

# Equilibrio y cinética: Equilibrio físico

Jesús Hernández Trujillo  
Facultad de Química, UNAM.

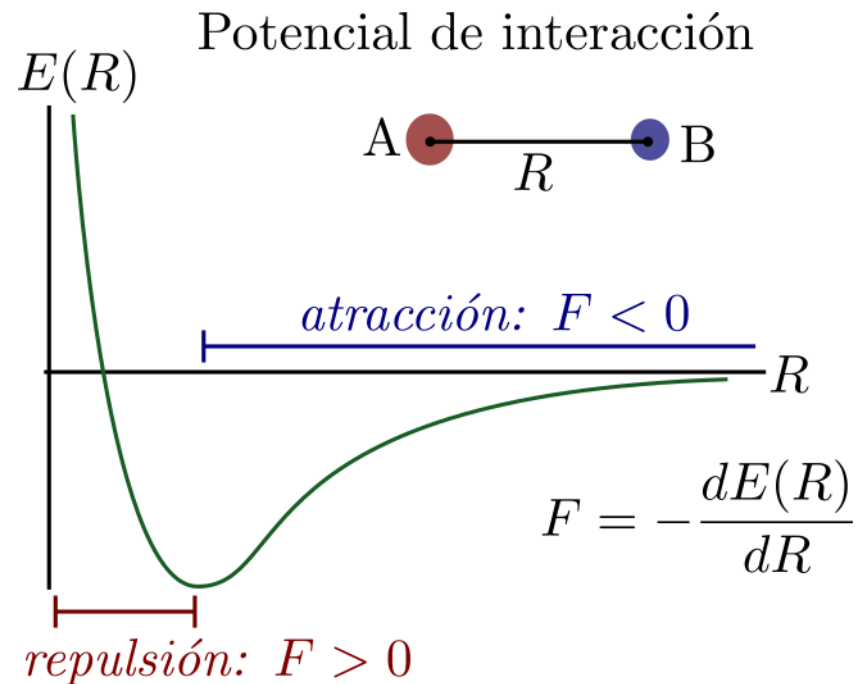
Octubre de 2023

# Interacciones intermoleculares

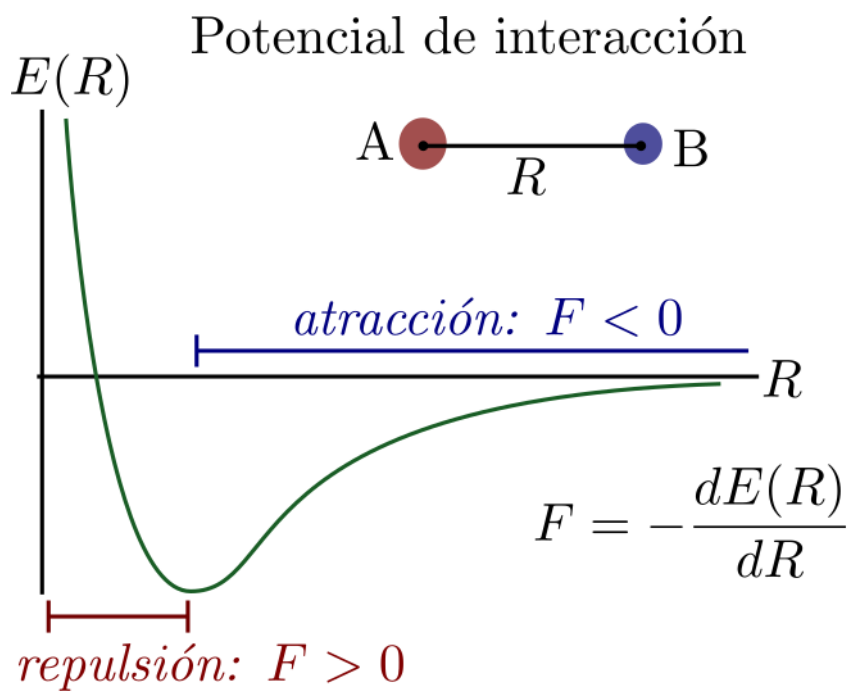
Interacciones  
intermoleculares  
Fases de una sustancia  
pura  
Potencial químico  
Diagrama de fases  
Diagrama  $p$ - $T$   
Fenómeno crítico  
Diagrama  $p$ - $V$ - $T$   
Diagrama  $p$ - $V$   
Regla de las fases de  
Gibbs

## A nivel microscópico:

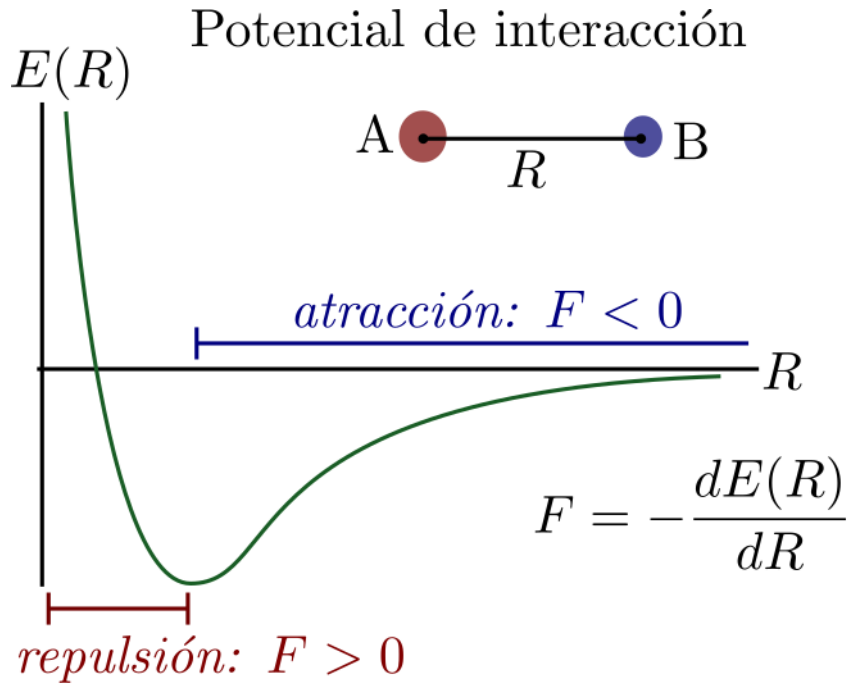
- En el modelo del gas ideal, los átomos o moléculas no interactúan.
- En un sistema real, existen fuerzas de atracción o repulsión.



- Las fuerzas repulsivas son importantes cuando las moléculas están cerca
- Las fuerzas atractivas son importantes a distancias intermedias
- A distancias grandes, las moléculas no interactúan de manera significativa



- Las interacciones intermoleculares son más fuertes en los sólidos y más débiles en los gases
- La forma de la curva de energía potencial concuerda cualitativamente con resultados experimentales

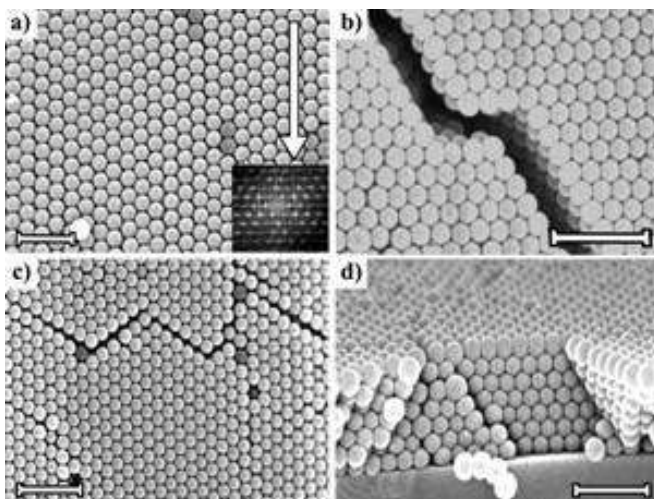
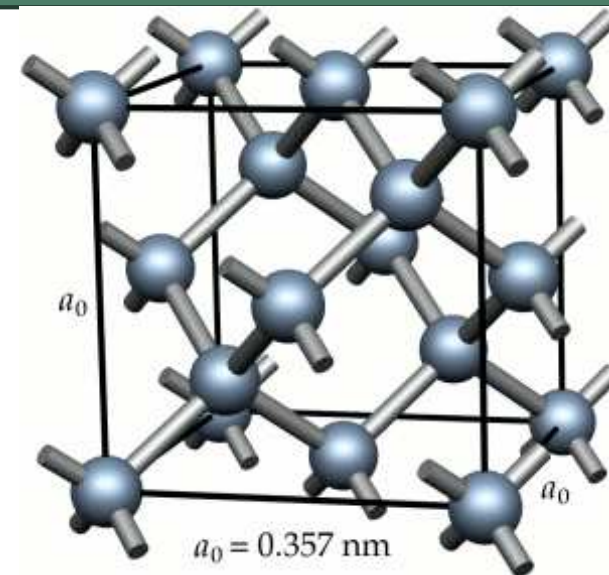


Además:

- **Sólido cristalino:**

Las moléculas se arreglan en un patrón tridimensional periódico

*diamante*



Aunque puede haber defectos

En promedio, las fuerzas atractivas y repulsivas se balancean entre sí; los átomos oscilan en torno a su posición de equilibrio

⇒ También hay sólidos amorfos

## ■ Líquido:

- En promedio, las moléculas no están en una sola posición.
- Las distancias intermoleculares aumentan al pasar de sólido a líquido (excepto el agua a 1 atm y  $\approx 4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).
- Menor orden que en un sólido.

