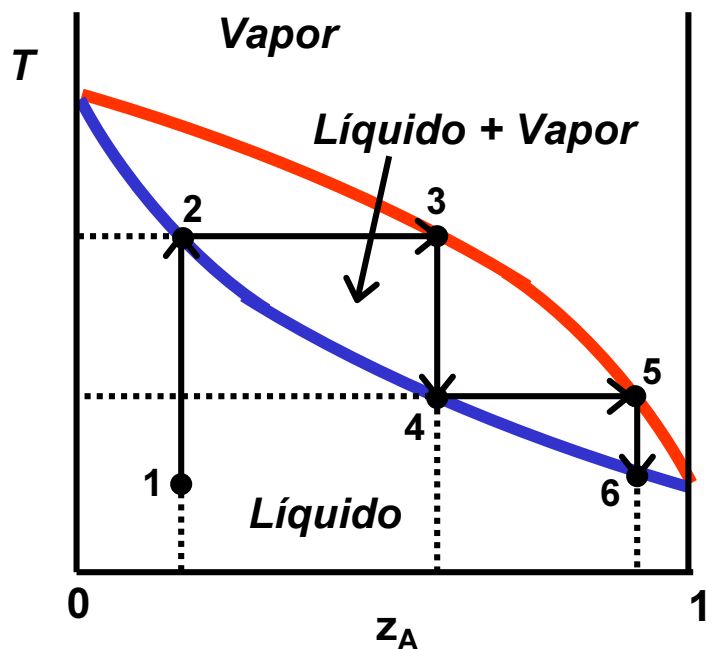
El n° total de moles de la especie A es: $n_T z_A = n_L x_A + n_V y_A$

El n° total de moles es: $n_T = n_L + n_V \Rightarrow n_T z_A = n_L z_A + n_V z_A$

La diferencia de ambas ecuaciones: $n_L (x_A - z_A) = n_V (z_A - y_A)$

$$n_L a = n_V b$$

Diagramas composición-temperatura

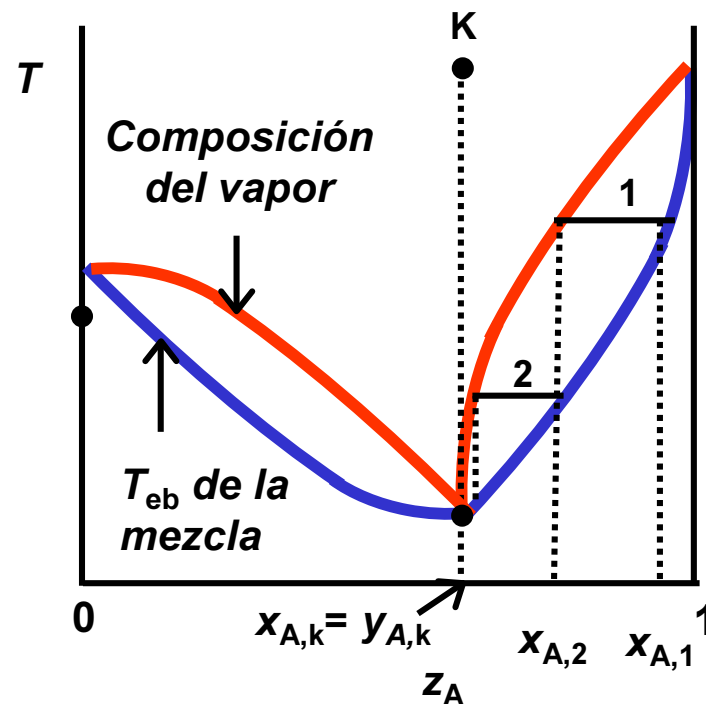
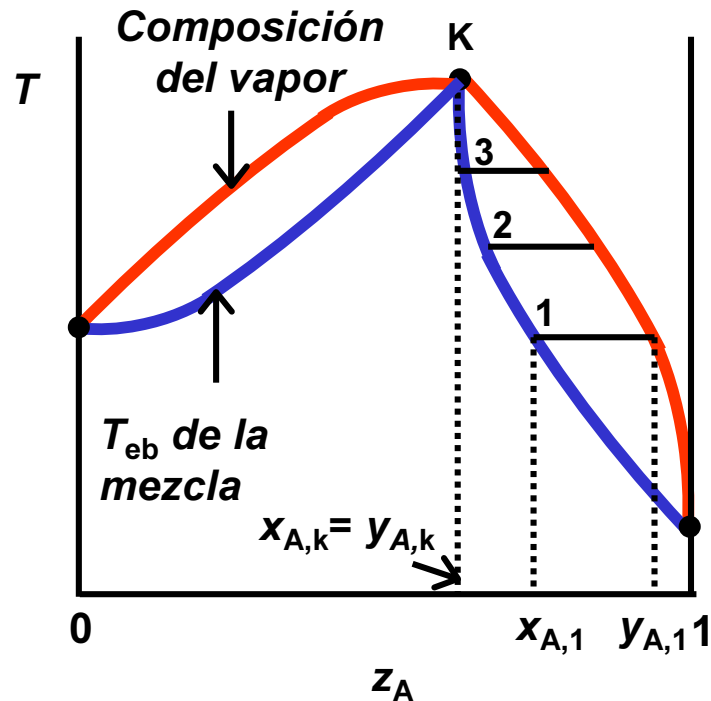


