

3. FASE-OREKAK

Osagai askotariko sistemak. Likido-likido diagramak. Likido-lurrin diagramak: azeotropoak. Solido-likido diagramak: eutektikoak

➤ **Konposatu Puruen Fase Diagrama (Birpasa).**

- Likido-Bapore
- Solido-Bapore
- Solido-Likido

➤ **Propietate Koligatiboak.**

- Bapore-presioaren urripena
- Irakite-puntuaren gehipena
- Fusio-puntuaren urripena
- Presio Osmotikoa

➤ **Disoluzioak. Sistema Bitarren Fase Diagramak.**

- Likido-Bapore
- Likido-Likido
- Solido-Likido

➤ **Hiru-Osagaidun Sistemak**

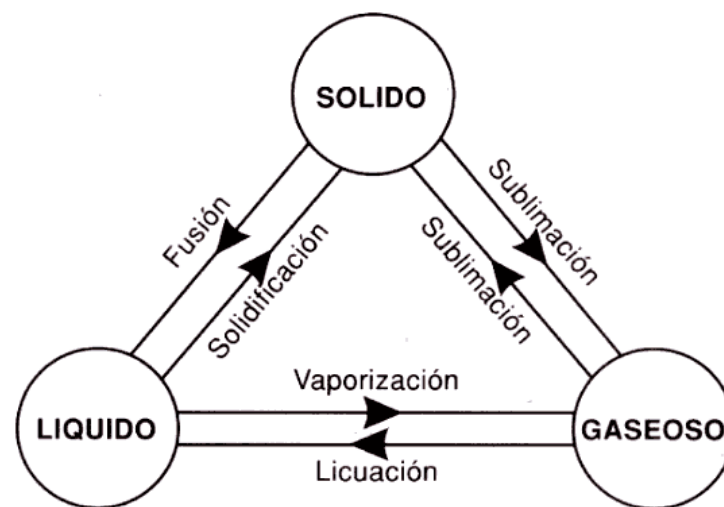


- ✓ Osagaiak – kimikoki burujabeko konposatu kopurua (C).
- ✓ Faseak – sistemaren zati homogeneousak (P).
- ✓ Askatasun Graduak – behar diren aldagai intentsiboen kopuru minimoa (T, P eta konposizioa) sistema definitzeko (F).

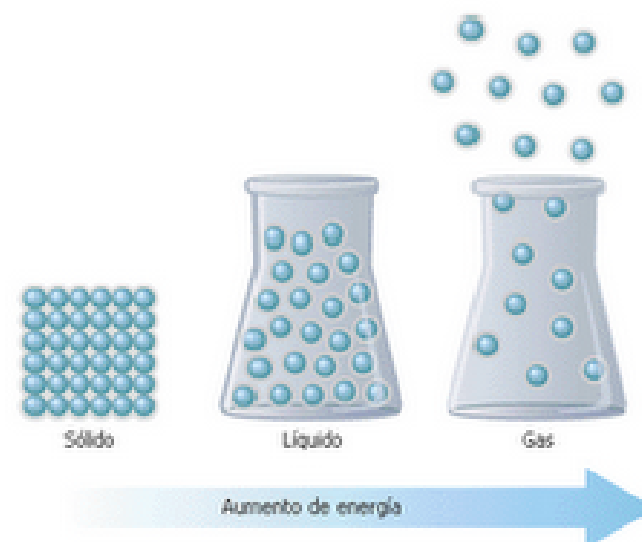
**Gibbs-en
Faseen araua**

$$F = C - P + 2$$

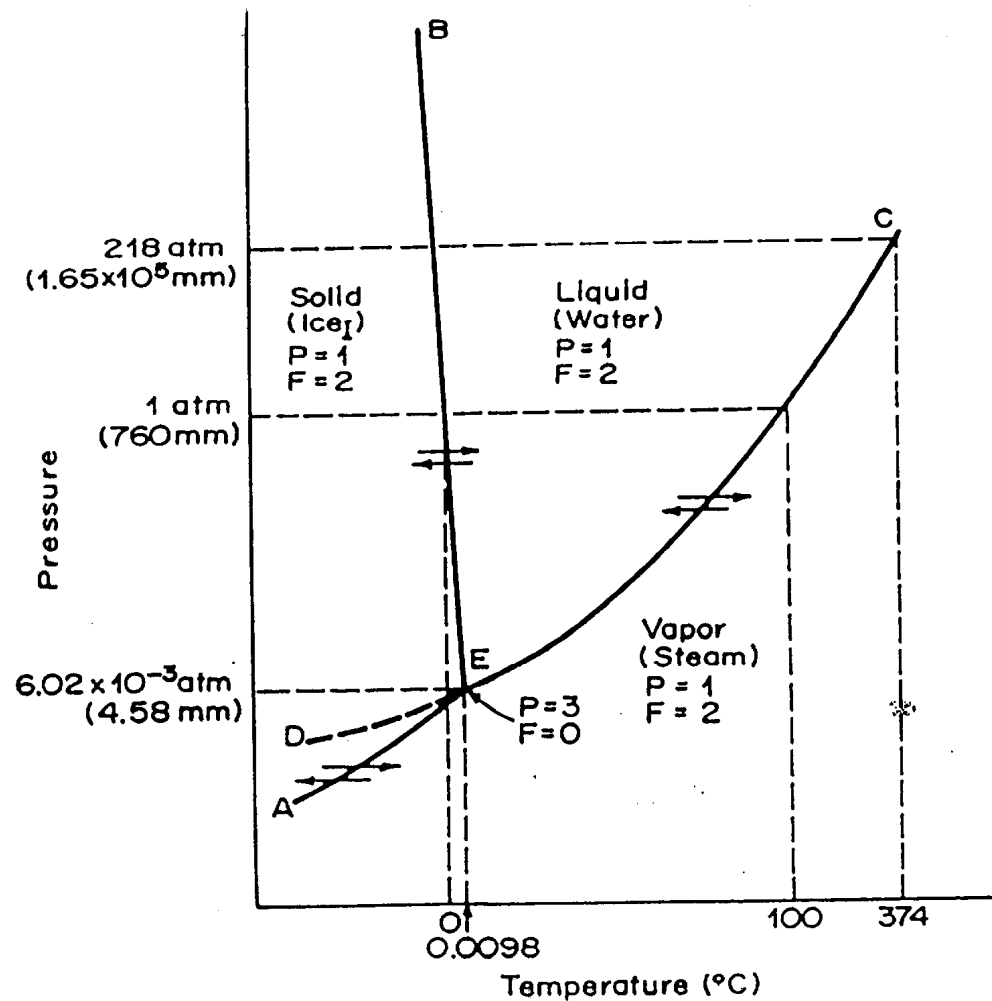
Zenbat aldagai intentsiboak alda daitezkeen orekan dauden fase kopurua aldatu barik



CAMBIOS DE ESTADO



➤ Konposatu Puruen Fase-Diagrama (Birpasa)

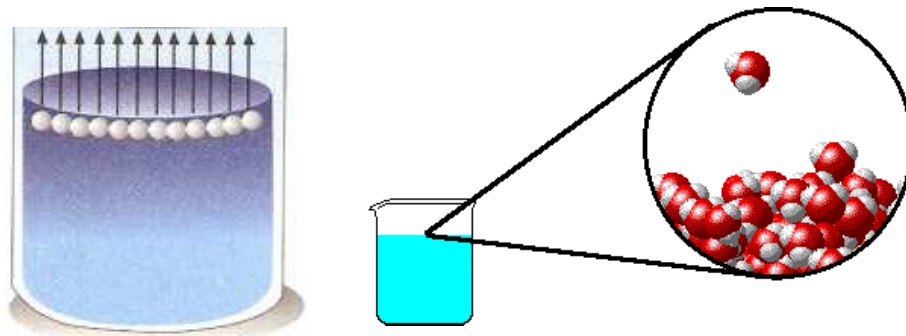


Osagai Purua ($C = 1$)

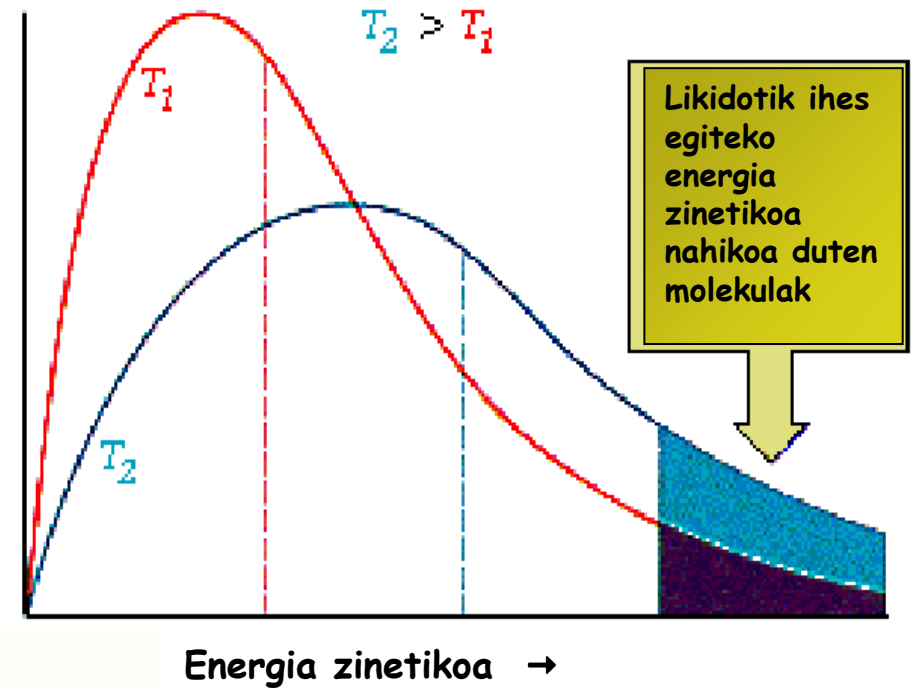
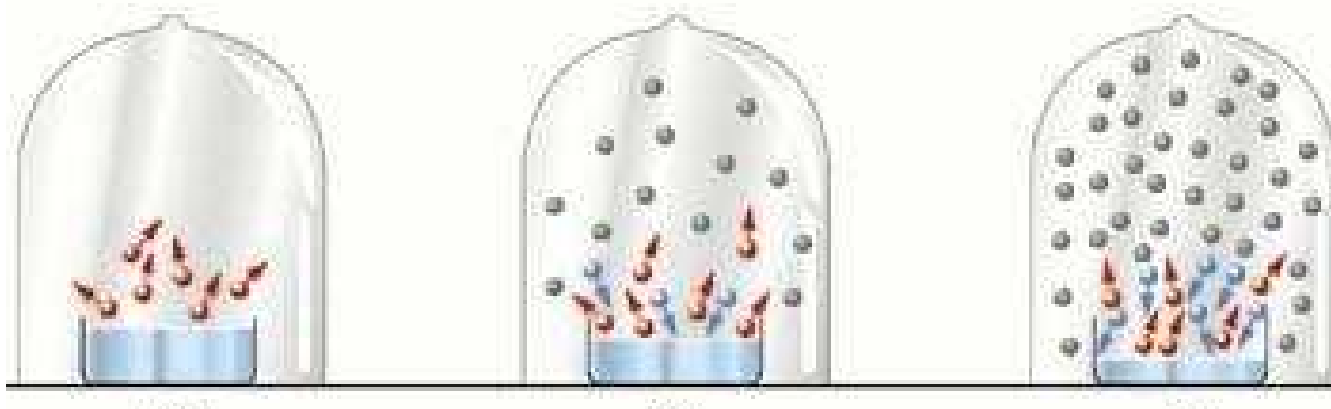
- ✓ Fase bat ($F = 1$) \rightarrow L = 2 T eta P \rightarrow Azalera
- ✓ Bi Fase ($F = 2$) \rightarrow L = 1 T edo P \rightarrow Lerroa
- ✓ Hiru Fase ($F = 3$) \rightarrow L = 0 \rightarrow **Puntu hirukoitza**

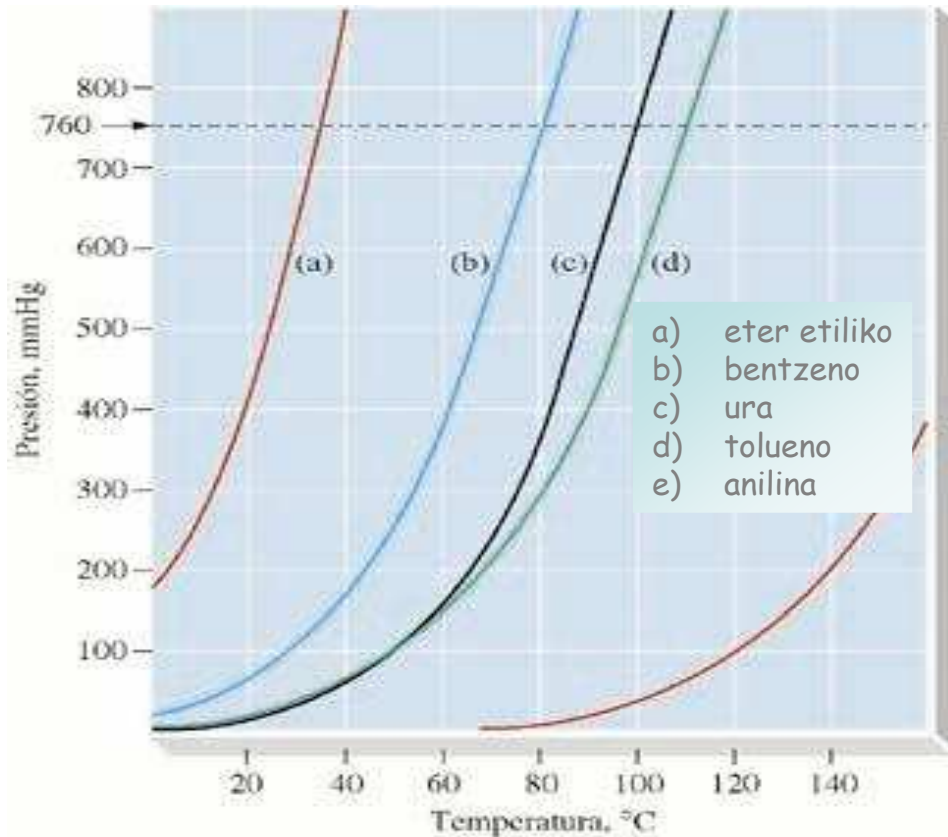
• Likido-Bapore

likido $\xrightleftharpoons[\text{baporizazioa}]{\text{kondentzazioa}}$ lurrun



- Moléculas en estado vapor
- Moléculas evaporándose
- Moléculas condensándose





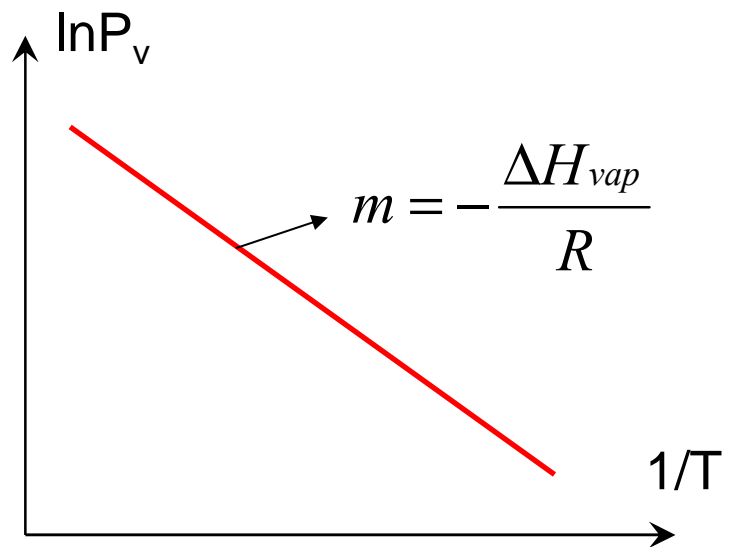
Irakitea $\rightarrow P_b = P_{\text{atm}}$ ($T^0 \rightarrow P_{\text{atm}} = 1 \text{ atm}$)