■ En ocasiones hay orden local importante (cristales líquidos)

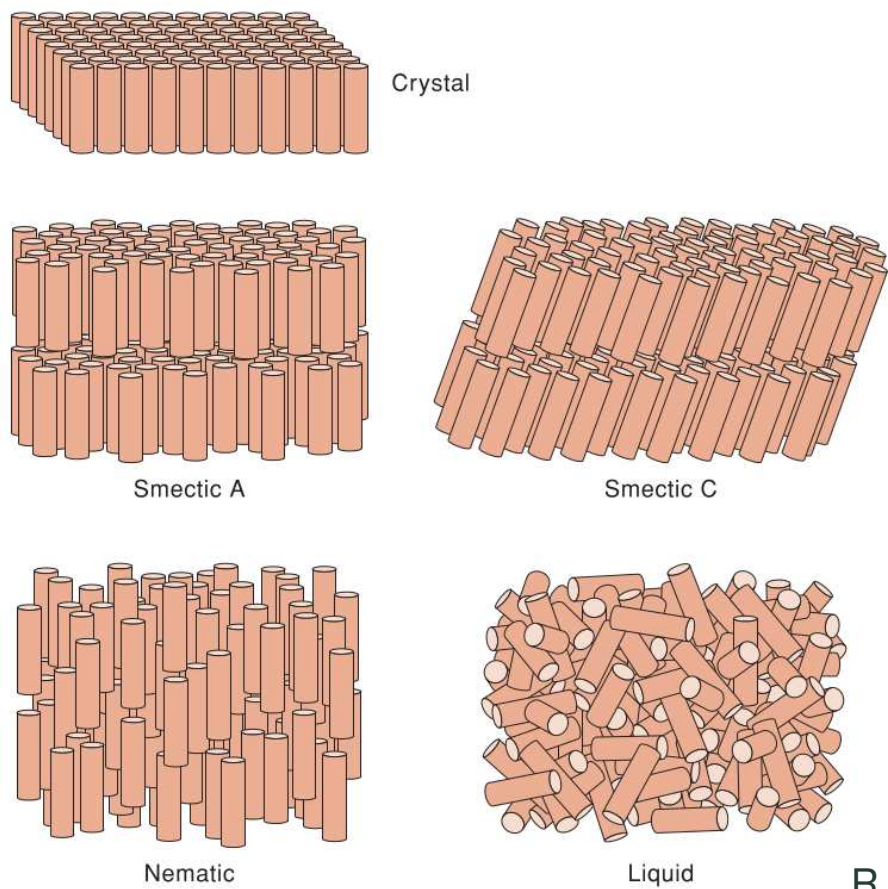


Figure 19.12

R. Chang, J. W. Thoman Jr., *Physical Chemistry for the Chemical Sciences*  
University Science Books 2014

⇒ También hay vidrios  
(líquidos de alta viscosidad fuera de equilibrio)

## ■ Gas:

- Las moléculas están lejos unas de otras y no hay orden molecular.
- A baja densidad ( $p$  baja y  $T$  alta): fuerzas intermoleculares pequeñas (comportamiento ideal).
- A  $p$  moderada o alta: fuerzas intermoleculares que conducen a desviaciones del comportamiento ideal.

# Fases de una sustancia pura

Interacciones  
intermoleculares  
Fases de una sustancia  
pura

Potencial químico

Diagrama de fases

Diagrama  $p$ - $T$

Fenómeno crítico

Diagrama  $p$ - $V$ - $T$

Diagrama  $p$ - $V$

Regla de las fases de  
Gibbs

Una sustancia que tiene una composición química fija se llama una **sustancia pura**.

Ejemplos:

- El aire puede considerarse una sustancia pura pues su composición química es uniforme en ciertas condiciones.
- El agua es una sustancia pura.
- Una mezcla aceite – agua no es una sustancia pura.
- Una solución acuosa de NaCl en equilibrio con su vapor no es una sustancia pura (la composición química del líquido es diferente a la del vapor).



## Fase de una sustancia:

Forma de la materia que es uniforme en composición química y en estado físico

fase {  
sólida  
líquida  
gaseosa  
plasma (gases de átomos ionizados + electrones)

Además:

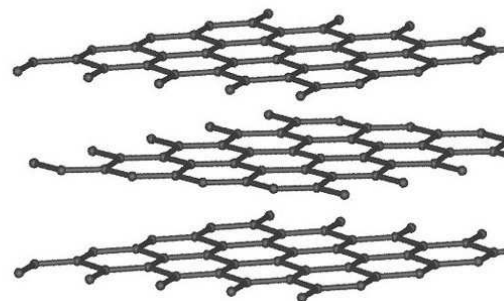
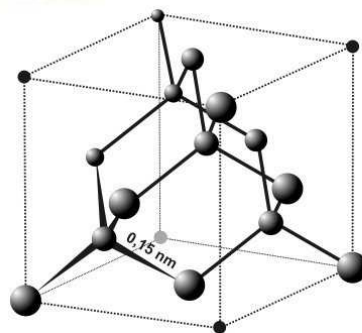
- Geles
- Emulsiones
- Nanopartículas

- Los sólidos son más estables que los líquidos a bajas temperaturas; los líquidos y gases, a altas temperaturas.
  - Una sustancia puede tener varias fases sólidas, cada una con estructura molecular diferente (polimorfismo).
- 

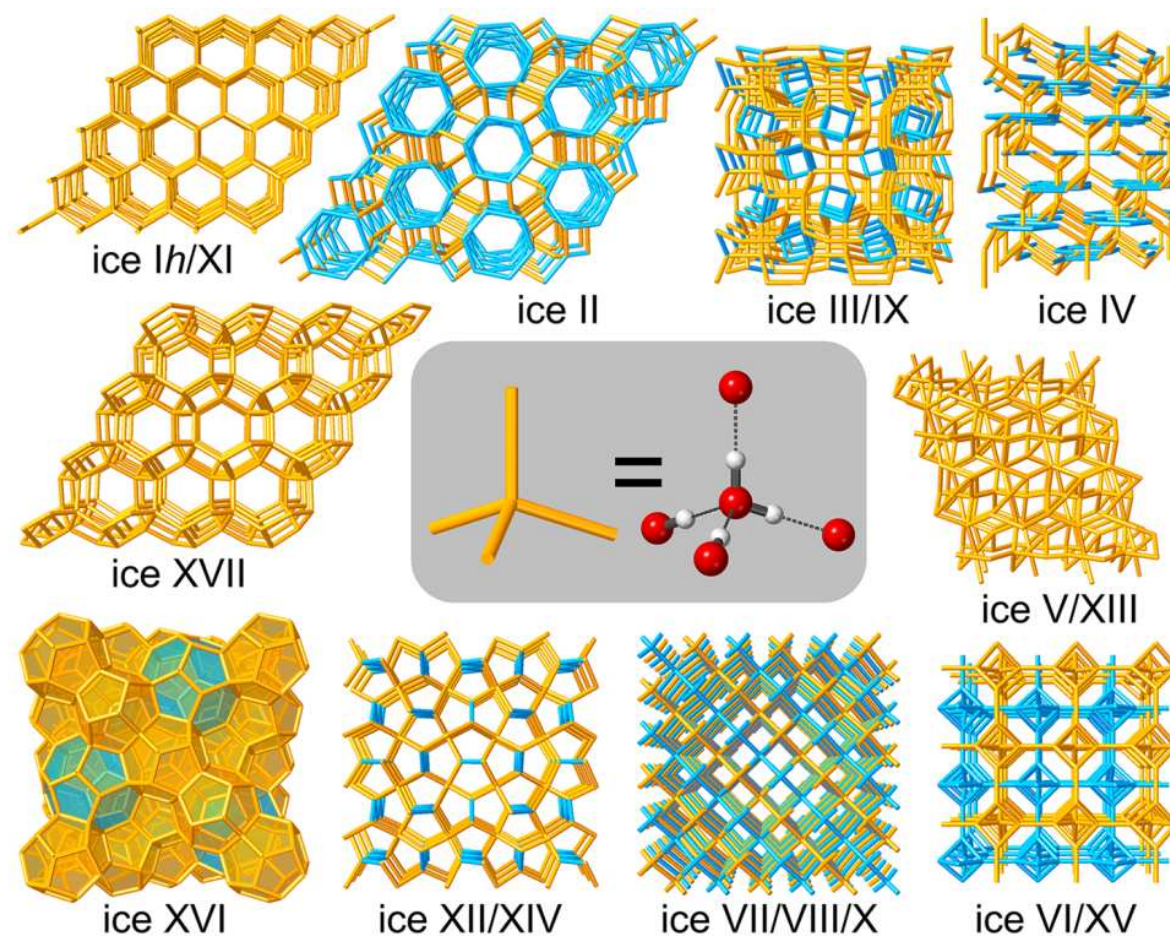
Ejemplos:

- El hierro tiene 3 fases sólidas.
- El helio tiene 2 fases líquidas.

- El carbono existe como diamante o grafito como sólido.



- El agua tiene 17 fases sólidas.



*J. Chem. Phys.* **150**, 060901 (2019); doi: 10.1063/1.5085163

- Interacciones intermoleculares
- Fases de una sustancia pura
- Potencial químico
- Diagrama de fases
- Diagrama  $p$ - $T$
- Fenómeno crítico
- Diagrama  $p$ - $V$ - $T$
- Diagrama  $p$ - $V$
- Regla de las fases de Gibbs

- **Transición de fase:** la conversión espontánea de una fase a otra.
- A cierta presión, la transición ocurre a una temperatura específica,  $T_{tr}$  (temperatura de transición).

|             |                |            |
|-------------|----------------|------------|
| fusión:     | sólido–líquido | $T_f$      |
| ebullición: | líquido–gas    | $T_{eb}$   |
| sublimación | sólido–vapor   | $T_{subl}$ |

- ⇒  $\mu$  permite estudiar la estabilidad de una fase dadas  $T, p$
- ⇒ La fase más estable es la que tiene el menor valor de  $\mu$
- ⇒ Cuando  $T = T_{tr}$ , las fases tienen los mismos valores de  $\mu$

Recordar que partir de

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dp \quad (1)$$

se obtiene

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_p = -\bar{S}(T, p) \quad (2)$$