La región entre las dos curvas corresponde al equilibrio líquido-vapor $\Rightarrow F' = 1$, y por tanto a una dada T la composición de cada fase queda fija.

La curva adyacente al estado líquido corresponde a la variación del punto de ebullición de la mezcla con la composición de la misma.

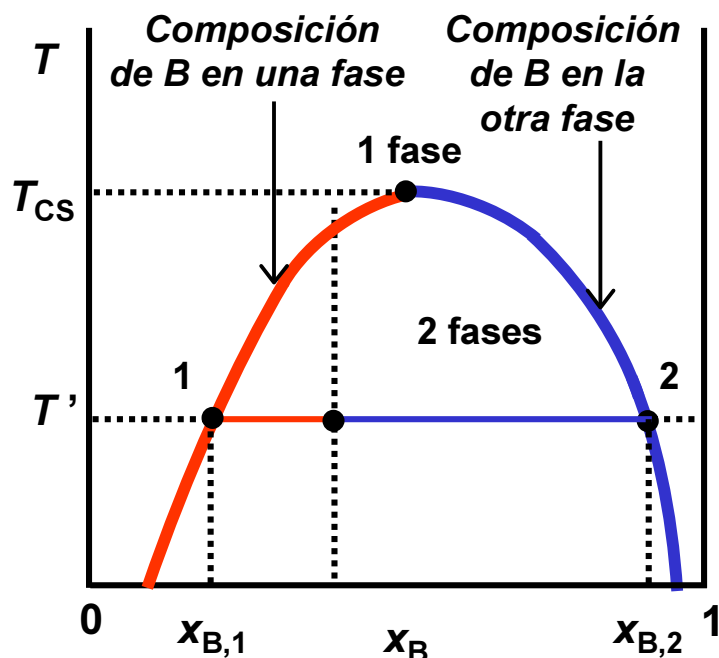
Suponga que se calienta el líquido de composición z_1 hasta T_2 . En ese punto la composición del líquido es también z_1 , pero la pequeña fracción de vapor tiene composición z_3 . El vapor es rico en el componente de menor T_{eb} (más volátil). Si el vapor es condensado en ese punto, se obtiene un líquido más rico en el componente más volátil que en la mezcla original. Si se repite el ciclo tantas veces como necesario se podría separar totalmente el solvente más volátil $\Rightarrow$ **principio de la destilación fraccionada**

Mezclas no ideales: azeótropos



En una mezcla no ideal las interacciones entre los líquidos A – B puede aumentar ($G^E < 0$) o disminuir ($G^E > 0$) la presión de vapor de la mezcla. A las composiciones de mezcla donde la desviación es máxima, la separación de los líquidos por destilación se impide, ya que en esa condición tanto la mezcla líquida y su vapor tienen la misma composición (**azeótropos**), y la mezcla destila como si fuera un líquido puro. (Ej: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, desviación positiva; Etanol + H_2O , desviación negativa).