✓ elkarrekintzak sendoak $\rightarrow \Delta H_{\text{bap}} \uparrow \rightarrow P_b \downarrow \rightarrow T_{\text{irak}} \uparrow$ (ez hegazkorra)

✓ elkarrekintzak ahulak $\rightarrow \Delta H_{\text{vap}} \downarrow \rightarrow P_b \uparrow \rightarrow T_{\text{irak}} \downarrow$ (hegazkorra)

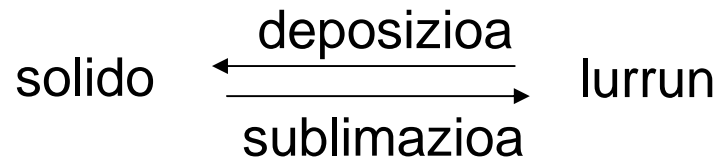
Claussis-Clapeyron

$$\ln P_b = -\frac{\Delta H_{\text{bap}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{bap}}}{R}$$



$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{\text{bap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

• Solido-Bapore

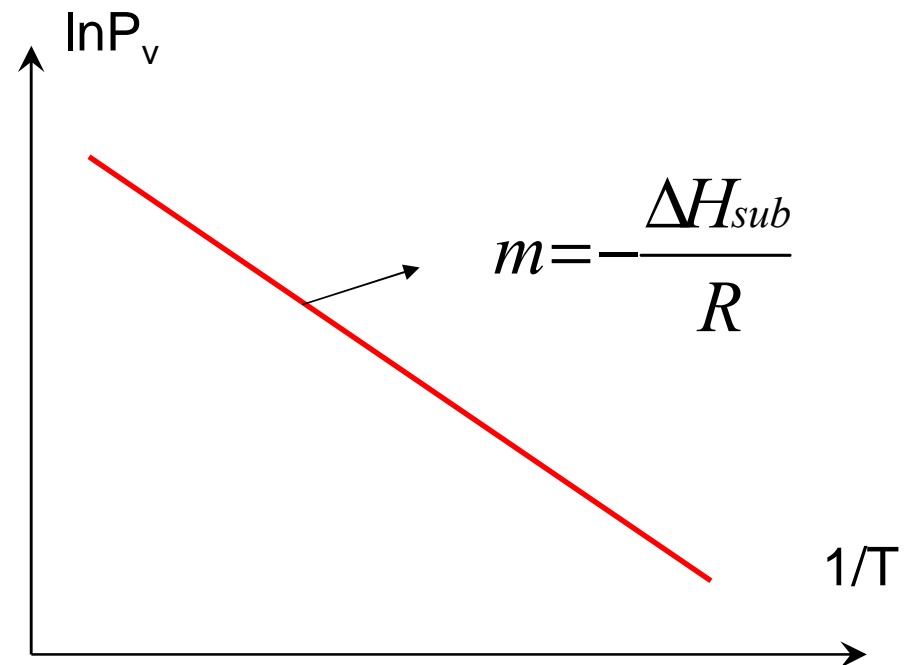


Classius-Clapeyron

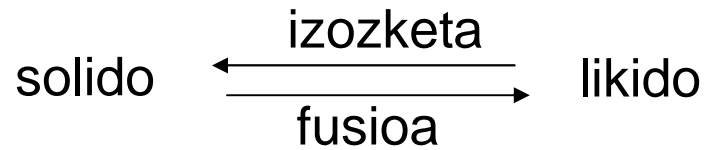
$$\ln P_b = -\frac{\Delta H_{sub}}{RT} + \frac{\Delta S_{sub}}{R}$$

$$\Delta H_{sub} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{bap}$$

$$T_{sub} \rightarrow P_b = P_{atm} \quad (T_{sub}^0 \rightarrow P_{atm} = 1 \text{ atm})$$



• Solido-Likido



Clapeyron
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$\Delta V = V_{\text{lik}} - V_{\text{sol}}:$

✓ $\Delta V > 0 \rightarrow \rho(\text{solido}) > \rho(\text{likido}) \rightarrow T_{\text{fus}} \uparrow$ P-rekin (malda > 0) (ad. CO₂).

✓ $\Delta V < 0 \rightarrow \rho(\text{solido}) < \rho(\text{likido}) \rightarrow T_{\text{fus}} \downarrow$ P-rekin (malda < 0) (ad. ura).

EL DIAGRAMA DE FASES DEL CO₂

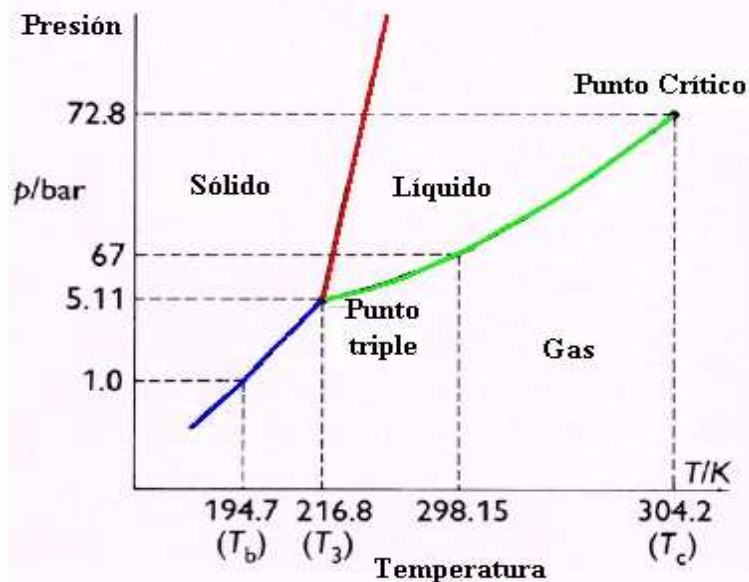
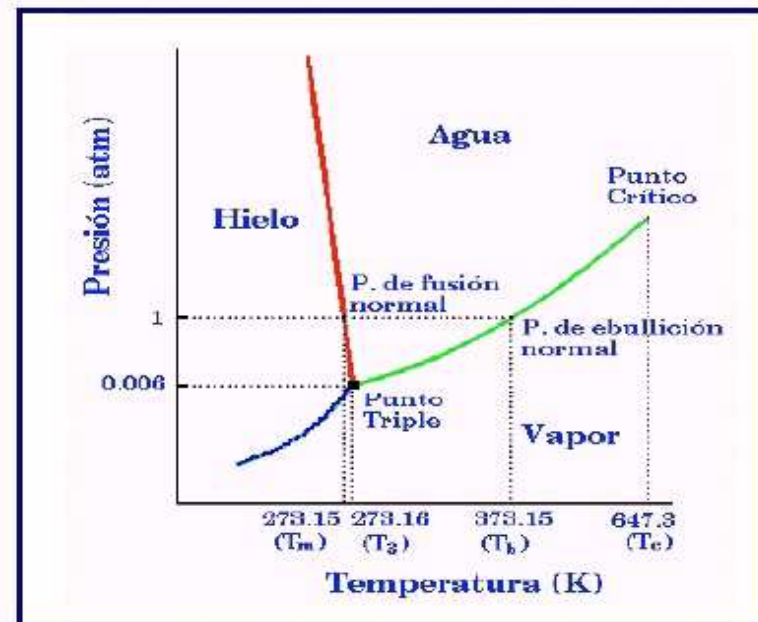
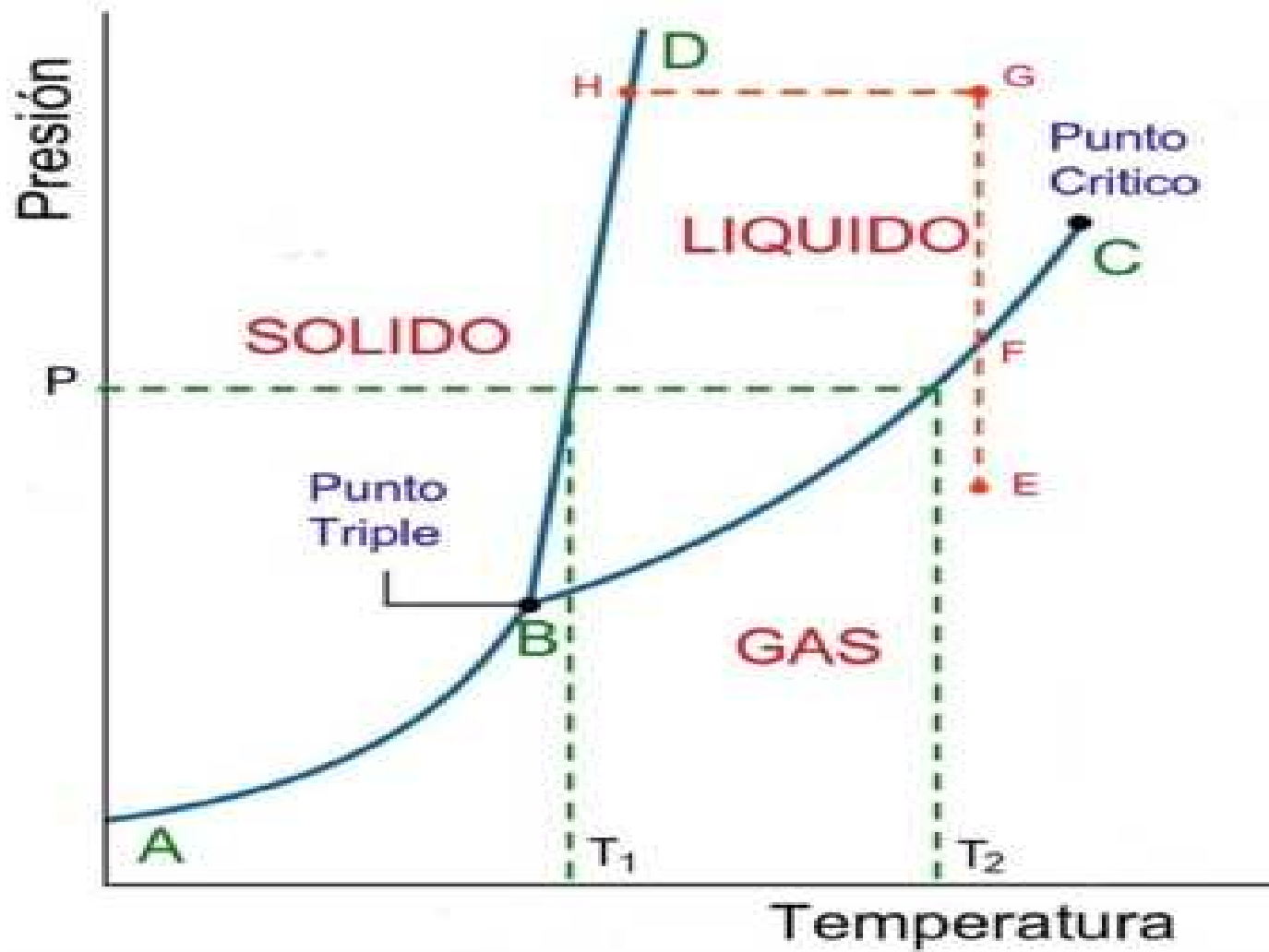


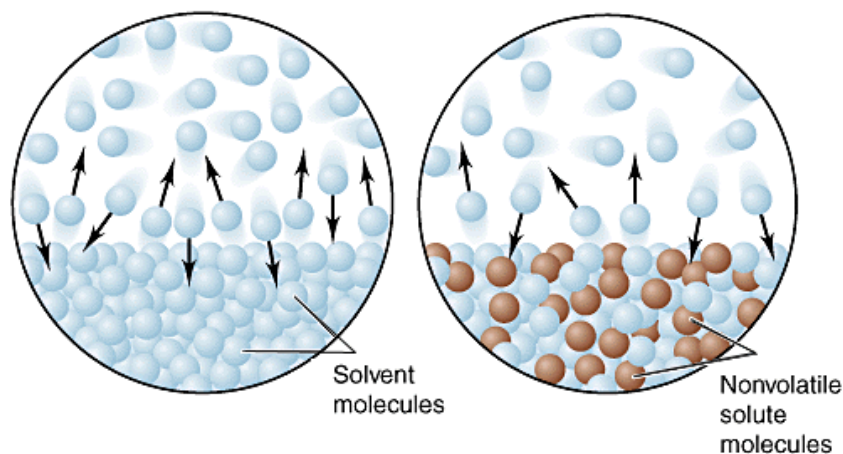
DIAGRAMA DE FASES DEL AGUA



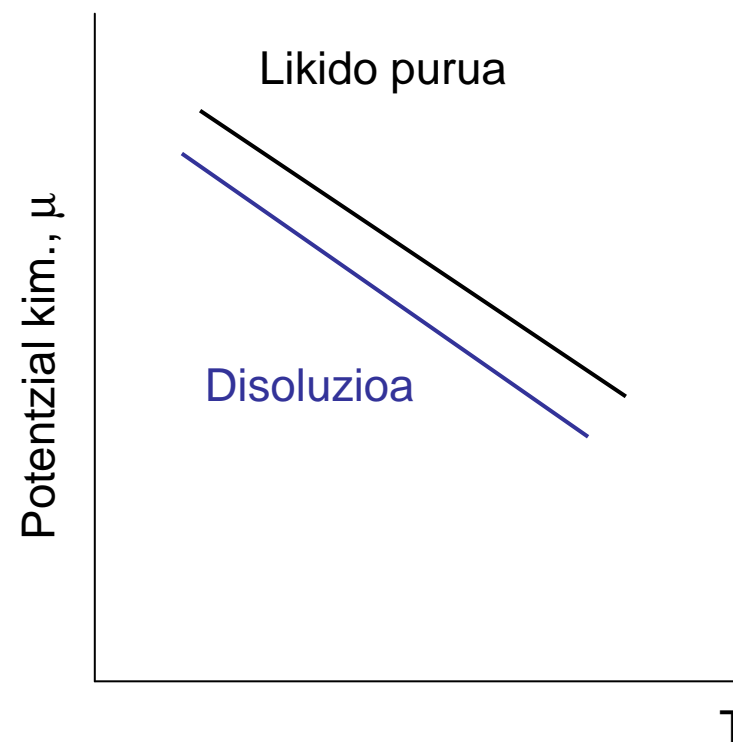


➤ Propietate Koligatiboak

Disoluzioetan non **solutu ez-hegazkorra** (solidoa) gehitzen da.