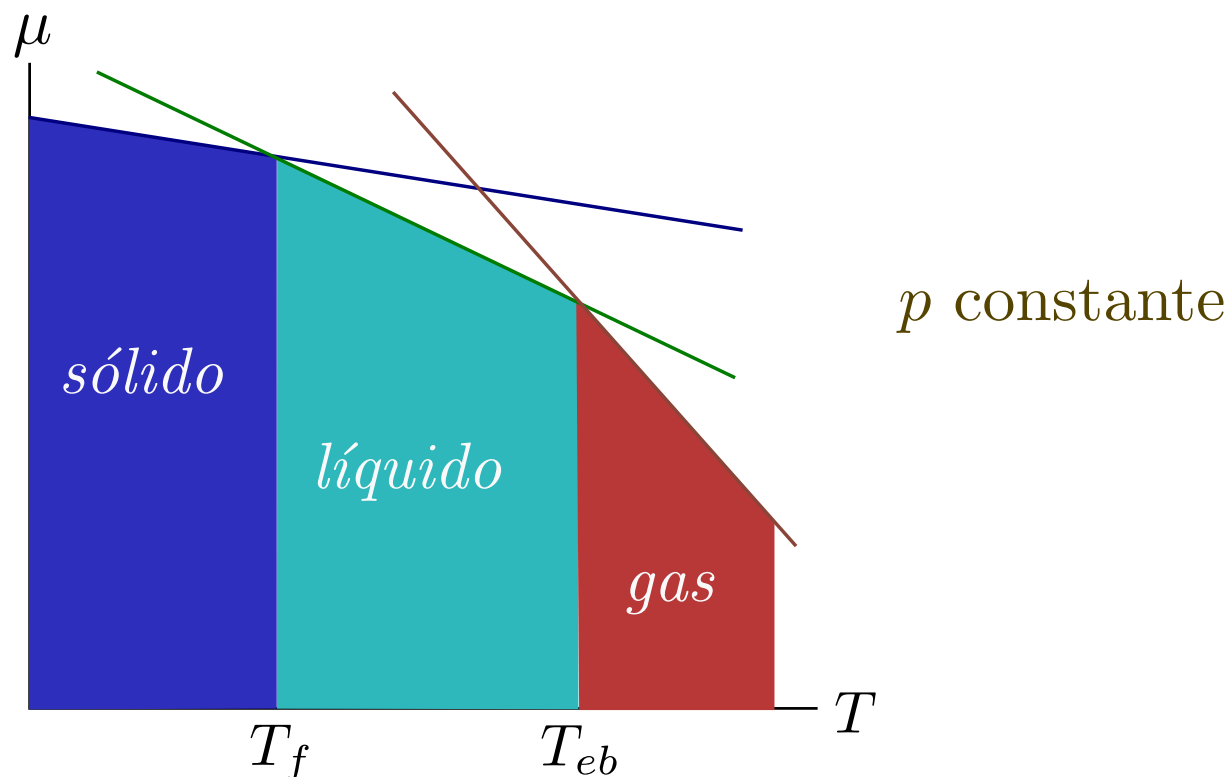
$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_T = \bar{V}(T, p) \quad (3)$$

Además:

$$\bar{S}_s < \bar{S}_\ell < \bar{S}_g \quad (4)$$

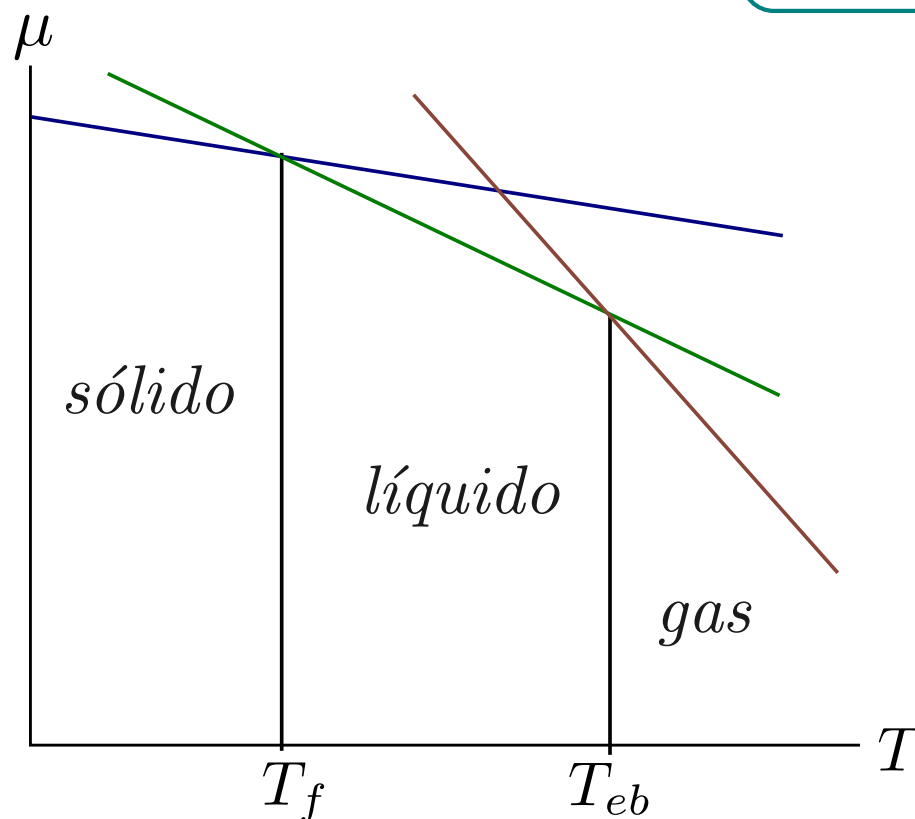
$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p = -\bar{S}$$

¿Para qué fase cambia  
más rápido  $\mu$  con  $T$ ?



El efecto de  $p$  sobre  $\mu$  es mayor para un gas que para un líquido o un sólido y afecta las transiciones de fase.

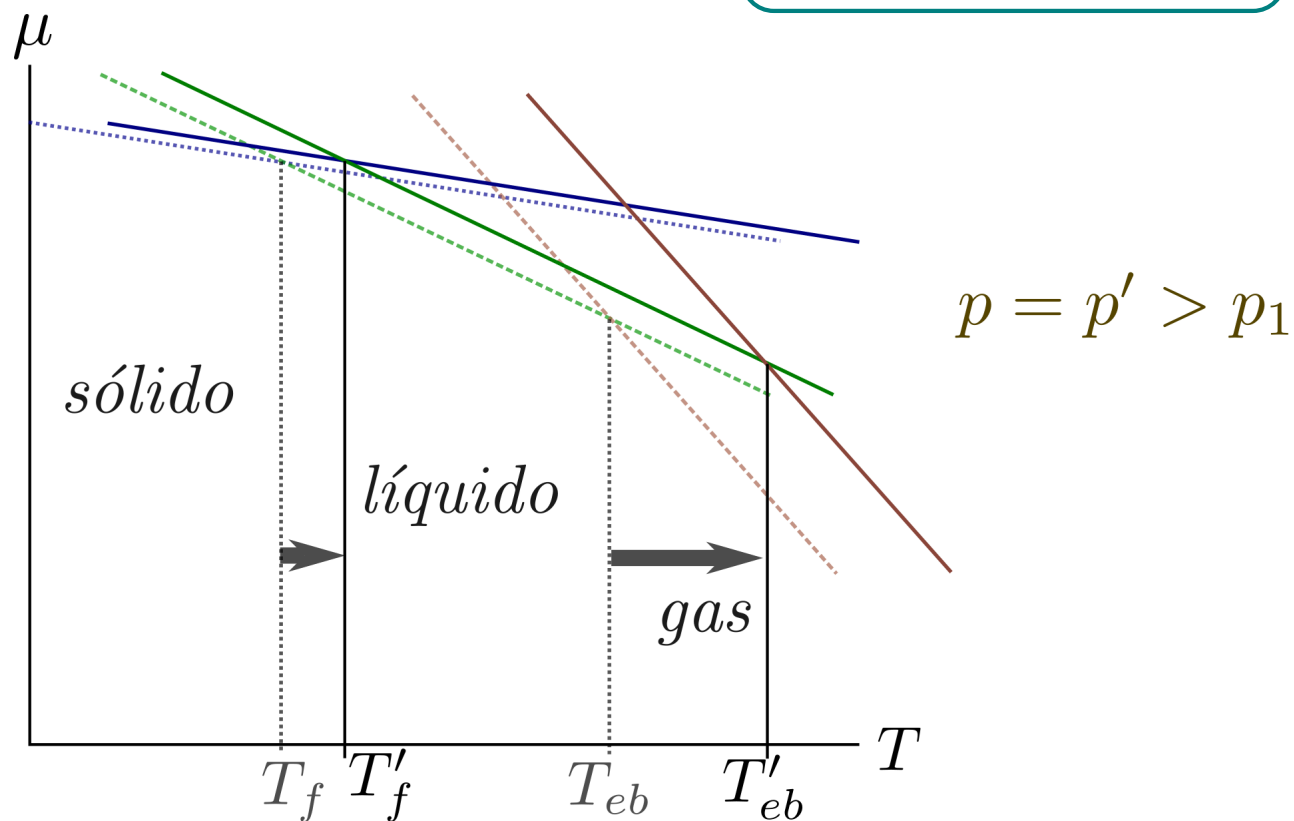
$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \bar{V}$$



Interacciones  
intermoleculares  
Fases de una sustancia  
pura  
Potencial químico  
Diagrama de fases  
Diagrama  $p$ - $T$   
Fenómeno crítico  
Diagrama  $p$ - $V$ - $T$   
Diagrama  $p$ - $V$   
Regla de las fases de  
Gibbs

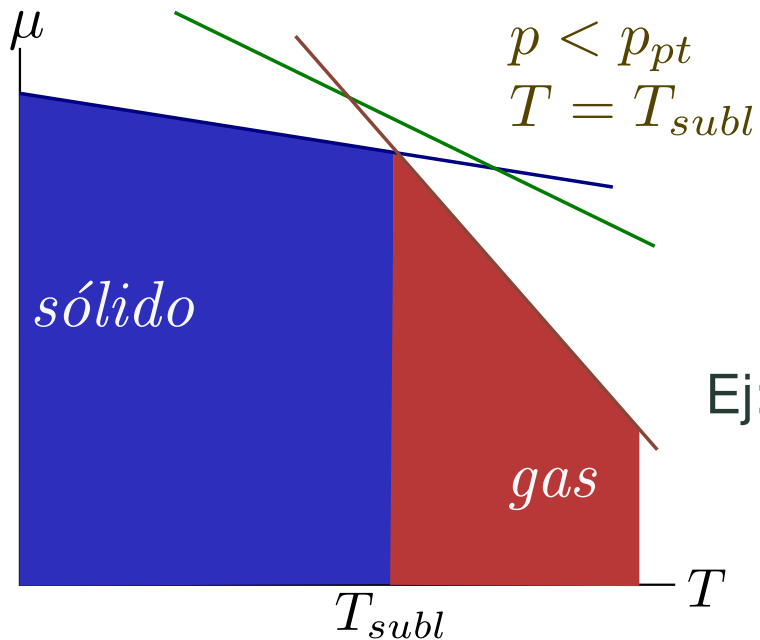
El efecto de  $p$  sobre  $\mu$  es mayor para un gas que para un líquido o un sólido y afecta las transiciones de fase.