Diagramas de fase líquido-líquido

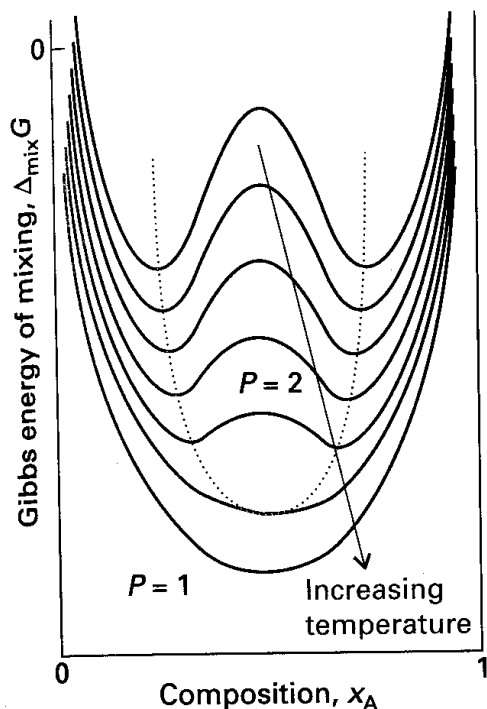


Considere un diagrama $T - x$ para una mezcla de líquidos **parcialmente miscibles**. A T' el agregado de un poco de B produce una solución miscible (1 fase). Si la cantidad de B aumenta, en el punto 1 se produce la separación de **2 fases en equilibrio**. Una de ellas se forma en mayor proporción (B disuelto en A) y la otra de menor proporción es una solución de A saturado en B. A medida que sigue aumentando B, la composición de cada mezcla permanece cte (depende solo de T).

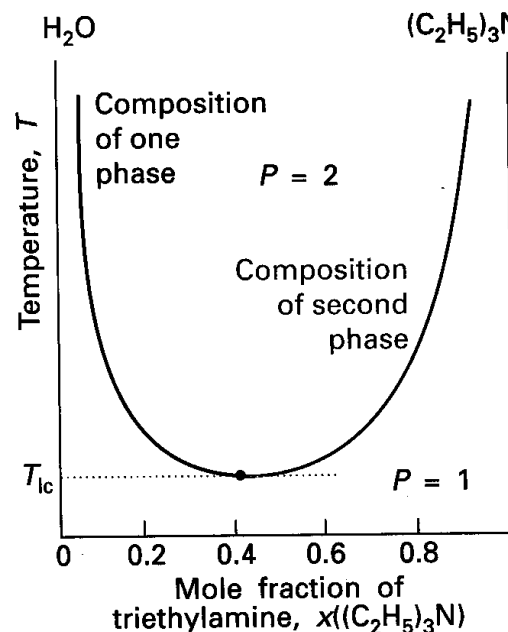
La cantidad de cada fase se modifica una a expensas de la otra. En el punto 2, la cantidad de B presente es suficiente para disolver A, y se vuelve a formar una solución homogénea pero ahora de A en B.

Dependiendo de la naturaleza de la mezcla, existe un valor de temperatura donde por arriba de ese valor la mezcla es **totalmente miscible** en toda proporción (**temperatura crítica superior**).

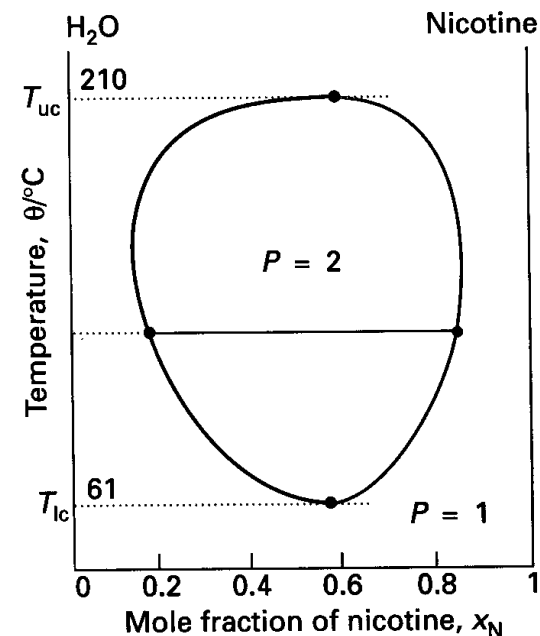
Diagramas de fase líquido-líquido



8.22 The temperature variation of the Gibbs energy of mixing of a system that is partially miscible at low temperatures. A system of composition in the region $P = 2$ forms two phases with compositions corresponding to the two local minima of the curve.