- ✓ Bapore-presioaren urripena
- ✓ Izozte-puntuaren urripena
- ✓ Irakite-puntuaren gehipena
- ✓ Presio osmotikoaren agerpena.



Disolbatzailearen μ -ren urripena solutuagatik
Efektu entropikoa (disoluzioarena > likidoarena)

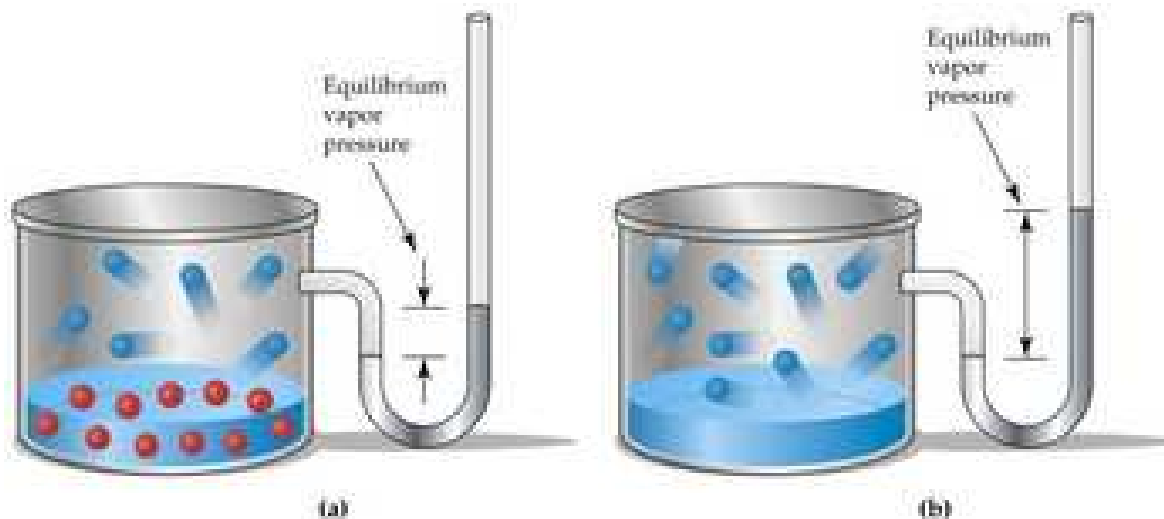
• Bapore-presioaren urripena

$$P = P_A = \gamma_A x_A P_A^* \longrightarrow \Delta P = P - P_A^* = (\gamma_A x_A - 1) P_A^*$$

$$\text{Disoluzio oso diluituak } (\gamma_A \approx 1) \longrightarrow \Delta P = P - P_A^* = (x_A - 1) P_A^* = \Delta P$$

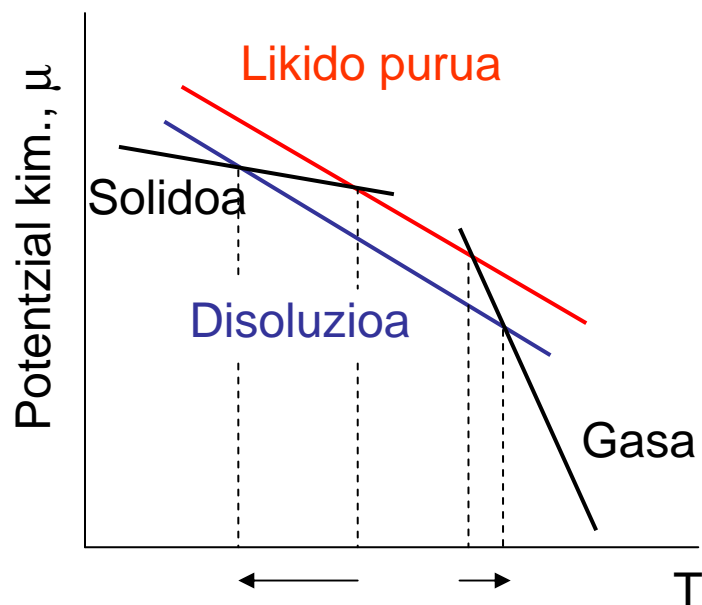
$$\text{Solutu bat baino ez badago, } (1 - x_A) = x_B \longrightarrow \Delta P = (x_A - 1) P_A^* = -x_B P_A^* = \Delta P$$

$$\Delta P < 0$$



ΔP ez da solutu motaren menpekoa, soilik bere kantitatearen menpean dago.

• Irakite-puntuaren gehipena

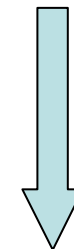


Trantsizioak orekan eta lurruna disolbatzailea purua

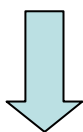
$$\mu_A^*(g) = \mu_A^*(l) + RT \ln(\gamma_A x_A)$$

$$\ln(\gamma_A x_A) = \frac{\mu_A^*(g) - \mu_A^*(l)}{RT} = \frac{\Delta \bar{G}_{\text{lurrunk}}}{RT}$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{lurrunk}} = \Delta \bar{H}_{\text{lurrunk}} - T \Delta \bar{S}_{\text{lurrunk}}$$



$$\ln(\gamma_A x_A) = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{lurrunk}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \quad \leftarrow \quad \ln(\gamma_A x_A) = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{lurrunk}}}{RT} - \frac{\Delta \bar{S}_{\text{lurrunk}}}{R}$$



$$x_B = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{lurrunk}}}{R} \left(\frac{1}{T^*} - \frac{1}{T} \right) \quad \rightarrow \quad x_B = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{lurrunk}}}{R} \frac{\Delta T}{T^{*2}} \quad \rightarrow \quad \Delta T = K x_B$$

Konstante ebullioskopikoa

Normalean molalitatean (ez menpekotasunik tenperaturarekin)

$$\Delta T = K x_B \quad \longrightarrow \quad \boxed{\Delta T = K_b m_B} \quad \text{non} \quad K_b = \frac{RT^{*2} M_A}{\Delta H_{\text{lurrun}}}$$

• Fusio-puntuaren urripena

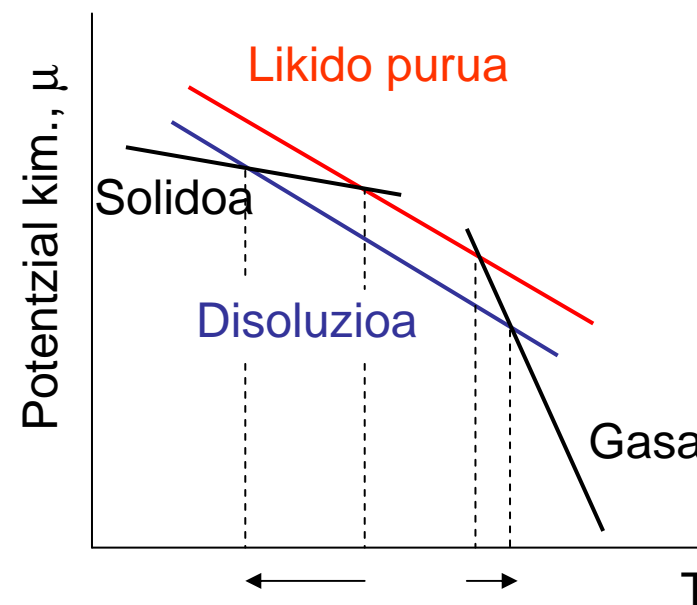
Orekan disoluzioa eta disolbatzailea solido purua:

$$\mu_A^*(s) = \mu_A^*(l) + RT \ln(\gamma_A x_A)$$

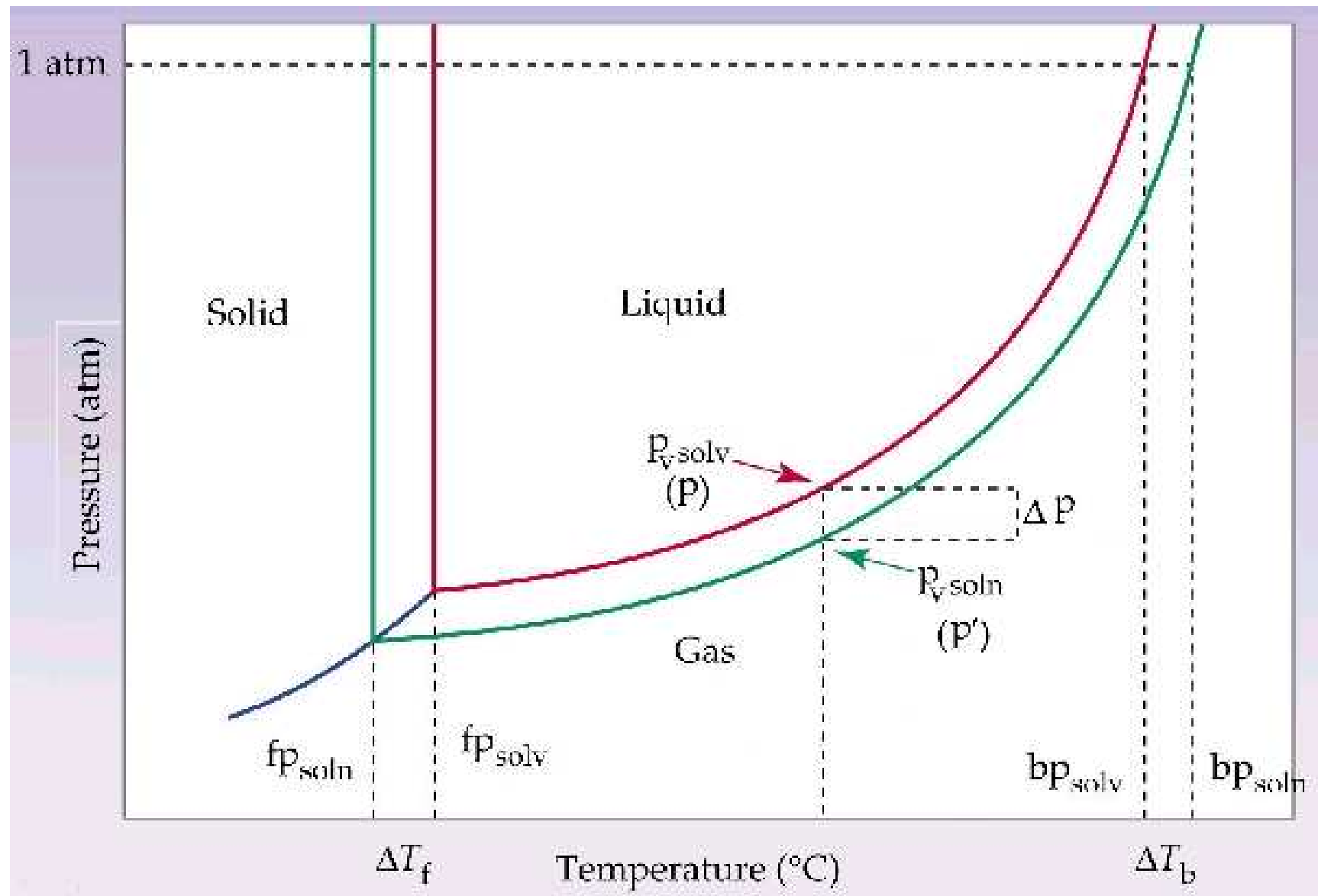
Lehen erabilitako antzeko prozesuaren bidez:

$$\Delta T = K' x_B \quad \longrightarrow \quad \boxed{\Delta T = K_f m_B}$$

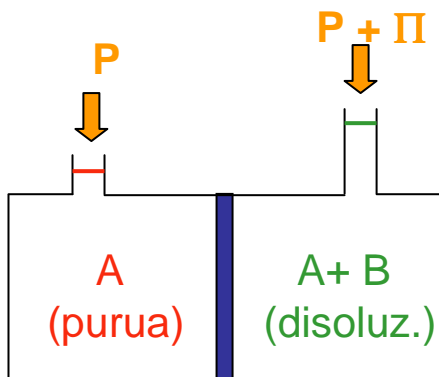
$$\text{non} \quad K_f = \frac{RT^{*2} M_A}{\Delta H_{\text{fus}}} \quad \text{Konstante krioskopikoa}$$



Bi propietate koligatibo hauek erabiltzen dira γ eta pisu molekularrak esperimentalki kalkulatzeko eta bapore presioaren urripenaren ondoriak dira



• Presio Osmotikoa



Osmosia - disolbatzaile eta honen disoluzio mintz erdi-iragazkorra (*disolbatzailearekiko bai baina solutuareriko ez*) batez banatuta, disolbatzaileak disoluziora sartzeko joera du

Presio osmotikoa - disoluzio baten gainean egin behar den presioa disolbatzailearen fluxua gelditzeko.