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



Interacciones  
intermoleculares  
Fases de una sustancia  
pura  
Potencial químico  
Diagrama de fases  
Diagrama  $p$ - $T$   
Fenómeno crítico  
Diagrama  $p$ - $V$ - $T$   
Diagrama  $p$ - $V$   
Regla de las fases de  
Gibbs

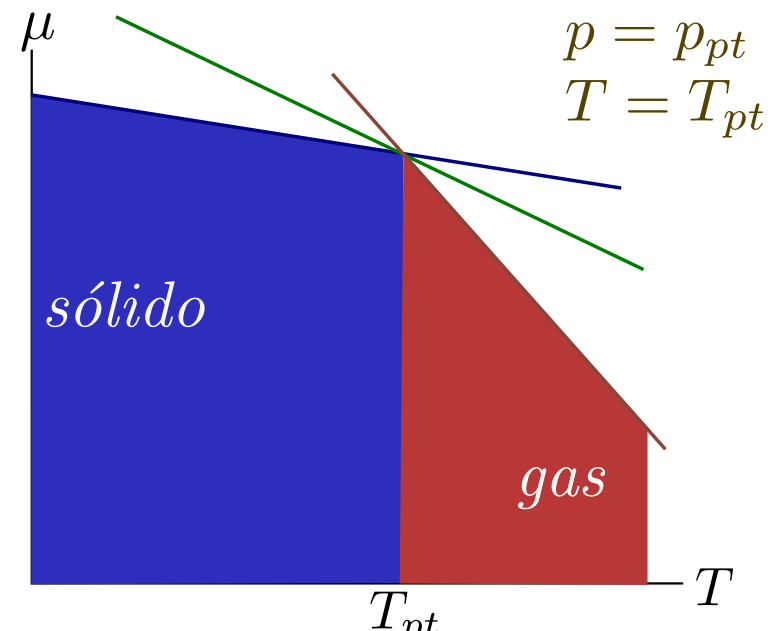
## sublimación:



Ej: sublimación de  $\text{CO}_2$  a 298 K, 1 bar

## Punto triple:

Ej:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T_{pt}=273.16\text{ K}$ ,  
 $p_{pt}=6.11\text{ Pa}$



- Para valores dados de  $p$  y  $T$ , una sustancia pura se puede encontrar en una, dos o tres fases en equilibrio
- Un diagrama de fases  $p$ - $T$  muestra gráficamente esta información

De otra manera:

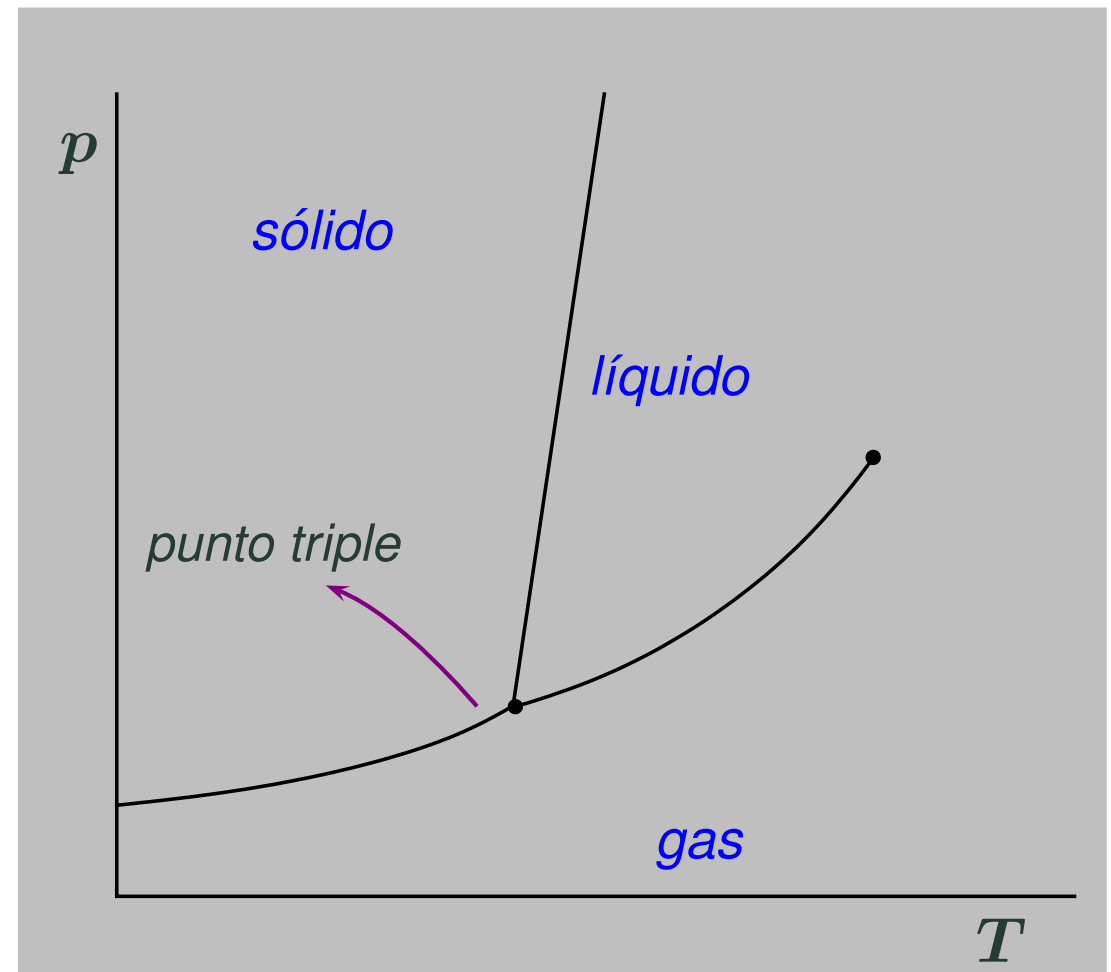
**Diagrama de fases:** Muestra las regiones de estabilidad termodinámica ( $p$ - $V$ - $T$ ) de las fases de una sustancia pura o una mezcla.

# Diagrama $p$ - $T$

Interacciones  
intermoleculares  
Fases de una sustancia  
pura  
Potencial químico  
Diagrama de fases  
Diagrama  $p$ - $T$   
Fenómeno crítico  
Diagrama  $p$ - $V$ - $T$   
Diagrama  $p$ - $V$   
Regla de las fases de  
Gibbs

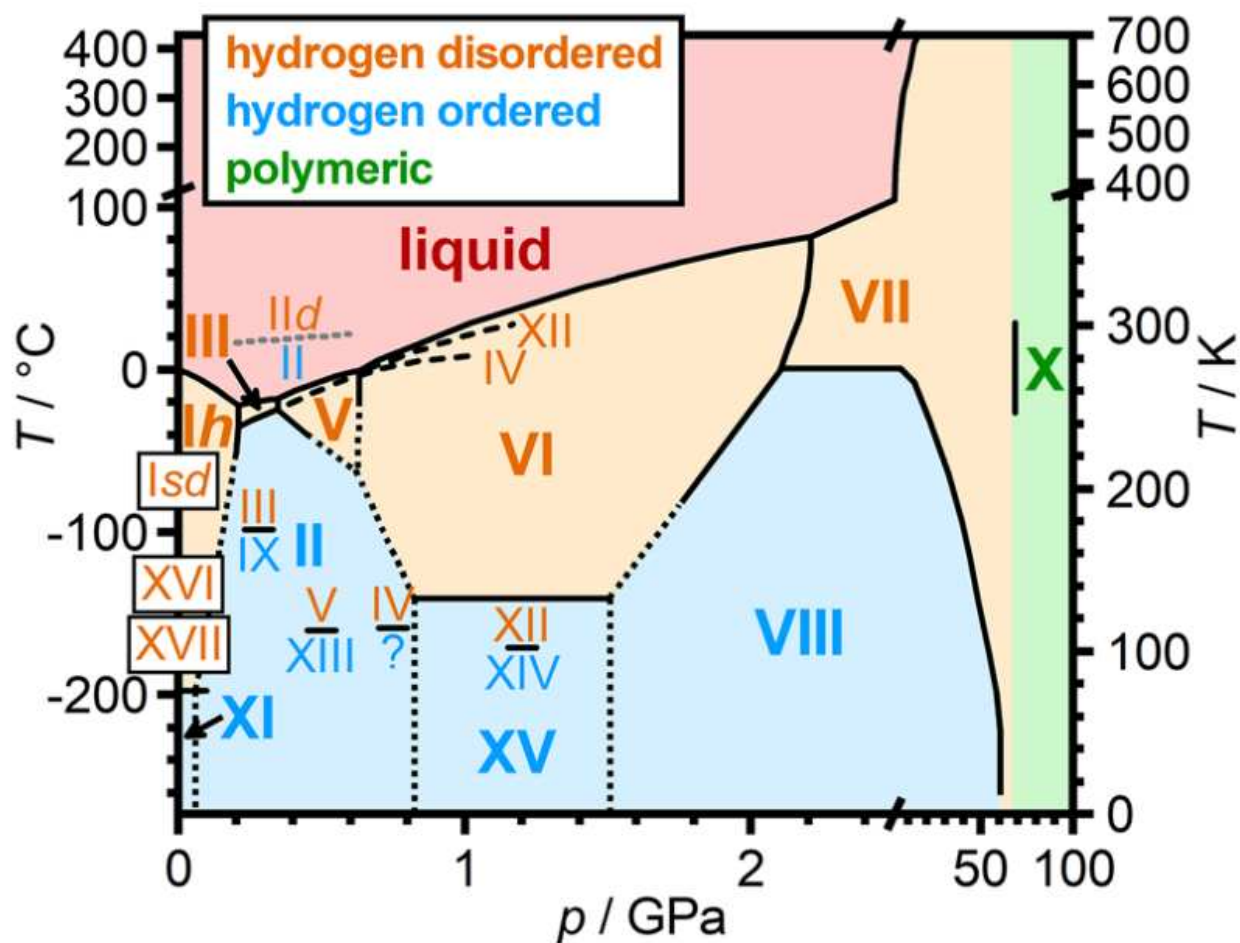
- Existen regiones de existencia de fases
- Hay regiones de co-existencia entre las fases:

|       |       |         |
|-------|-------|---------|
| $s-s$ | $s-l$ | $s-g$   |
| $l-l$ | $l-g$ | $s-l-g$ |