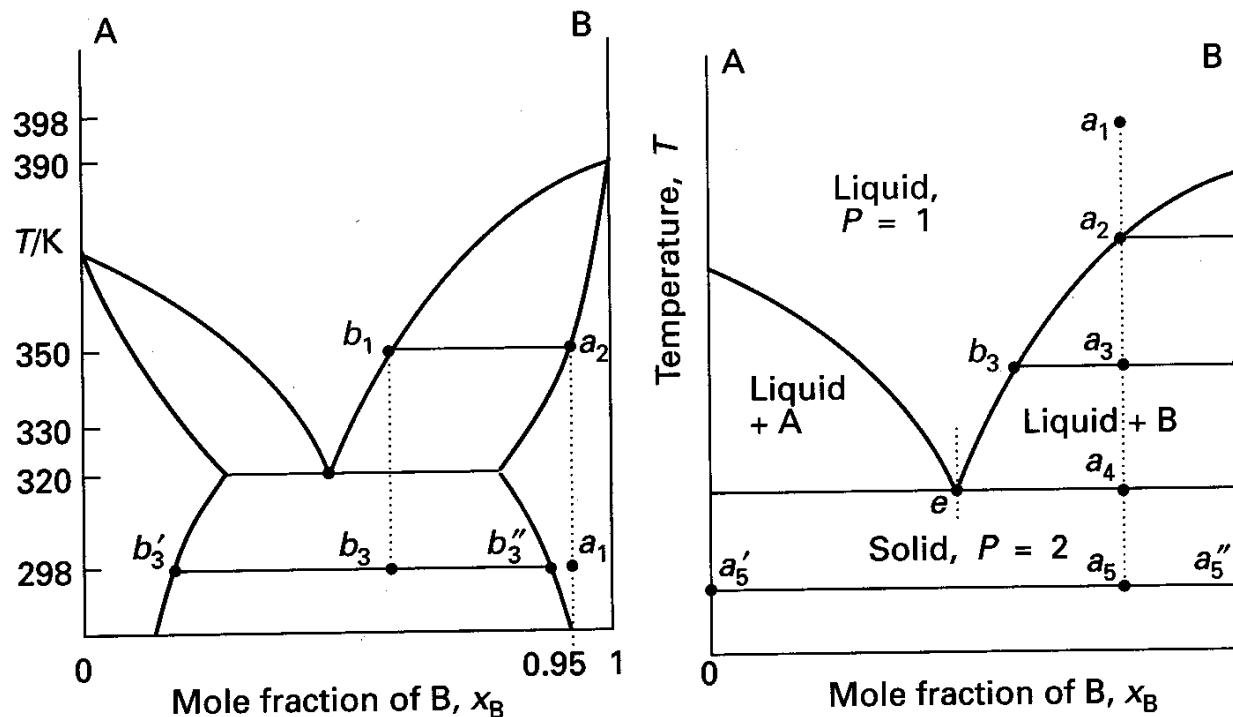
8.23 The temperature-composition diagram for water and triethylamine. This system shows a lower critical temperature at 292 K. The labels indicate the interpretation of the boundaries.



8.24 The temperature-composition diagram for water and nicotine, which has both upper and lower critical temperatures. Note the high temperatures for the liquid (especially the water): the diagram corresponds to a sample under pressure.

Otros sistemas pueden presentar temperatura crítica inferior y en algunos casos se observa ambas temperaturas.

Diagramas de fase líquido-sólido



En algunas mezclas sólidas inmiscibles funden a composición constante (**punto eutéctico**), a una temperatura menor. A otras composiciones se obtienen mezclas de líquido con el sólido insoluble, pero la temperatura de fusión es mayor.

Un ejemplo de mezcla eutéctica es la de 67 % Sn y 33 % Pb que se utiliza para soldar.