Oreka-baldintza:

$$\mu_A^*(P, T) = \mu_A^*(P + \Pi, T) + RT \ln \gamma_A x_A$$

$$d\mu_A^* = d\bar{G}_A^* = -\bar{S}_A^* dT + \bar{V}_A^* dP \Rightarrow d\mu_A^* = \bar{V}_A^* dP$$

$$\Pi = - (RT / \bar{V}_A^*) \ln \gamma_A x_A$$

Disoluzio idealki diluitua ($\gamma_A \approx 1$):

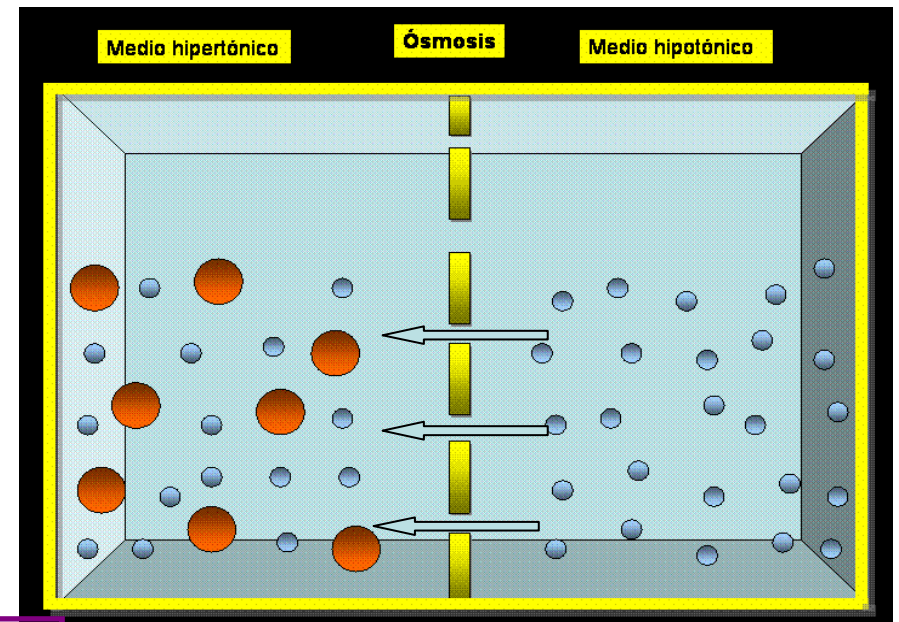
$$\ln x_A = \ln (1 - x_B) \approx -x_B$$

$$x_B = n_B / (n_A + n_B) \approx n_B / n_A$$

$$\bar{V}_A^* n_A \approx V$$

$$\Pi = RT \frac{n_B}{V} = RT c_B$$

van 't Hoff-en legea



➤ Disoluzioak. Sistema Bitarren Fase Diagramak

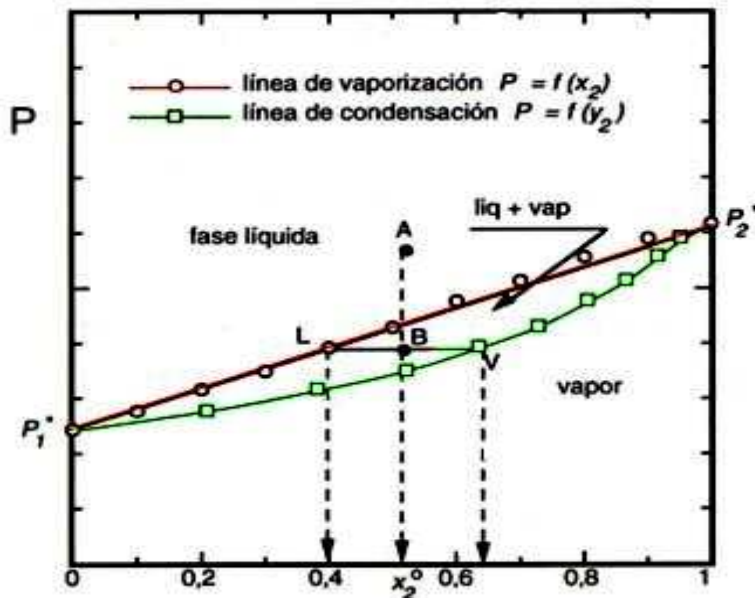
• Likido-Bapore

2 osagai hegazkorak

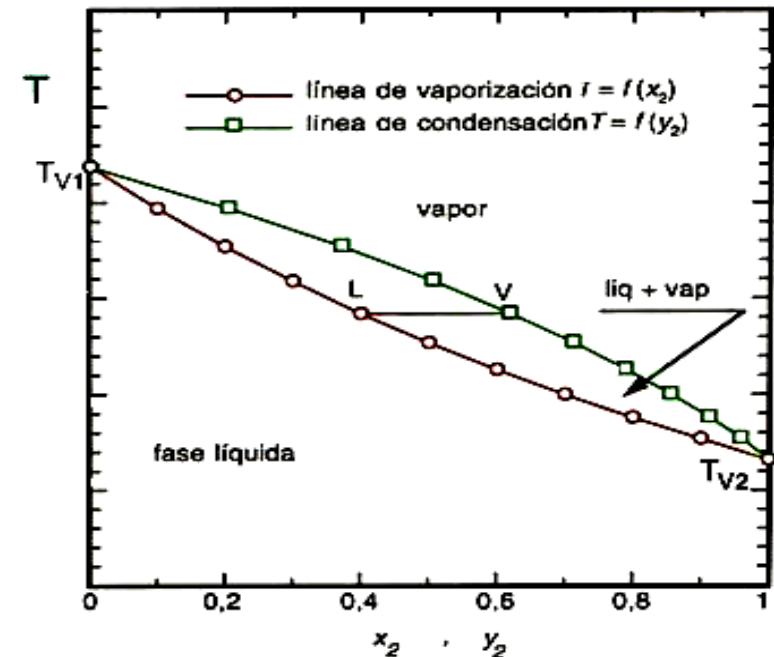
Gibbs- fase araua $\rightarrow F = 2 - P + 2$

Hiru aldagai $\rightarrow T, P$ eta konposizioa (x)

P-x ($T = \text{kte}$)

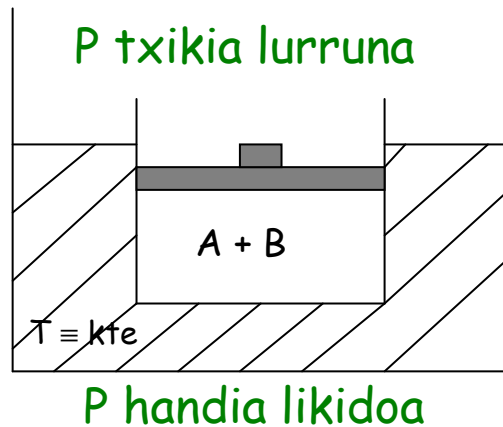


T-x ($P = \text{kte}$)



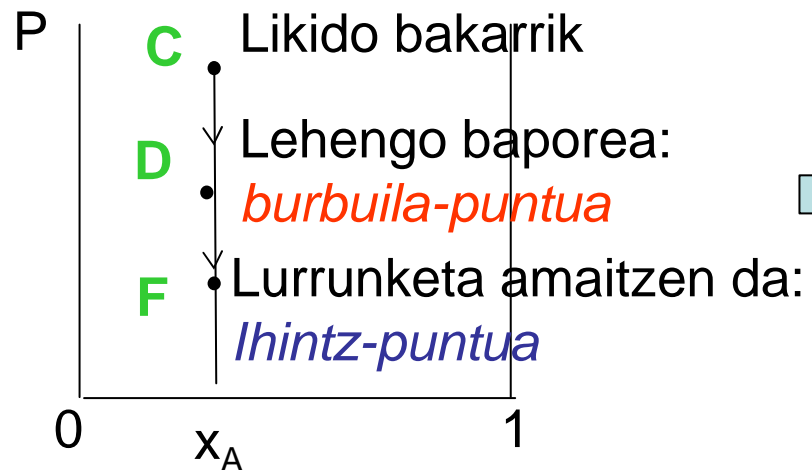
❖ Presio-konposizio diagrama (P - x , $T = \text{kte}$) disoluzio idealetan

Sistema itxia – osagaiaren $x = \text{kte}$ (nahiz eta $n_{A,l}$ eta $n_{A,b}$ aldatu.)



- $P \uparrow$ - likidoa (C)
- $P \downarrow$, likidoa lurruntzen hasten da; gas gutxi (D)
- $P \downarrow \downarrow$ azken tanta lurruntzen da (F)

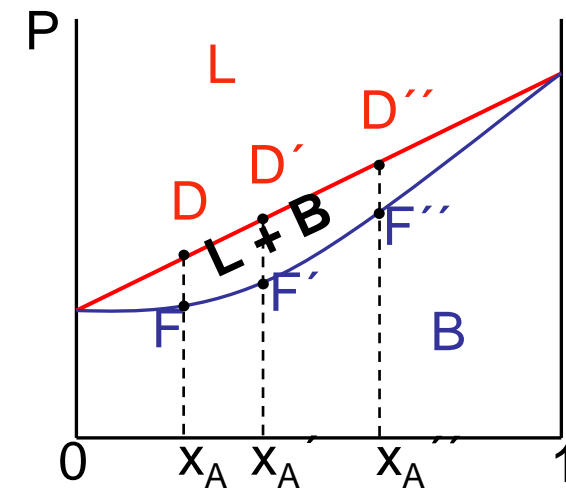
C-D-F lerroa ($x_A \equiv \text{kte}$) - isopleta



Hainbat x_A



Fase-diagramak

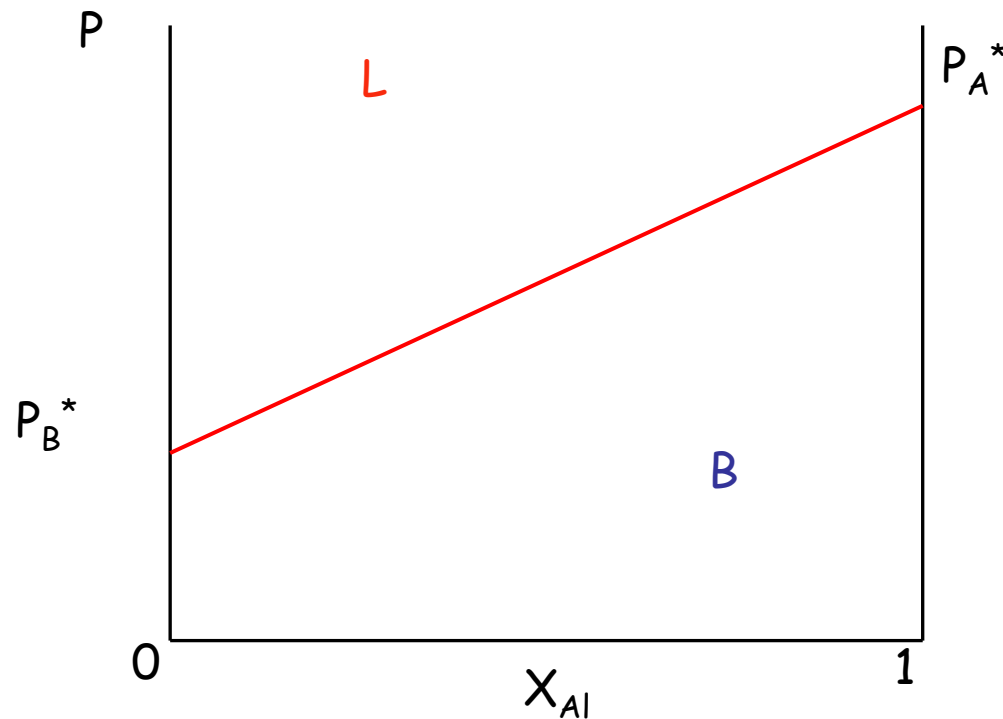


Disoluzioan (ideala \rightarrow Raoult)

$$\begin{array}{lcl}
 x_{A,l} = 0, & P = P_B^* & P_A = x_{A,l} P_A^* \\
 x_{A,l} = 1, & P = P_A^* & P_B = x_{B,l} P_B^* \\
 & & P_T = x_{A,l} P_A^* + x_{B,l} P_B^*
 \end{array}$$

Baporizazio lerroa

$$P_T = P_B^* + (P_A^* - P_B^*) x_{A,l}$$



Lurrunean (gas nahasketa ideala → Dalton)

$$P_i = x_{i,b} P_T$$

$$x_{A,b} = \frac{P_A}{P_T} = \frac{x_{A,l} P_A^*}{P_T}$$

$$P_T = \frac{P_B^* P_A^*}{P_A^* + x_{A,b} (P_B^* - P_A^*)}$$

Dalton

Raoult

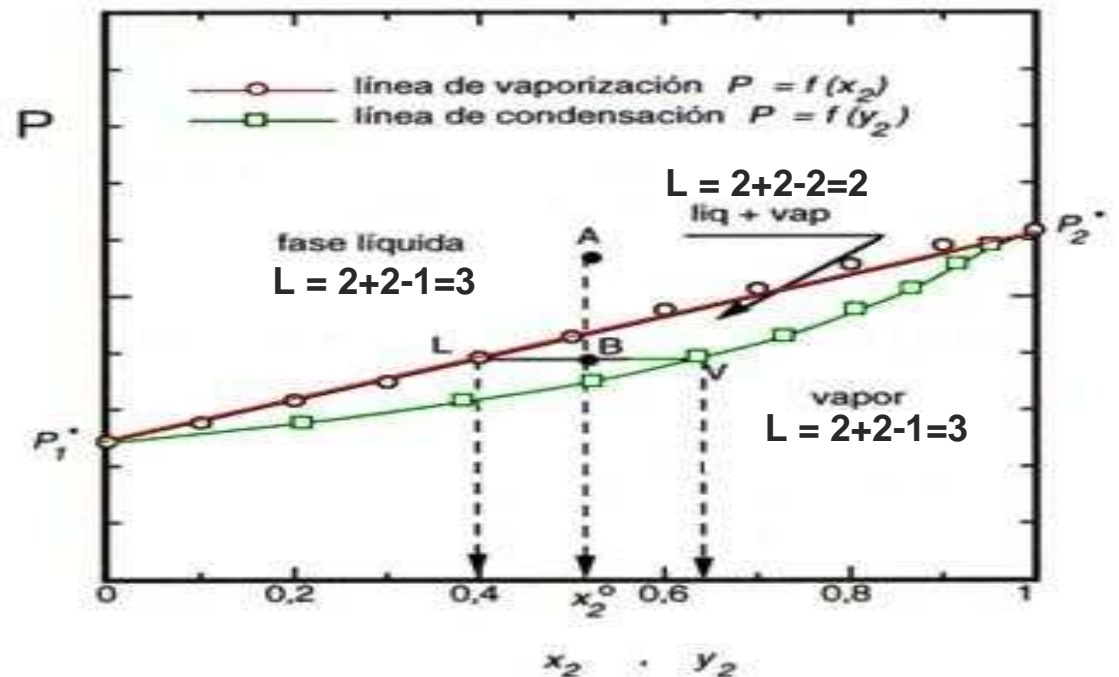
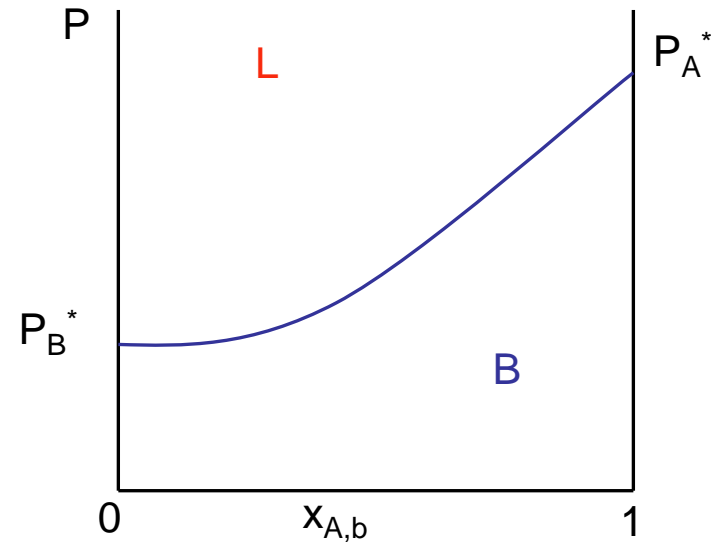
$$P_A = x_{A,b} P$$

$$P_A = x_{A,l} P_A^*$$

$$P_B = x_{B,b} P$$

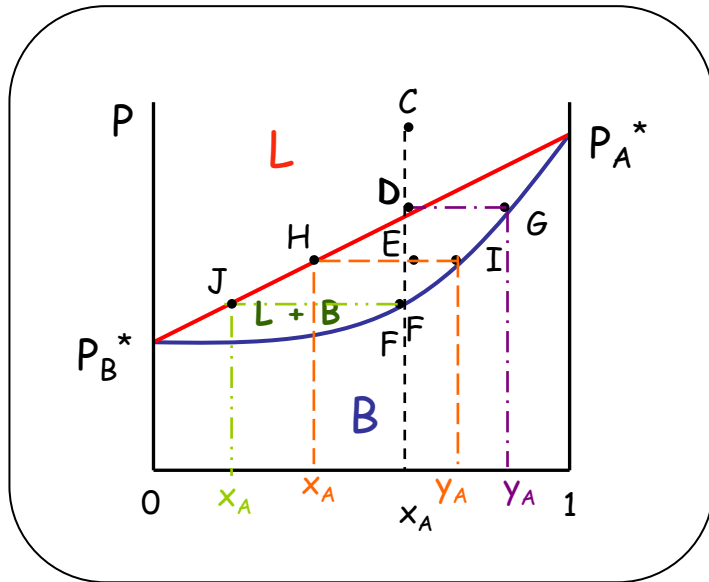
$$P_B = x_{B,l} P_B^*$$

$$\left(\frac{x_{A,b}}{x_{B,b}} \right) = \left(\frac{x_{A,l}}{x_{B,l}} \right) \frac{P_A^*}{P_B^*}$$



A, B baino hegazkorragoa bada, $P_A^* > P_B^*$ $\left\{ \frac{x_{A,b}}{x_{B,b}} > \frac{x_{A,l}}{x_{B,l}} \right\}$

Disoluzioaren ginetik dagoen baporea osagai hegazkorrean aberasten da.