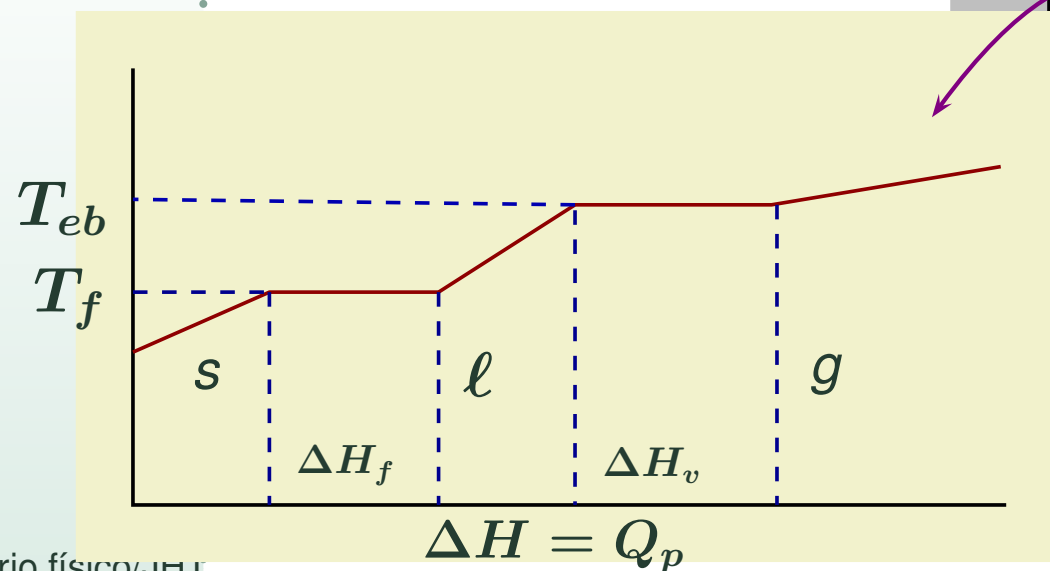
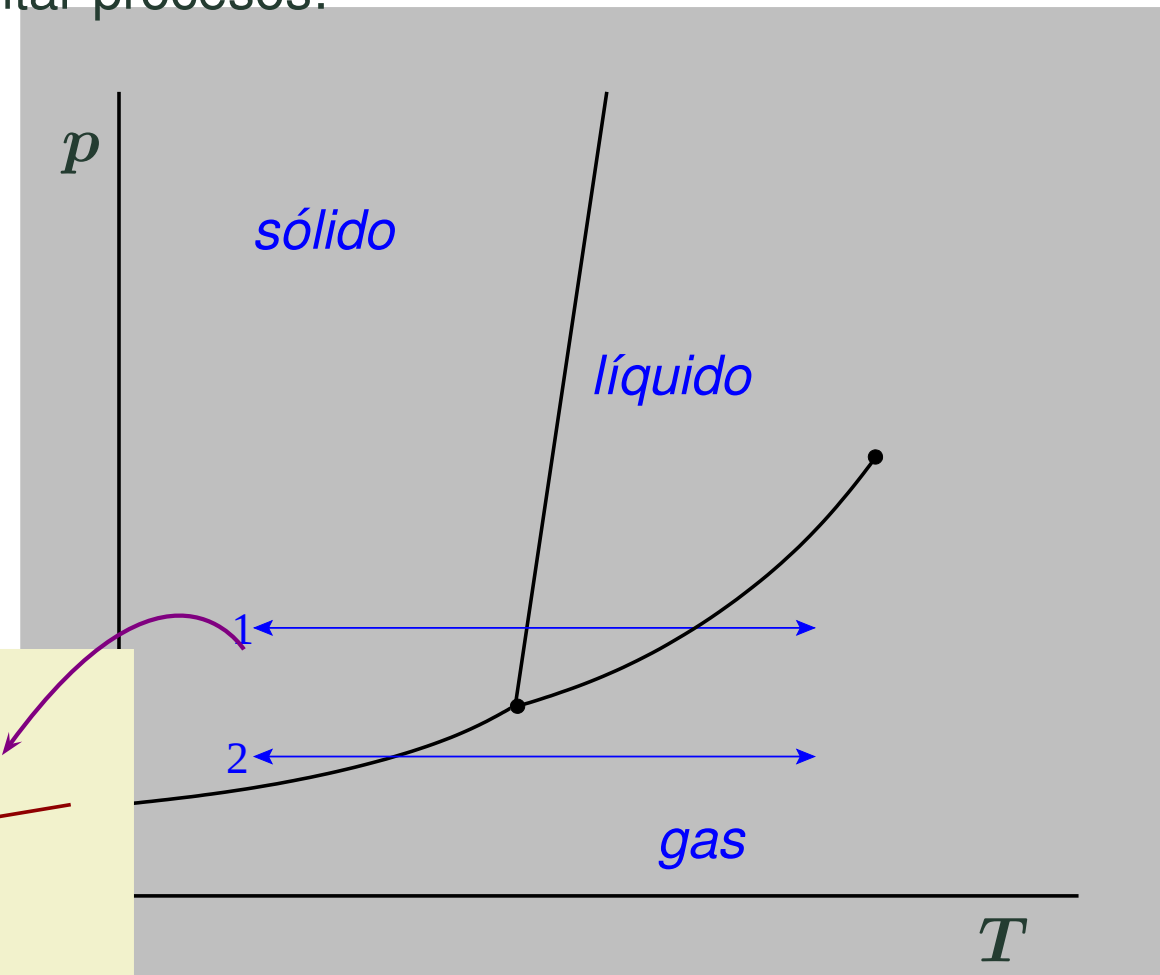


Cuando hay polimorfismo:

Diagrama  $p - T$  del agua

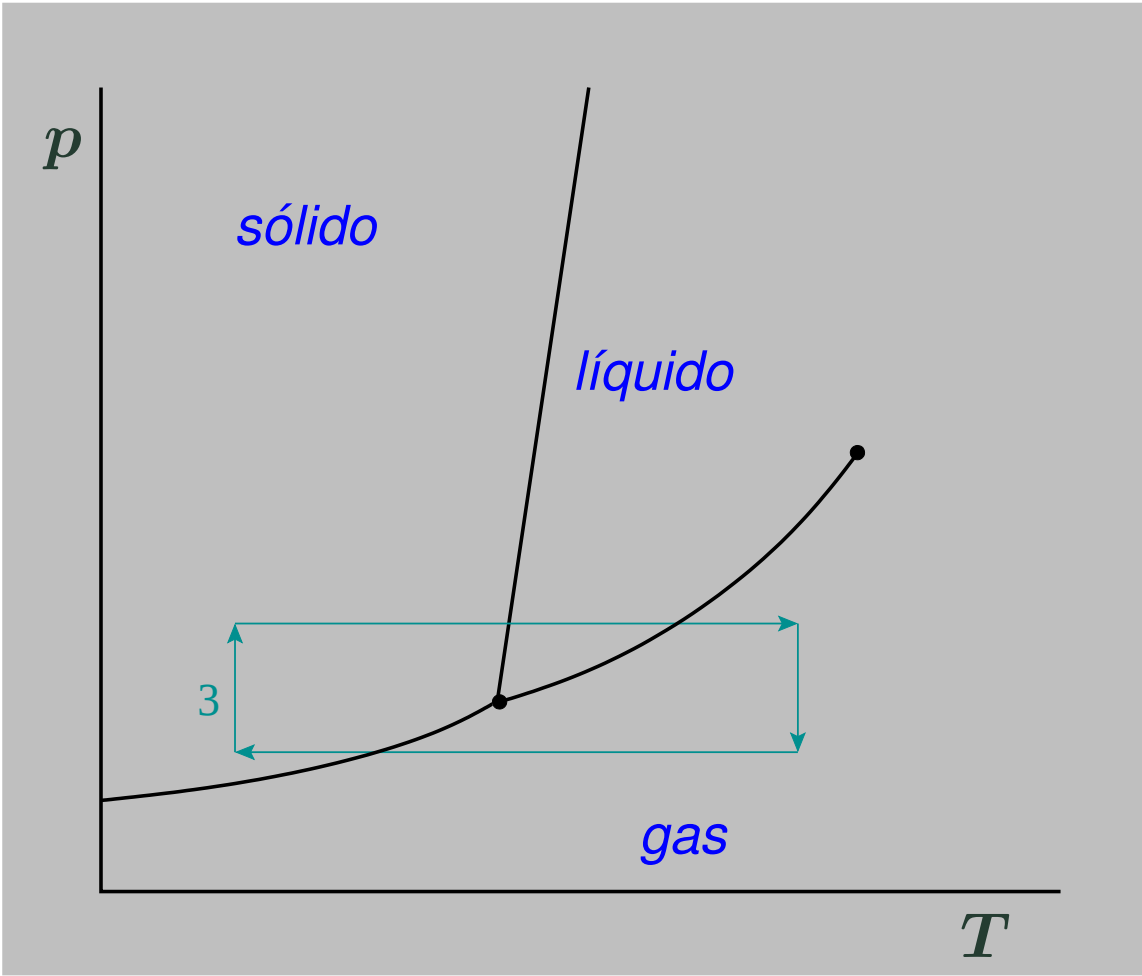


Es posible representar procesos:

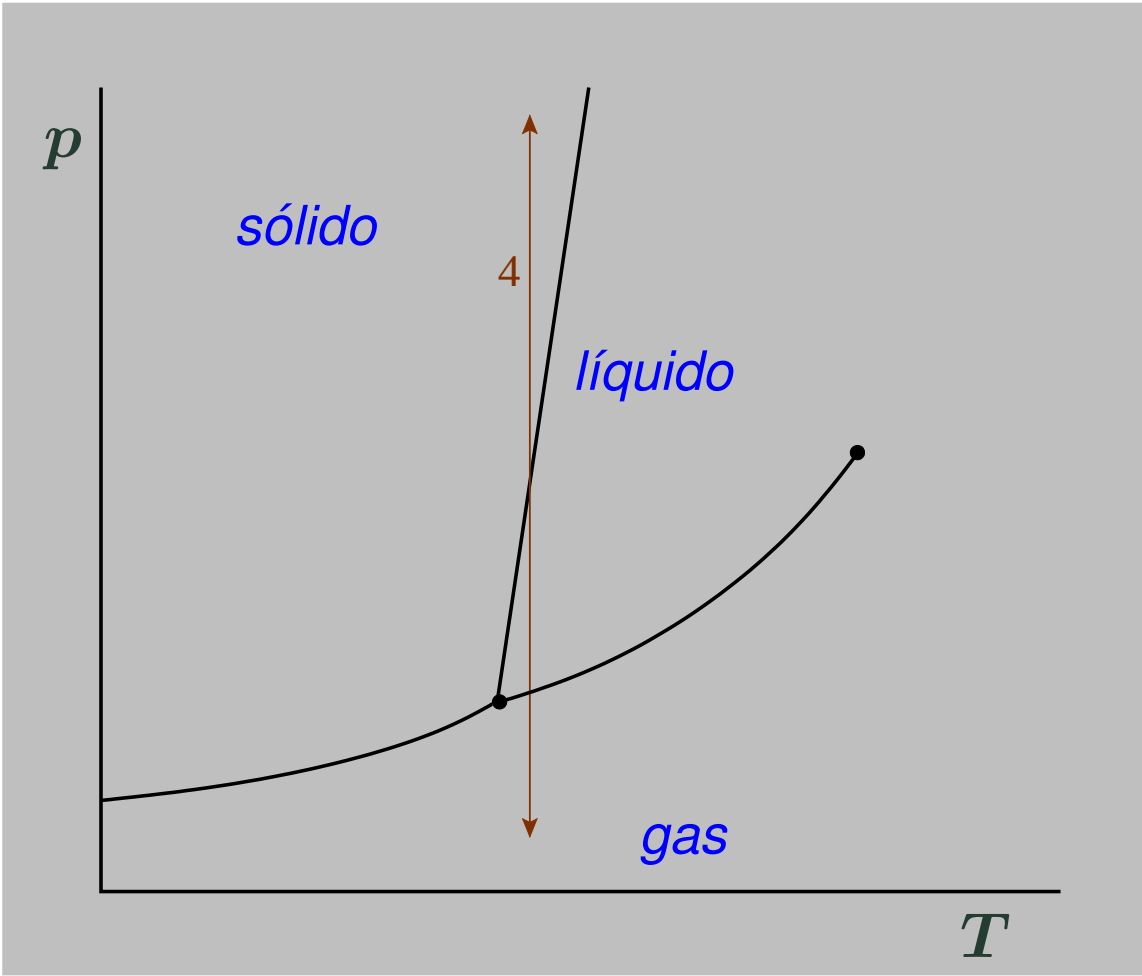


- Interacciones intermoleculares
- Fases de una sustancia pura
- Potencial químico
- Diagrama de fases
- Diagrama  $p$ - $T$
- Fenómeno crítico
- Diagrama  $p$ - $V$ - $T$
- Diagrama  $p$ - $V$
- Regla de las fases de Gibbs

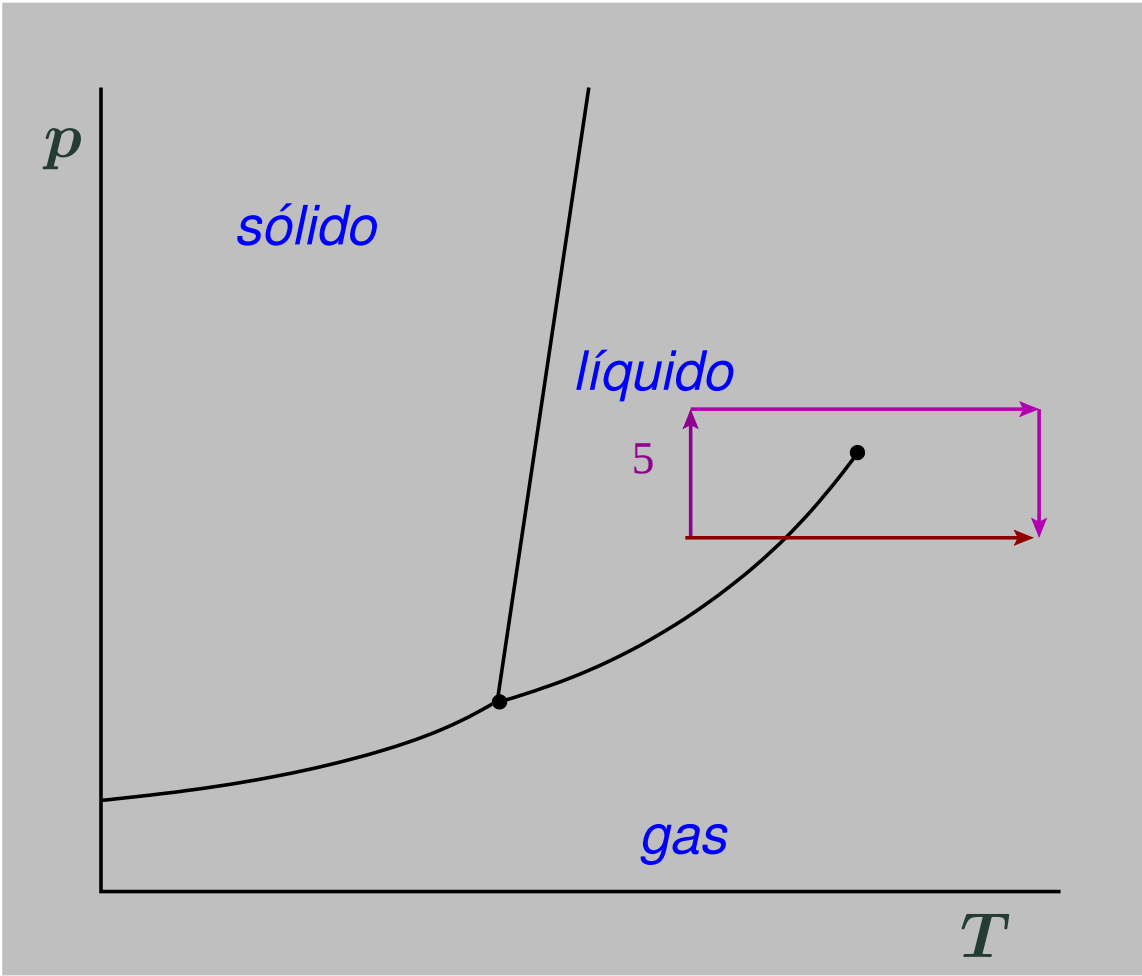
# Un proceso cíclico:



- Interacciones intermoleculares
- Fases de una sustancia pura
- Potencial químico
- Diagrama de fases
- Diagrama  $p$ - $T$
- Fenómeno crítico
- Diagrama  $p$ - $V$ - $T$
- Diagrama  $p$ - $V$
- Regla de las fases de Gibbs

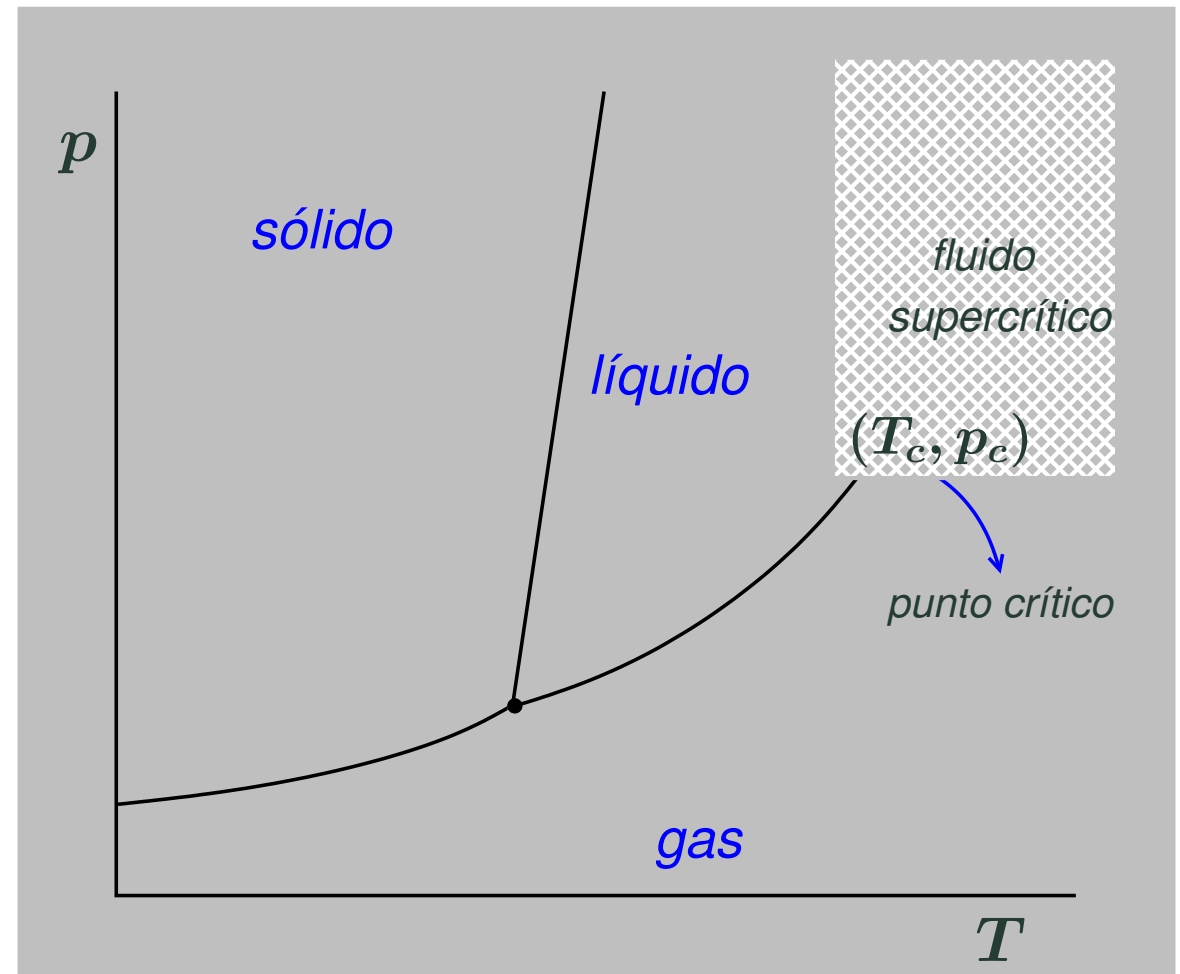


- Interacciones intermoleculares
- Fases de una sustancia pura
- Potencial químico
- Diagrama de fases
- Diagrama  $p$ - $T$
- Fenómeno crítico
- Diagrama  $p$ - $V$ - $T$
- Diagrama  $p$ - $V$
- Regla de las fases de Gibbs



# Fenómeno crítico

Interacciones  
intermoleculares  
Fases de una sustancia  
pura  
Potencial químico  
Diagrama de fases  
Diagrama  $p$ - $T$   
Fenómeno crítico  
Diagrama  $p$ - $V$ - $T$   
Diagrama  $p$ - $V$   
Regla de las fases de  
Gibbs



⇒ Cuando  $T > T_c, p > p_c$ :  $\rho_l = \rho_g$



Ejemplo: CO<sub>2</sub>:  
 $T_c=304.13$  K,  $p_c=73.75$  bar

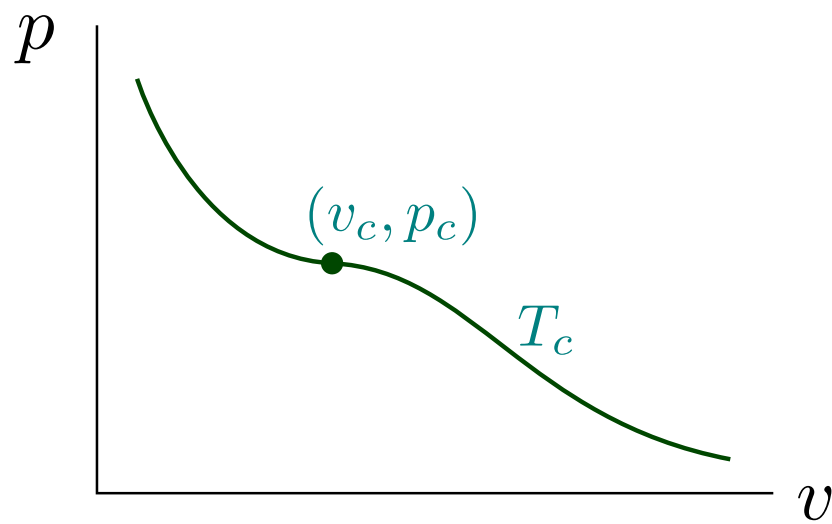
Ver también:

<https://www.youtube.com/watch?v=GEr3NxsPTOA>

- Los **fluidos supercríticos** son fases que combinan las propiedades de líquidos y gases.
- CO<sub>2</sub> supercrítico, como líquido, actúa como disolvente y como gas se difunde rápidamente en las sustancias.
- Se pueden usar en procesamiento de polímeros para la liberación de drogas.

- En el punto crítico  $(p_c, T_c)$  el líquido y el gas no pueden distinguirse como fases separadas.
- **Temperatura crítica:** La mayor temperatura en la que es posible la condensación de un gas.
- **Presión crítica:** La mayor presión a la que ebulle un líquido cuando es calentado.
- Un gas puede llevarse al estado líquido sin la aparición de interfases al pasarlo por condiciones **supercríticas**.
- El sólido tiene una organización molecular diferente a los fluidos y no presenta estado crítico.

- Interacciones intermoleculares
- Fases de una sustancia pura
- Potencial químico
- Diagrama de fases
- Diagrama  $p$ - $T$
- Fenómeno crítico
- Diagrama  $p$ - $V$ - $T$
- Diagrama  $p$ - $V$
- Regla de las fases de Gibbs



En el punto crítico:

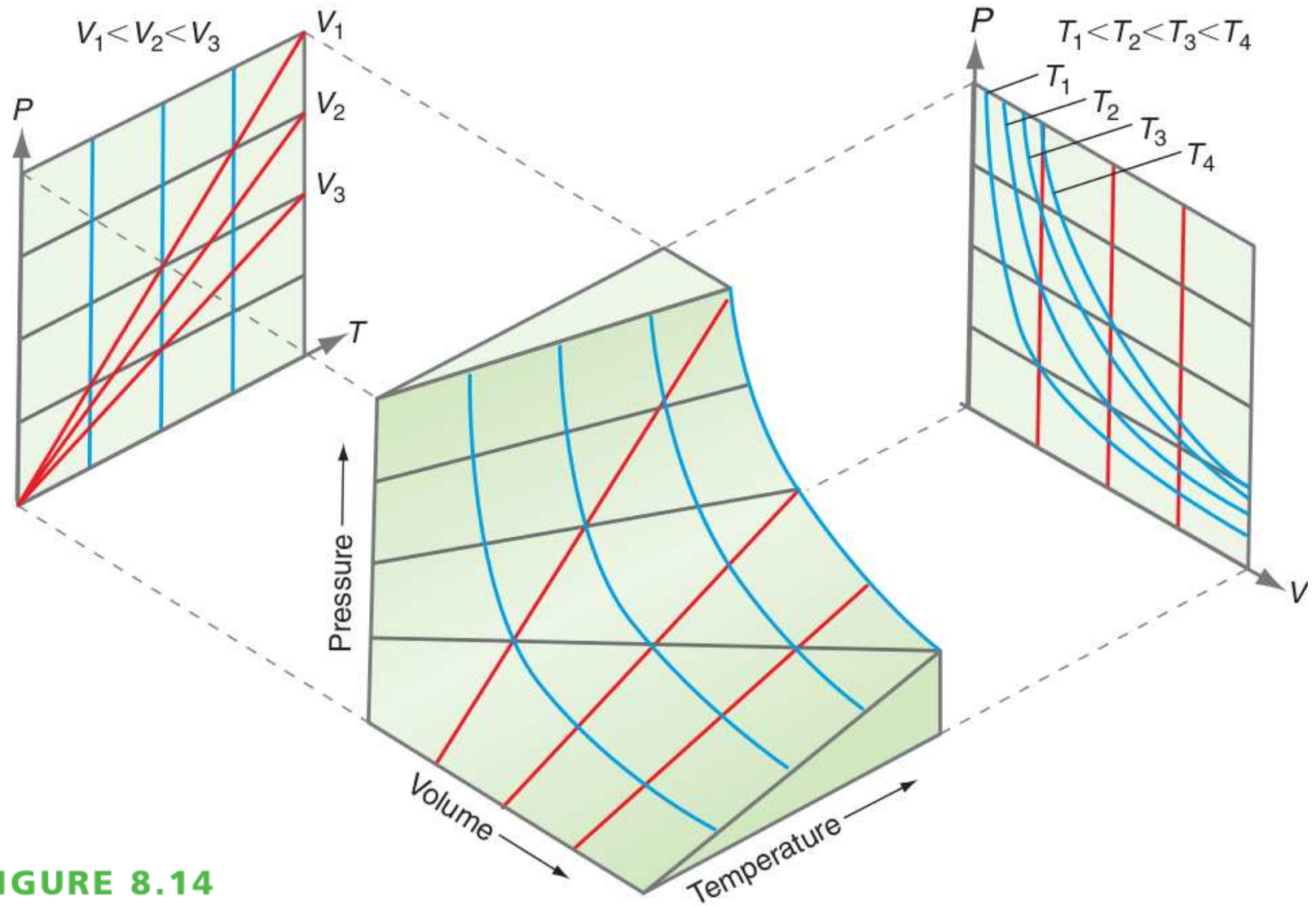
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = 0,$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

$\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial p)_T$  diverge en el punto crítico:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T_c} = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c}} \Bigg\}_{=0}$$