D puntua

E puntua

F puntua

Oreka-konposizioa $\left\{ \begin{array}{l} x_A \approx x \text{ sistema} \\ y_A = y_A \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} x_A = x_A \\ y_A = y_A \end{array} \right.$

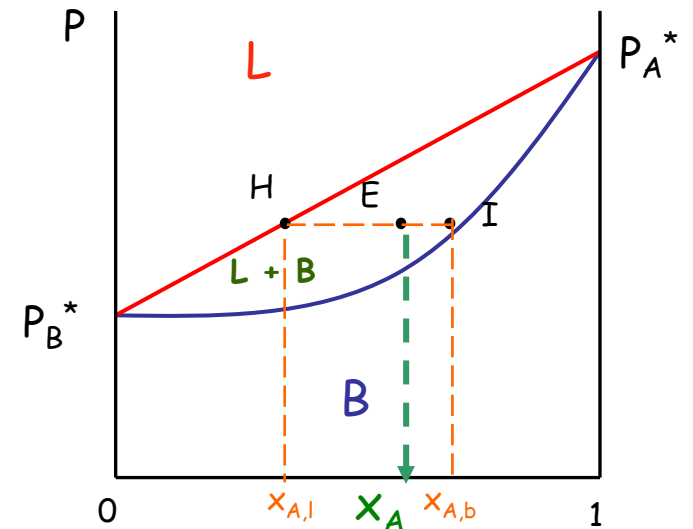
$\left\{ \begin{array}{l} x_A = x_A \\ y_A \approx x \text{ sistema} \end{array} \right.$

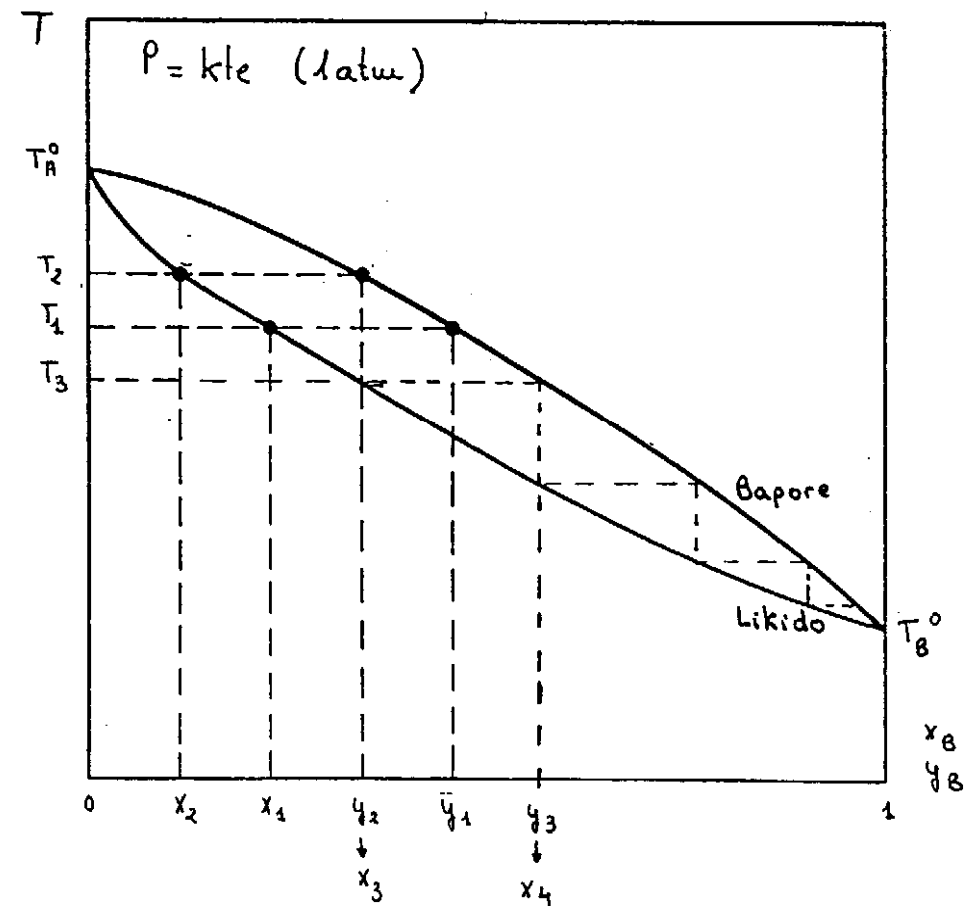
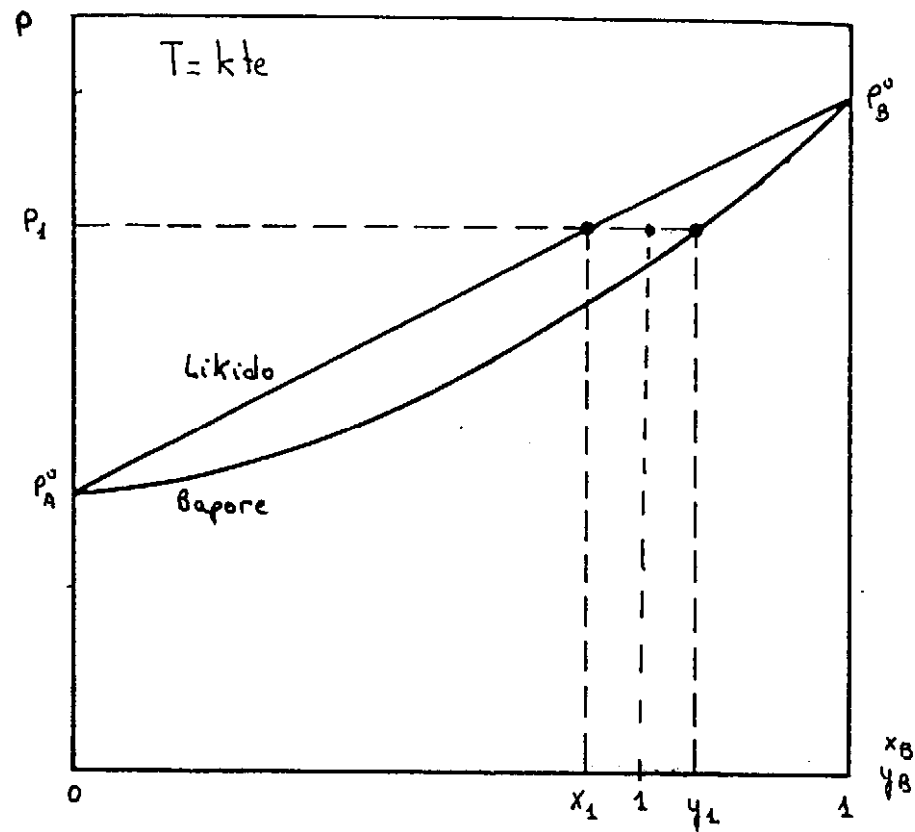
Palanka Araua

(osagai baten kopuru erlatiboa fase ezberdinetan)

$$x_A = \frac{n_A}{n_{\text{tot}}} = \frac{n_{A,l} + n_{A,b}}{n_l + n_b} = \frac{x_{A,l} n_l + x_{A,b} n_b}{n_l + n_b}$$

$$n_l (x_A - x_{A,l}) = n_b (x_{A,b} - x_A) \longrightarrow \boxed{n_l \overline{EH} = n_b \overline{EI}}$$

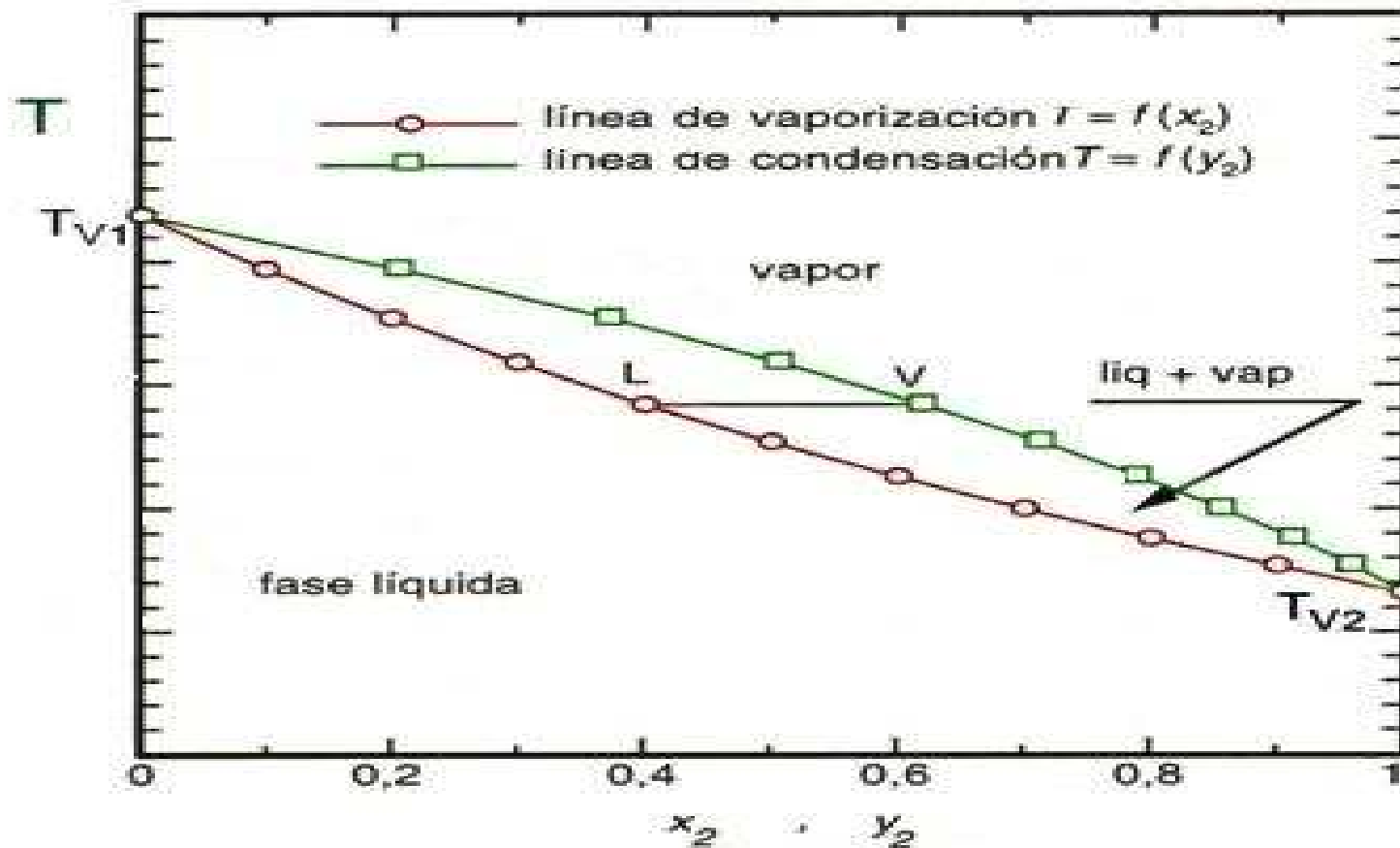


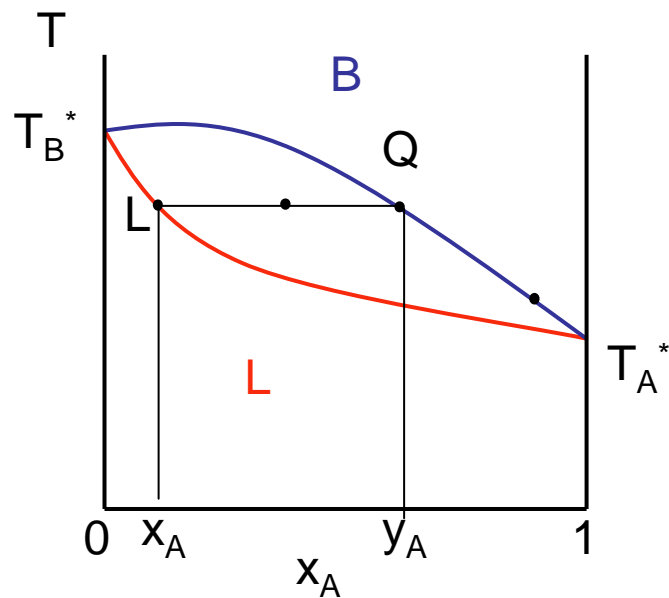


P-x diagrama teorikoki Raoult eta Dalton legea aplikatuz eta osagaien bapore presioak puruak (handbook)

❖ Tenperatura-konposizio diagrama (T - x , $P = \text{kte}$) disoluzio idealetan

Lan egiteko era oso antzekoa, irakite T likido (x) eta lurrunaren (y) konposizioaren arabera



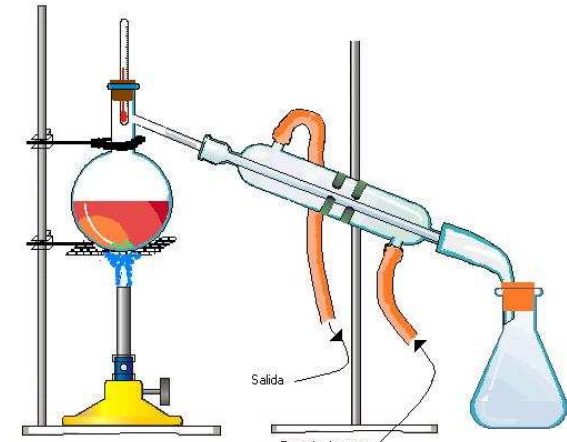


T_A^* eta $T_B^* \equiv$ osagai puruen irekide-puntuak, 1 atm.