# Diagrama $p$ - $V$ - $T$

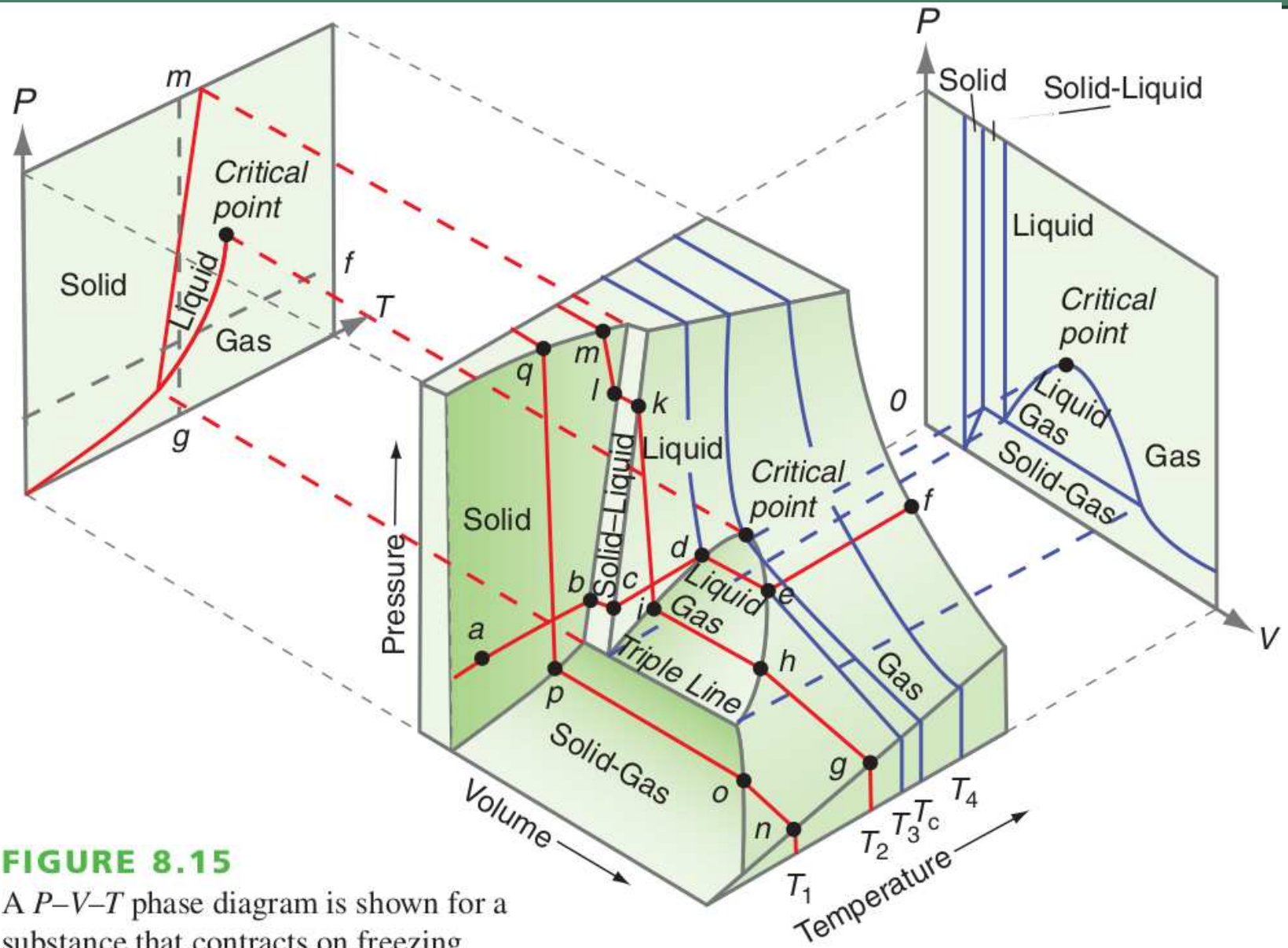


**FIGURE 8.14**

A  $P$ - $V$ - $T$  diagram for an ideal gas. Constant pressure, constant volume, and constant temperature paths are shown as gray, red, and blue curves, respectively.

Interacciones  
intermoleculares  
Fases de una sustancia  
pura  
Potencial químico  
Diagrama de fases  
Diagrama  $p$ - $T$   
Fenómeno crítico  
Diagrama  $p$ - $V$ - $T$   
Diagrama  $p$ - $V$   
Regla de las fases de  
Gibbs

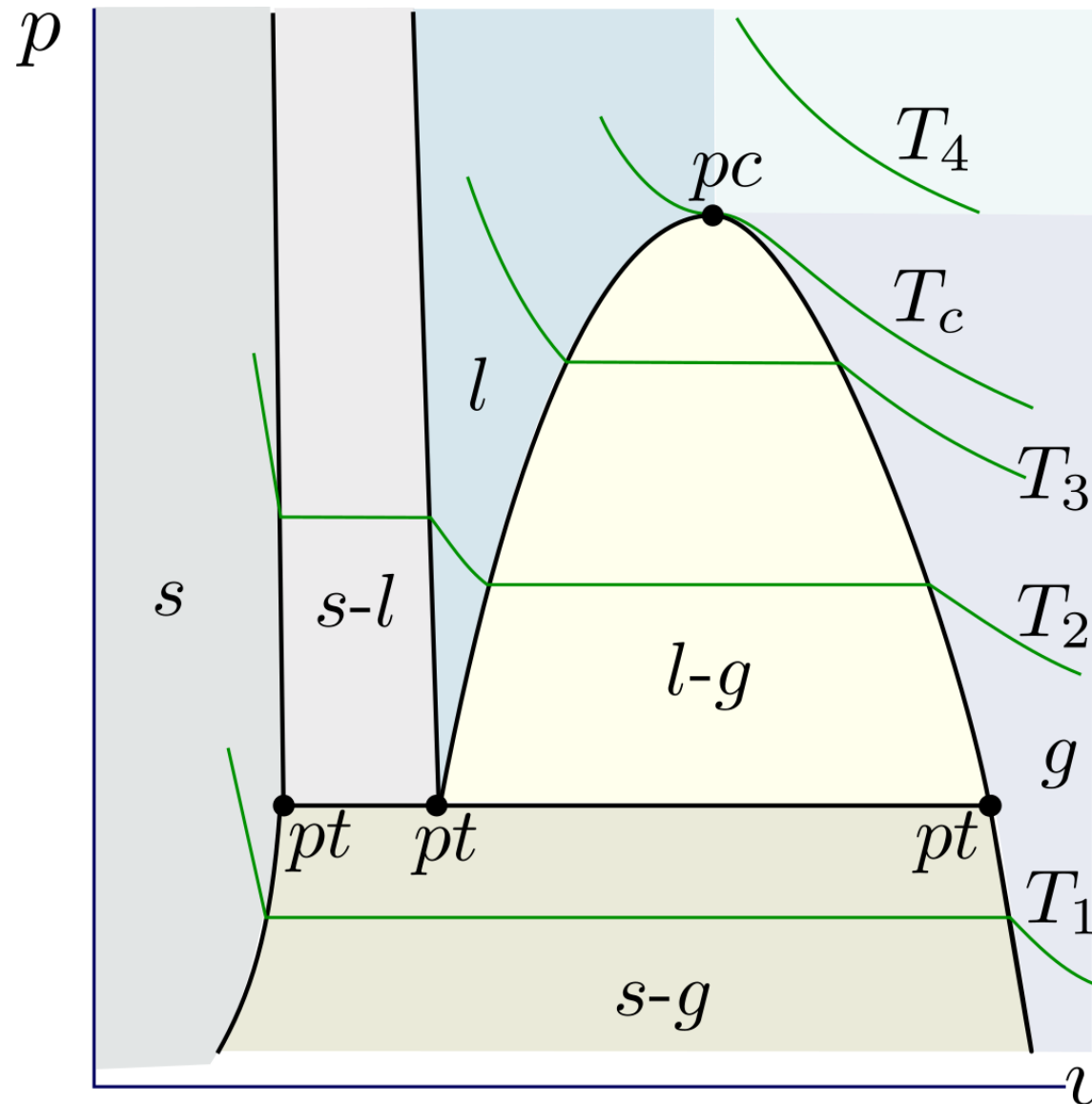
Interacciones  
intermoleculares  
Fases de una sustancia  
pura  
Potencial químico  
Diagrama de fases  
Diagrama  $p$ - $T$   
Fenómeno crítico  
Diagrama  $p$ - $V$ - $T$   
Diagrama  $p$ - $V$   
Regla de las fases de  
Gibbs



**FIGURE 8.15**

A  $P$ - $V$ - $T$  phase diagram is shown for a substance that contracts on freezing. The indicated processes are discussed in the text.

# Diagrama $p$ - $V$



Interacciones  
intermoleculares  
Fases de una sustancia  
pura  
Potencial químico  
Diagrama de fases  
Diagrama  $p$ - $T$   
Fenómeno crítico  
Diagrama  $p$ - $V$ - $T$   
Diagrama  $p$ - $V$   
Regla de las fases de  
Gibbs

# Regla de las fases de Gibbs

Interacciones  
intermoleculares  
Fases de una sustancia  
pura  
Potencial químico  
Diagrama de fases  
Diagrama  $p$ - $T$   
Fenómeno crítico  
Diagrama  $p$ - $V$ - $T$   
Diagrama  $p$ - $V$   
Regla de las fases de  
Gibbs

**Componente:** especie químicamente independiente que forma parte del sistema.

**$C$ :** número de componentes necesarias para definir la composición de todas las fases de un sistema.

**Número de grados de libertad o varianza,  $L$ :** número de variables intensivas independientes necesarias para especificar el **estado intensivo** de un sistema.

*¿Cuántos grados de libertad tiene un sistema de  $F$  fases y  $C$  componentes?*

## Para encontrar $L$ :

1. Condición de equilibrio mecánico:

$$p^{\alpha} = p^{\beta} = p^{\gamma} = \dots = p$$

2. Condición de equilibrio térmico:

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = T^{\gamma} = \dots = T$$

3. El número total de variables es:

$$I = F \times C + 2$$

⇒ Hay que restar grados de libertad debido al equilibrio de fases.

Para ello, hay que considerar que:

4. La fracción mol del componente  $i$  en la fase  $\alpha$  es

$$x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n_{tot}^\alpha}$$

Para cada fase:

$$x_1^\alpha + x_2^\alpha + \dots + x_i^\alpha + \dots + x_C^\alpha = 1 \quad (5)$$

⇒ Hay en total  $F$  ecuaciones como (5).

## 5. Equilibrio material (químico):

$$\begin{aligned}\mu_1^\alpha &= \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots \\ &\vdots \\ \mu_i^\alpha &= \mu_i^\beta = \mu_i^\gamma = \dots \\ &\vdots \\ \mu_C^\alpha &= \mu_C^\beta = \mu_C^\gamma = \dots\end{aligned}\tag{6}$$

tal que  $\mu_i^\alpha = \mu_i^\alpha(T, p, x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_C^\alpha)$ .

Para cada fase, hay  $F - 1$  ecuaciones independientes

⇒ Hay  $C(F - 1)$  relaciones independientes entre potenciales químicos.

Por lo tanto:

$$L = \underbrace{FC + 2}_I - \underbrace{F}_{\text{ec (5)}} - \underbrace{C(F - 1)}_{\text{ecs (6)}}$$

**Regla de las fases:**

$$L = C - F + 2 \quad (17)$$

*(Sin reacciones químicas)*

⇒ *La regla de las fases especifica el número de variables intensivas*