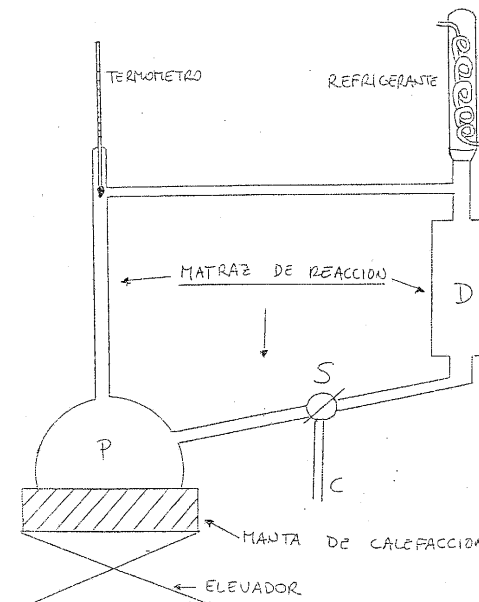
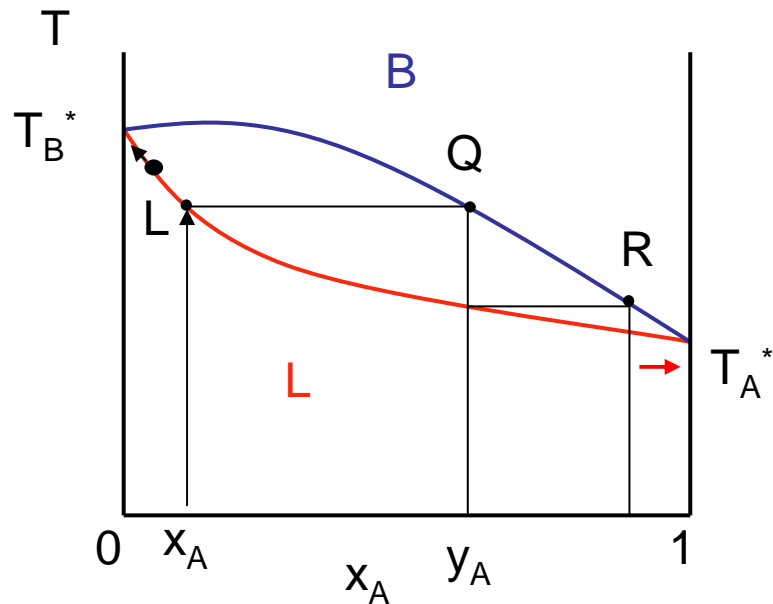
Beheko kurba: T vs. x_A

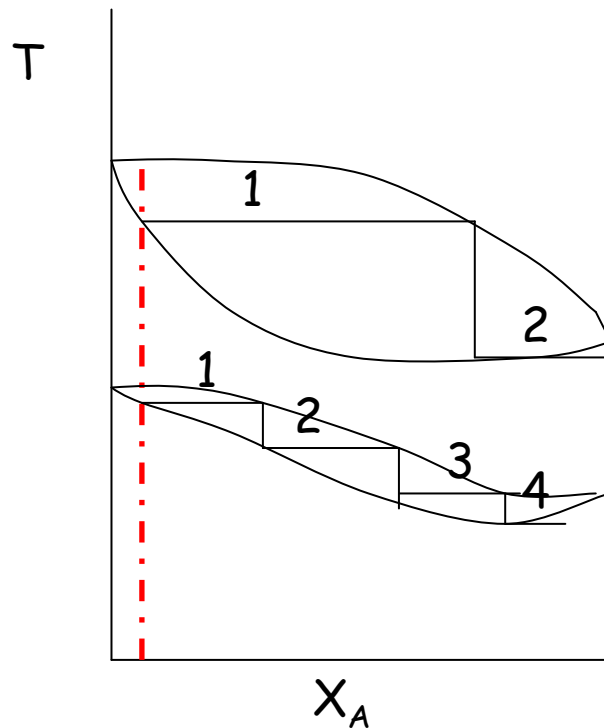
Goiko kurba: T vs. y_A

Destilazio simplea



Destilazio frakzionatua (praktika EKF)





T-x diagramak idealak lortzeko teorikoki:

Eraginkortasuna – plater teorikoen kopuruaren arabera (osagaien P partzialen menpean)

- Suposatu hainbat T (T_A^* eta T_B^* -ren tartean).
- Clapeyron legea erabiliz kalkulatu P T desberdinetan.

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{bap}^0}{RT} + \frac{\Delta S_{bap}^0}{R}$$

- Raoult legea erabiliz kalkulatu konposizioa (x eta y).

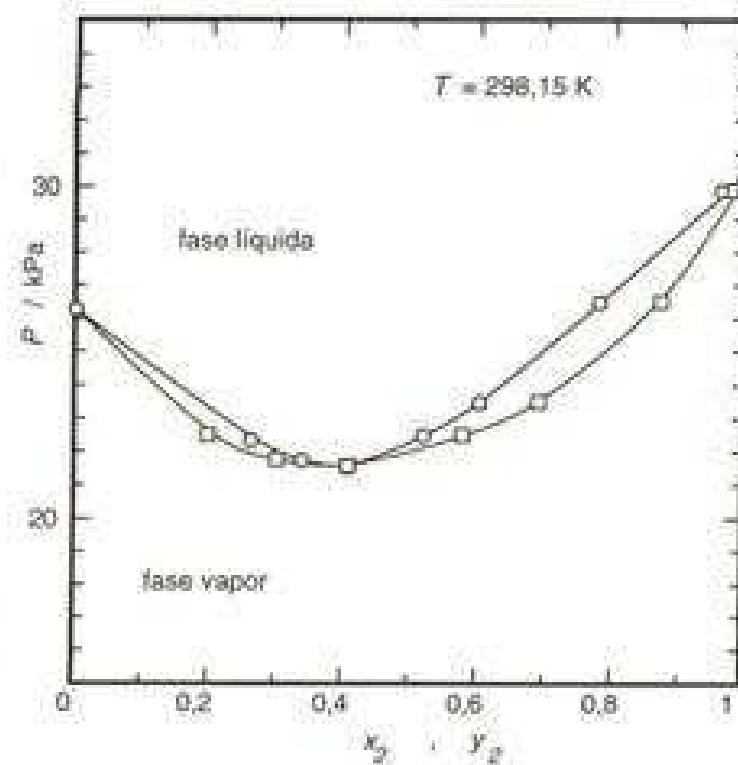
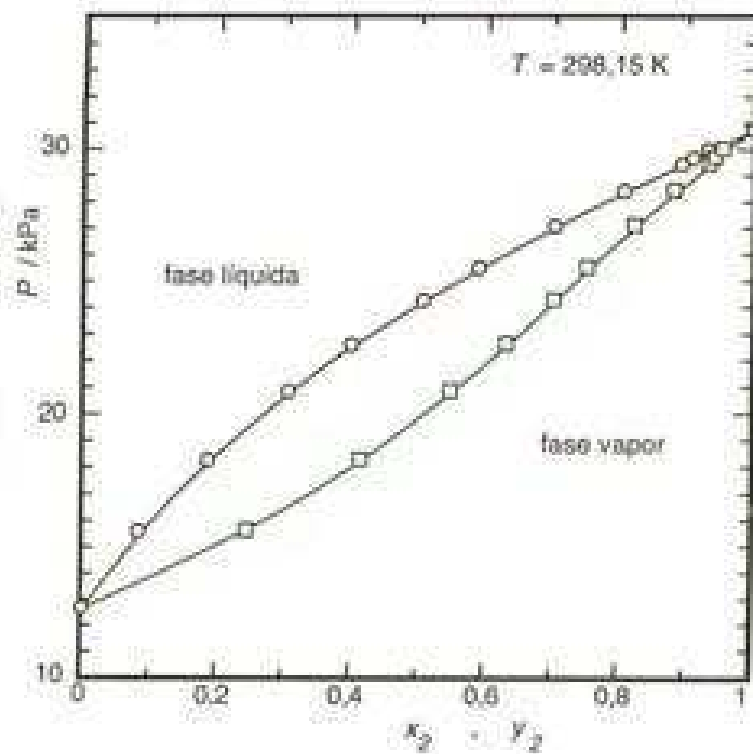
$$P_T = P_B^* + (P_A^* - P_B^*)x_{A,l} \quad x_{A,b} = \frac{P_A}{P_T} = \frac{x_{A,l}P_A^0}{P_T}$$

❖ Disoluzio Errealak. Azeotropoa.

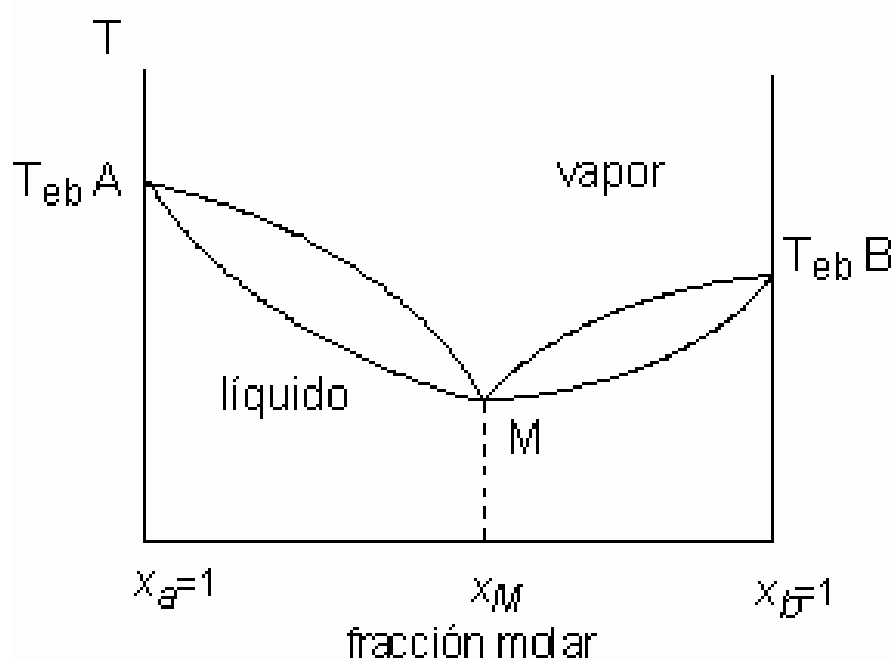
Disoluzio **idealen** fase diagrama – osagaiak antzekoak ($\Delta H_{\text{nahas}} = 0$ eta $\Delta G^E = 0$)

Desbideratze handiak → ez Raoult → **azeotropoa**

Azeotropoan – likidoak ezin dira bereiztu ($x=y$)

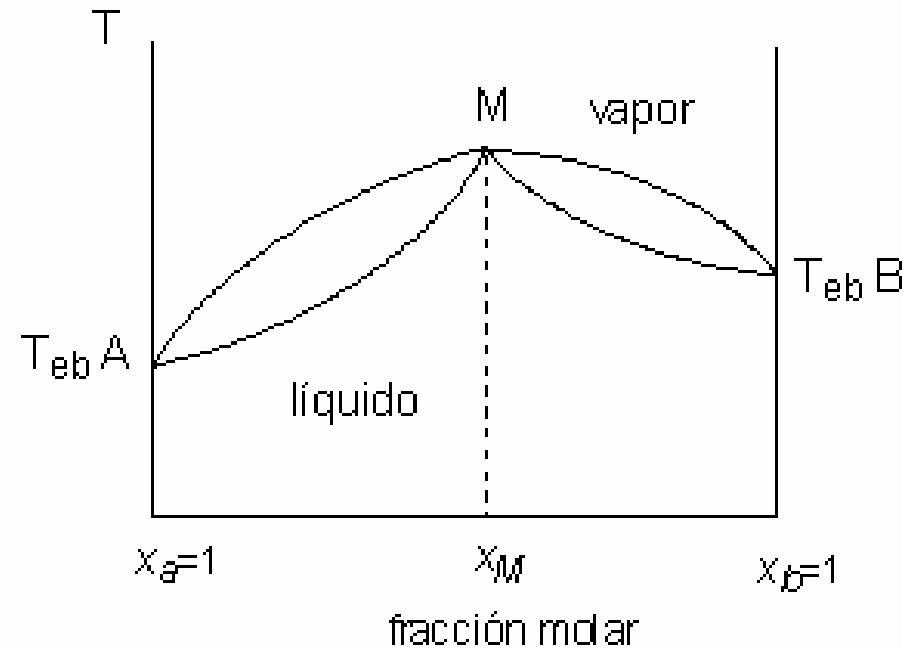


Azeotropoa maximo edo minimoa diagraman



Minimoa - Desbiazio positiboak
 $P > P^{id}$

Disoluzio ez-egonkorra
A-B elkarrekintzak $<$ A-A eta B-B
 $\Delta H_{nahas} > 0$ et $\Delta G^E > 0$ ($G > G^{id}$)



Maximoa - Desbiazio negatiboak
 $P < P^{id}$

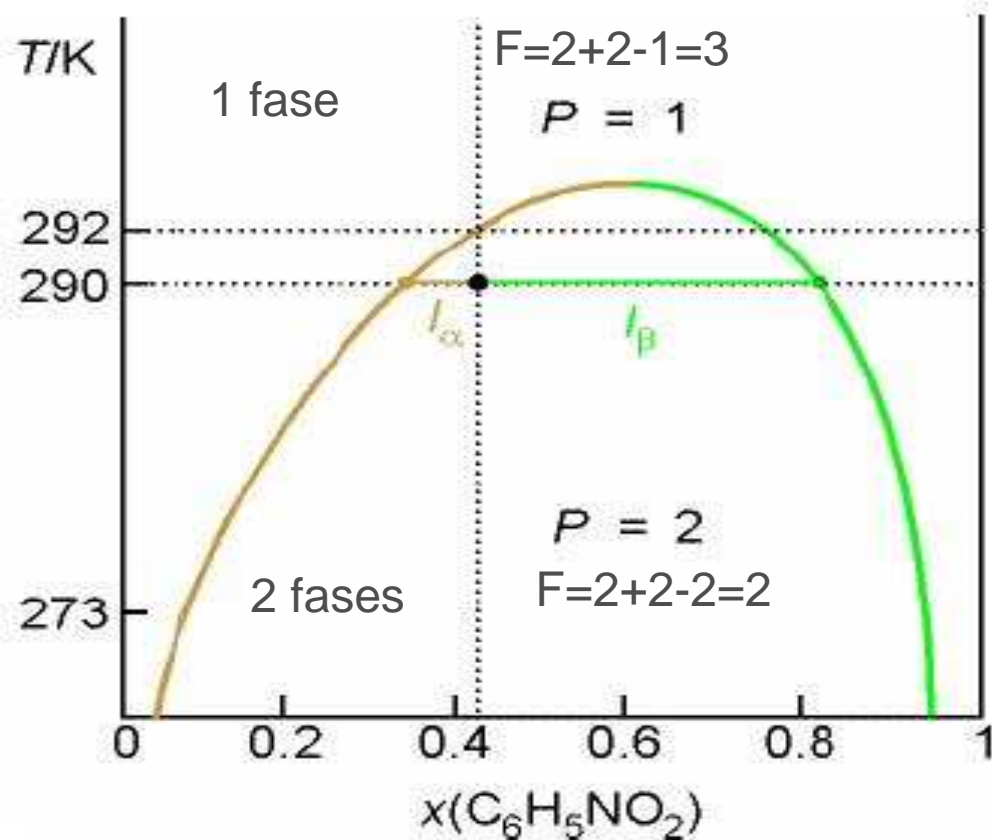
Disoluzio egonkorra
A-B elkarrekintzak $>$ A-A eta B-B
 $\Delta H_{nahas} < 0$ et $\Delta G^E < 0$ ($G < G^{id}$)

• Likido-Likido

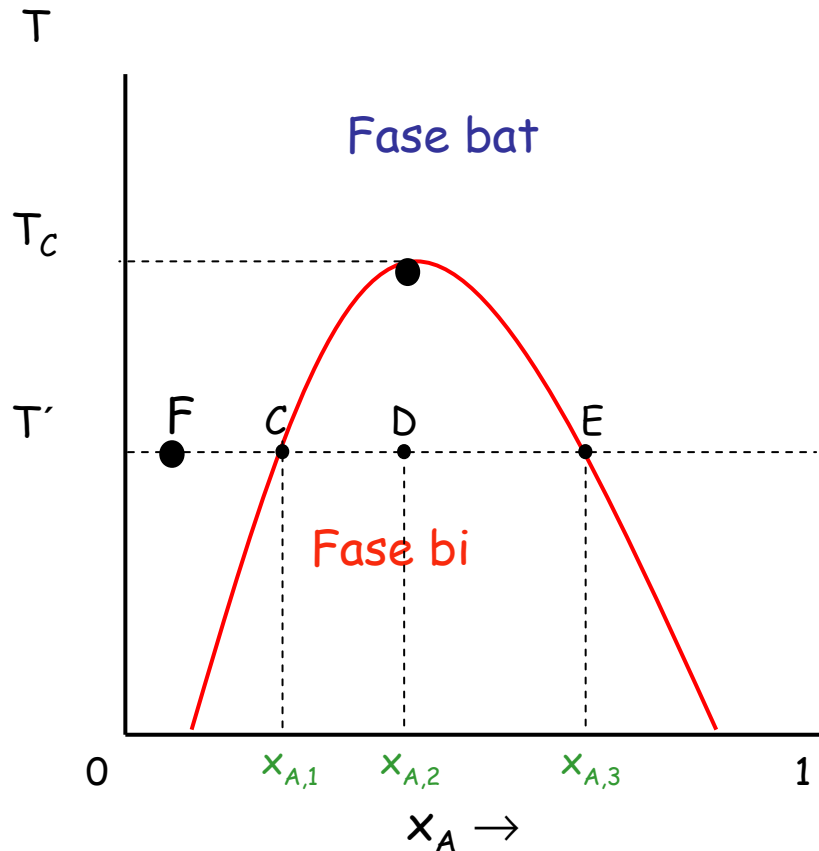
Likido nahasgarriak – guztiz nahasten dira (fase bat) proportzio guztietan.

Likido ez-nahasgarriak – ez dira nahasten (2 fase)

Likido partzialki nahasgarriak – nahasten dira proportzio tarte batean.



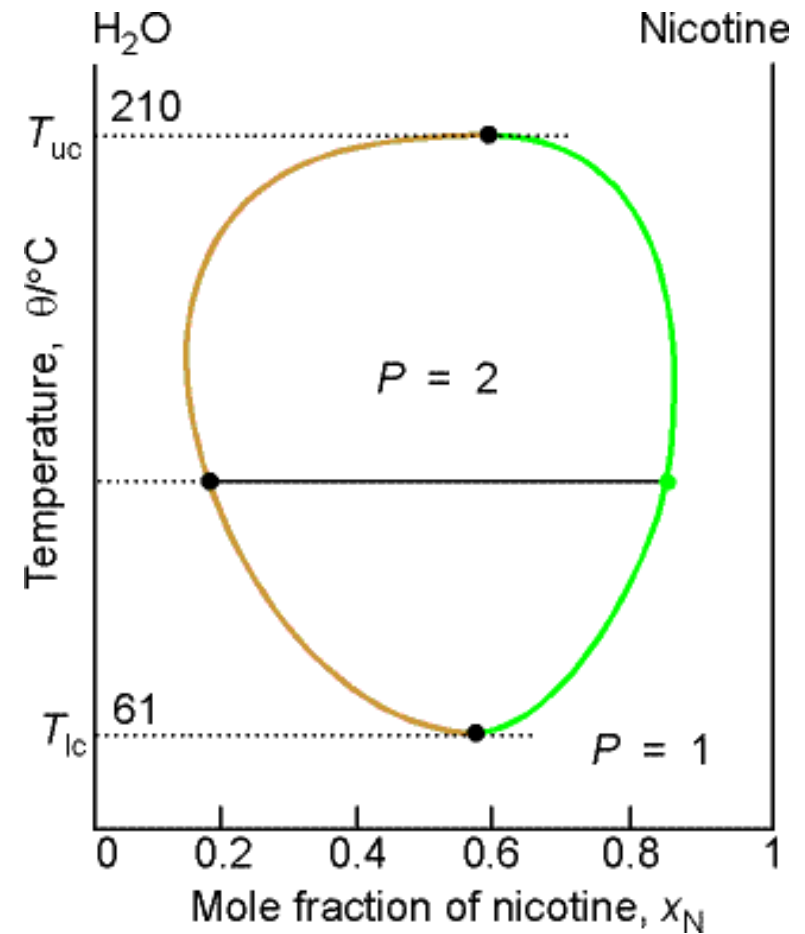
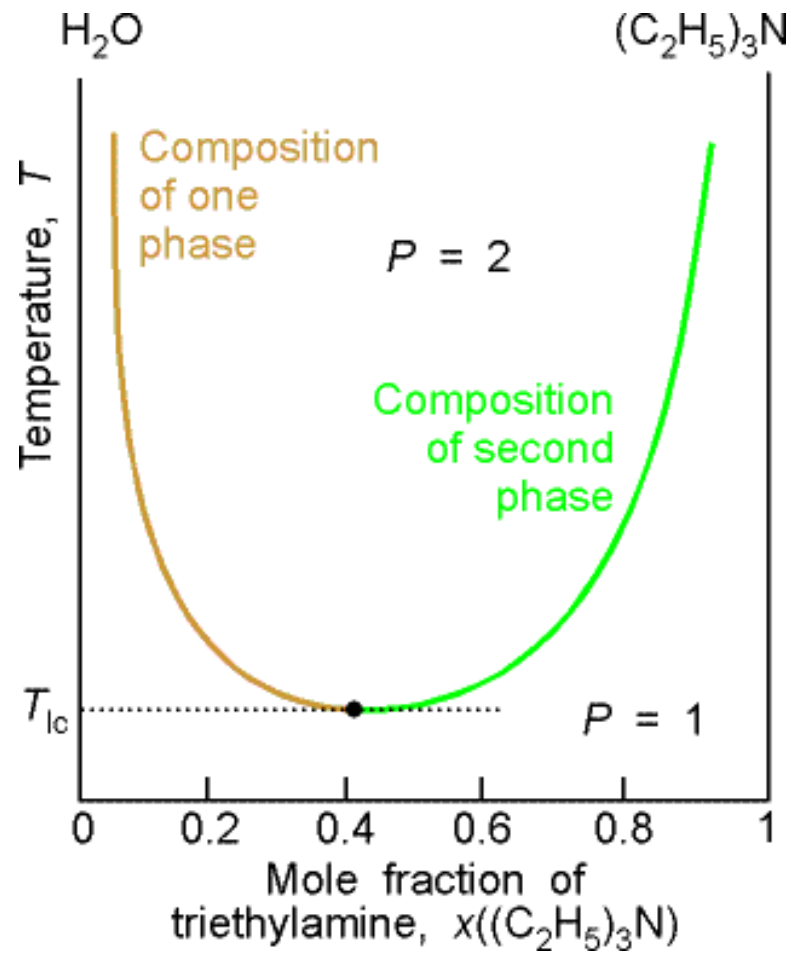
T' tenperaturan A osagaiaren kantitate txikiak B osagaiari gehitu apurka-apurka:



- **F:** nahasgarriak (fase bat).
- **C:** A ez da disolbatzen gehiago, 2 fase orekan:
 - B saturatua A osagaiarekin ($x_{A,1}$)
 - A saturatua B osagaiarekin ($x_{A,3}$).
- **D:** A gehiago gehitzean, B apur bat disolbatzen da. Faseen konposizioak =, baina fase bakoitzean kantitate \neq (palanka araua).
- **E:** A nahikoa B guztia disolbatzeko: fase bat.

T igotzerakoan nahasgarritasuna igotzen da, temperatura kritikoa, T_C , lortu arte.

T_C -ren gainera bi likidoak nahasgarriak dira proportzio guztietan, hau da, fase-bereizketa tenperaturarik altuena.

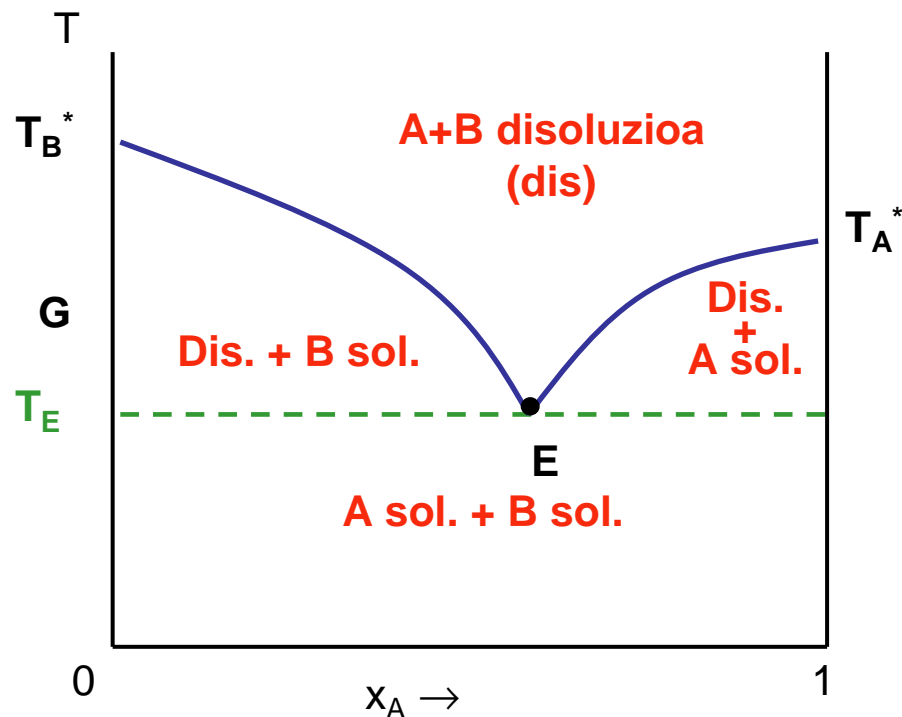
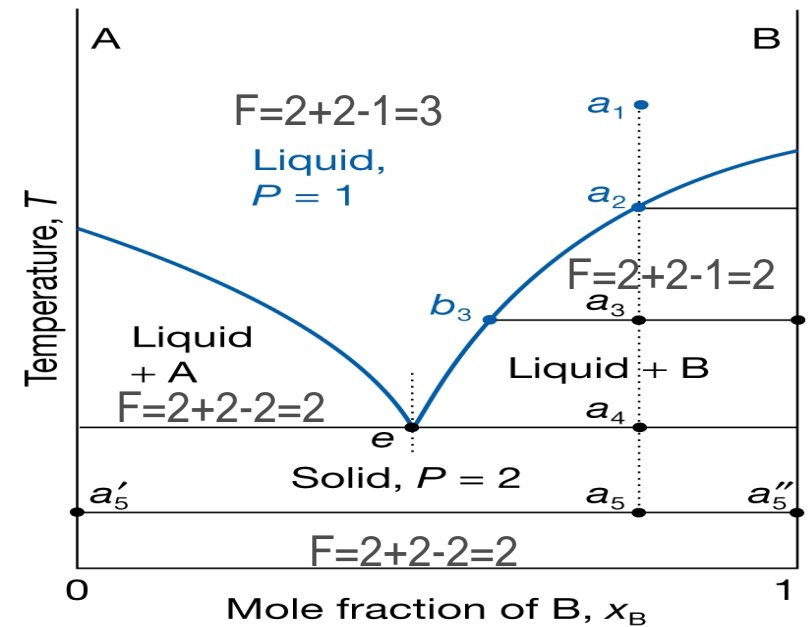
Kasu bereziak

• Solido-Likido

P-ren eragina txikia \rightarrow T-x diagramak
Disoluzioaren fusio T konposizioaren arabera

❖ Kasu 1. Eutektiko Sinplea

2 osagaiak nahasgarriak fase likidoan baina ez solidoan



- T_B^* E kurba = B-ren izozte-kurba. Bere izozte-puntua \downarrow A-ren presentziagatik.
- T_A^* E kurba = A-ren izozte-kurba. Bere izozte-puntua \downarrow B-ren presentziagatik.
- **E = eutektikoa**

Kurbetan fase trantsizioa Orekan:

$$\mu_{A,disoluzioa}(T,P,x_A) = \mu_{A,solida}(T,P)$$

Disoluzio Ideala:

$$\mu_{A,disoluzioa} = \mu_A^*(T,P) + RT \ln x_A$$

Gibbs-Helmoltz ekuazioa:

$$\left(\frac{\partial(\partial G / T)}{\partial T} \right)_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

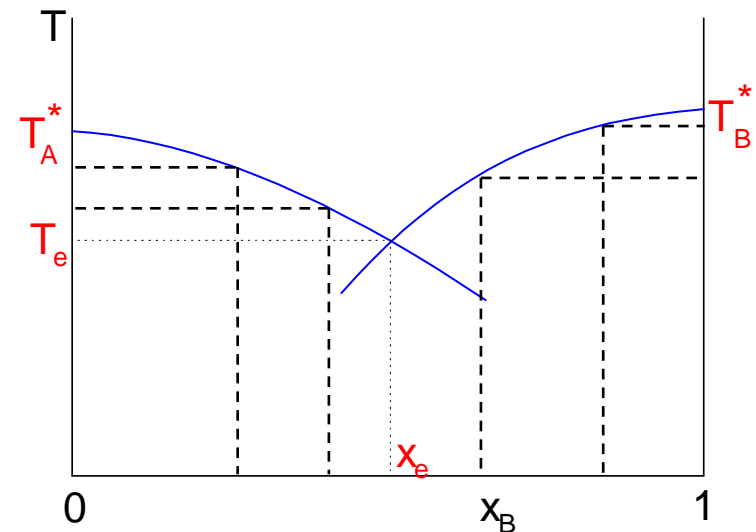
T_A^* -E eta T_B^* -E kurben ekuazioak
(disoluzio idealak)

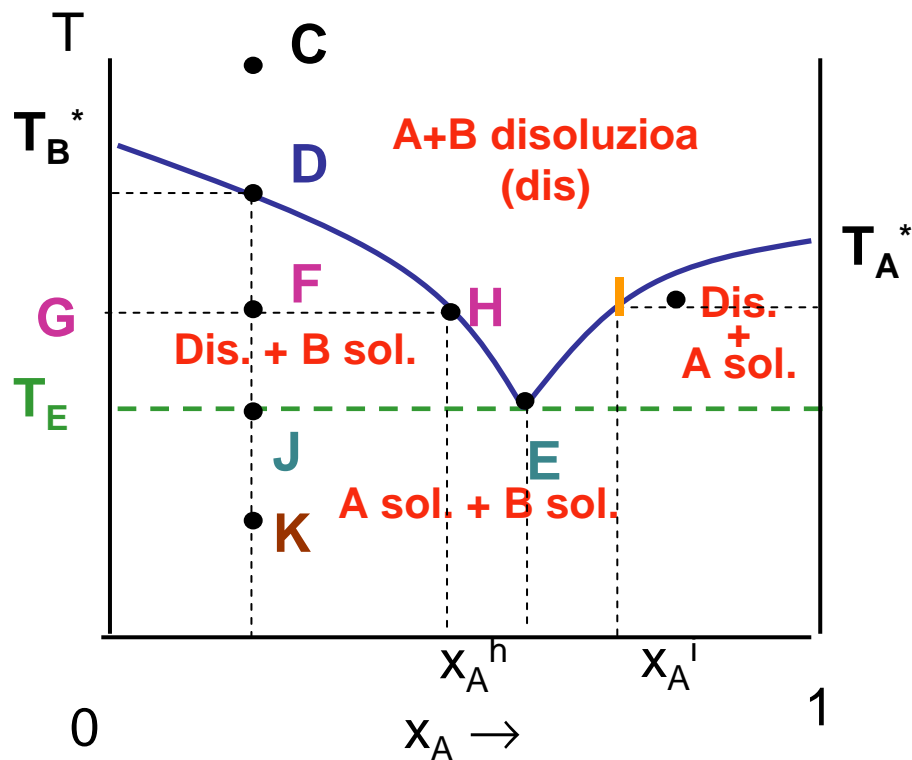
$$\ln x_A = \frac{\Delta H_{fus,A}}{R} \left(\frac{1}{T_{f,A}^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$\ln x_B = \frac{\Delta H_{fus,B}}{R} \left(\frac{1}{T_{f,B}^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

T-x diagrama ideala teorikoki lortzeko:
(praktika EKF)

- Osagai bakoitzerako ΔH_{fus} eta T^* datuak (handbook)
- Suposatu x ezberdinak eta kalkulatu dagokion T



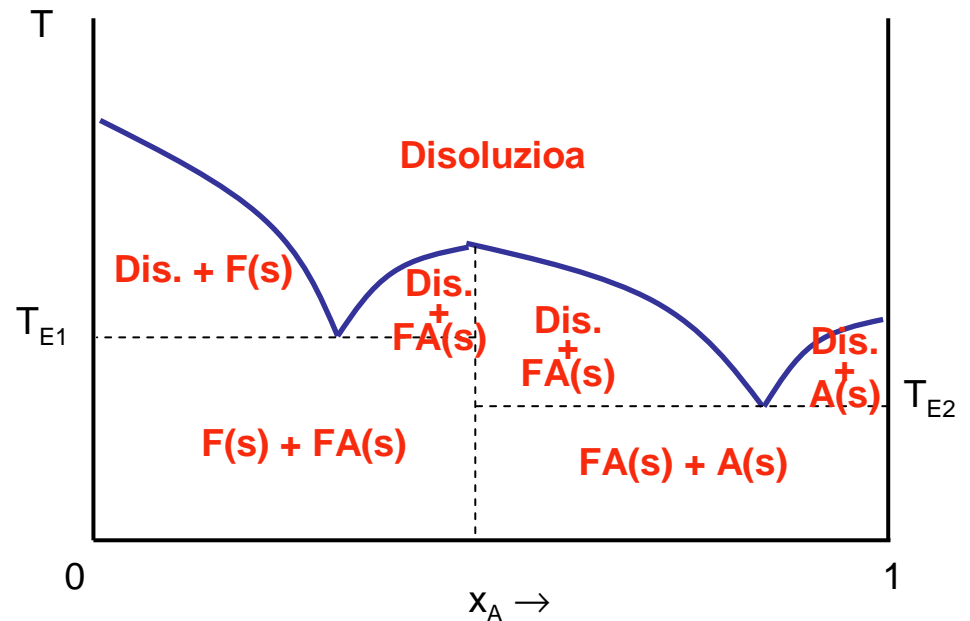


- **C** - Fase likido bakarra (disoluzioa A+B)
- **D** - B solido purua izozten hasten da eta disoluziotik alde egiten da.
- **F** - B sol + disol (A+B) $\rightarrow x_A^h$
- **I** - A sol + disol (A+B) $\rightarrow x_A^i$
- **J** - B sol + A sol + disol (A+B) $\rightarrow x_A^e$
- **K** - A sol + B sol

Eutektikoan 3 fase existitzen dira aldi berean eta da disoluzioa izoztu ahal den T txikiena. Normalean konstantea konposizioarekin.

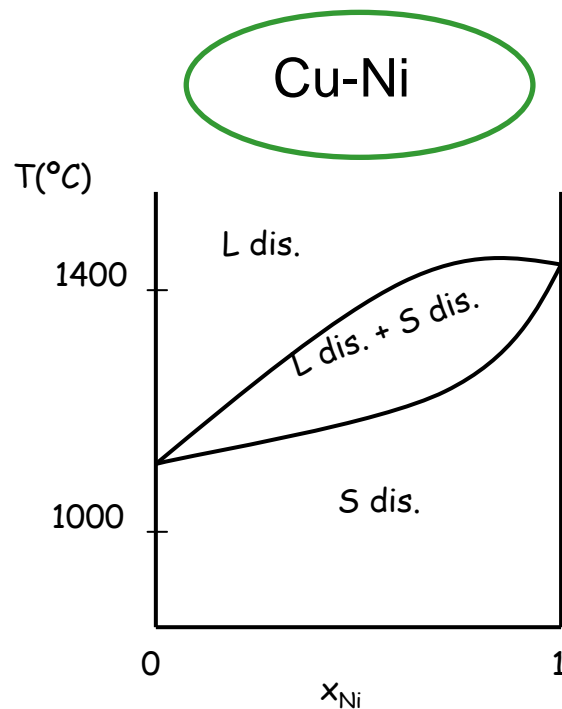
Salbuespena solido berriak izotean, AB solidoa (2 eutektiko).

Adibidea: fenola (F) – anilina (F)

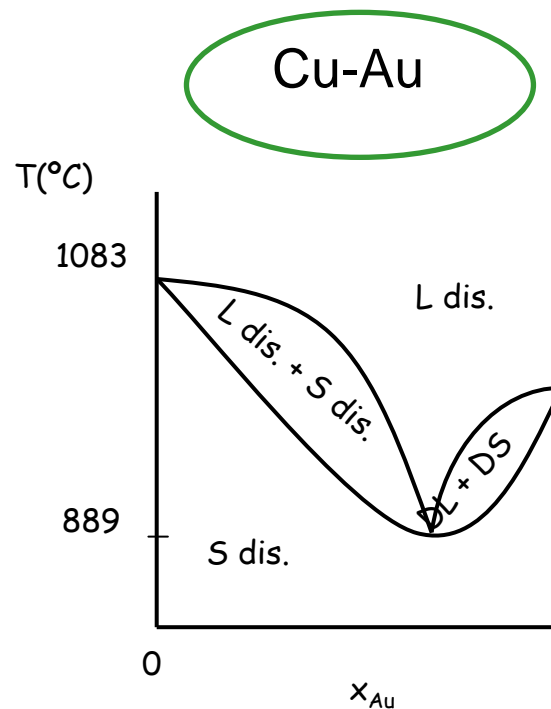


Orain arte osagaiak ez nahasgarriak solido egoeran baina batzuetan nahasgarriak dira (guztiz edo partzialki) disoluzioak osatuz (aleazioak)

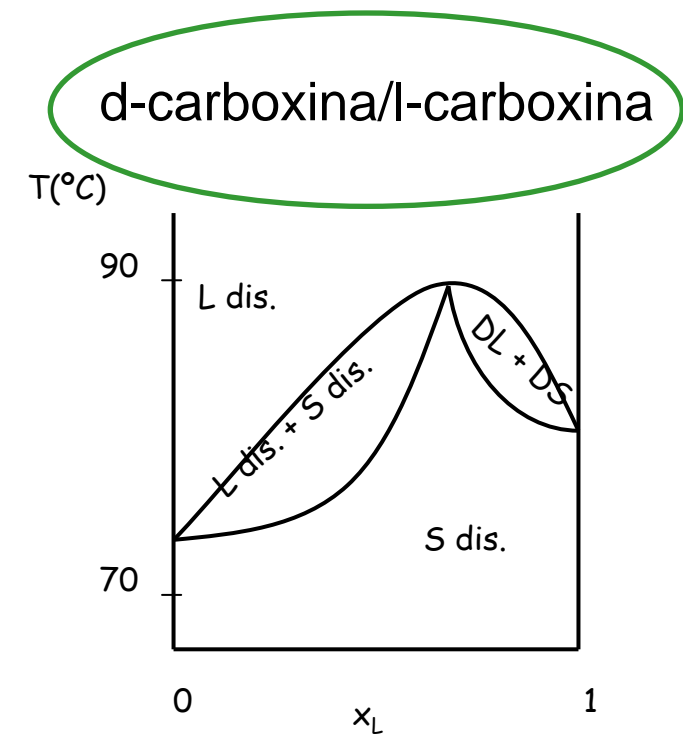
❖ Kasu 2. Guztiz Nahasgarriak Solido eta Likido Egoeran



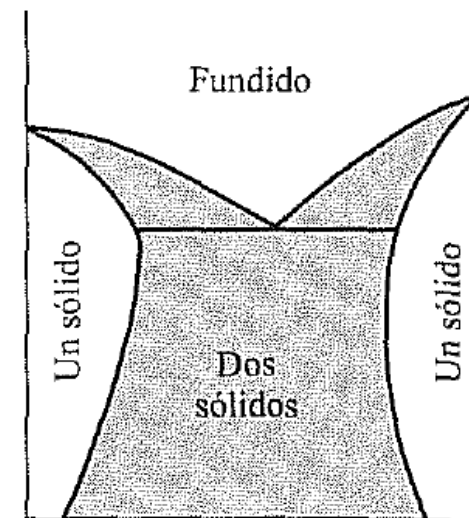
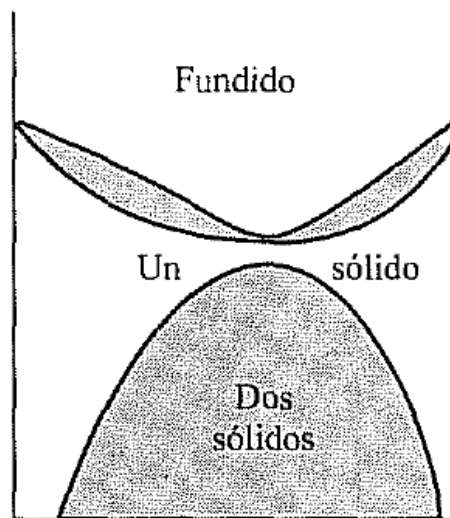
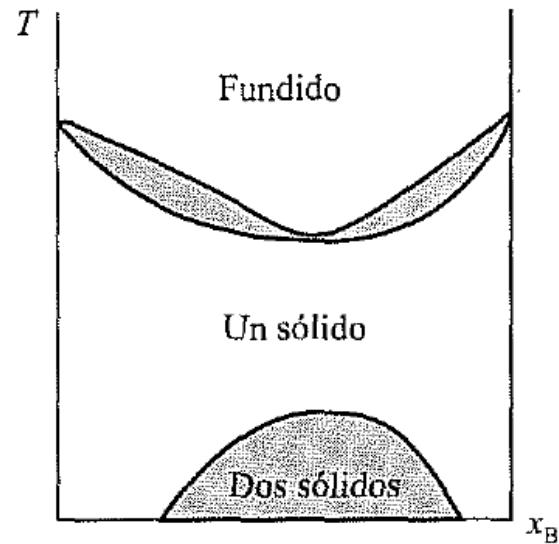
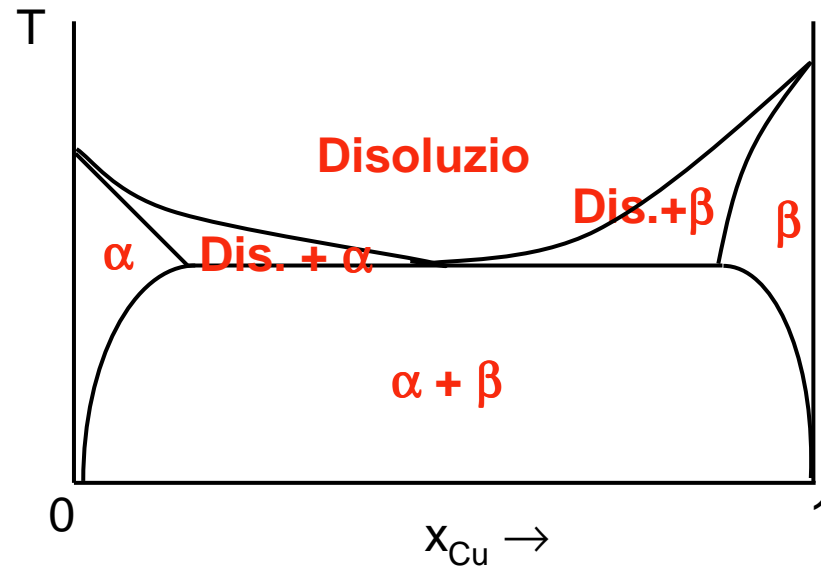
Disoluzio solidoa \approx ideala



Desb. + idealatik



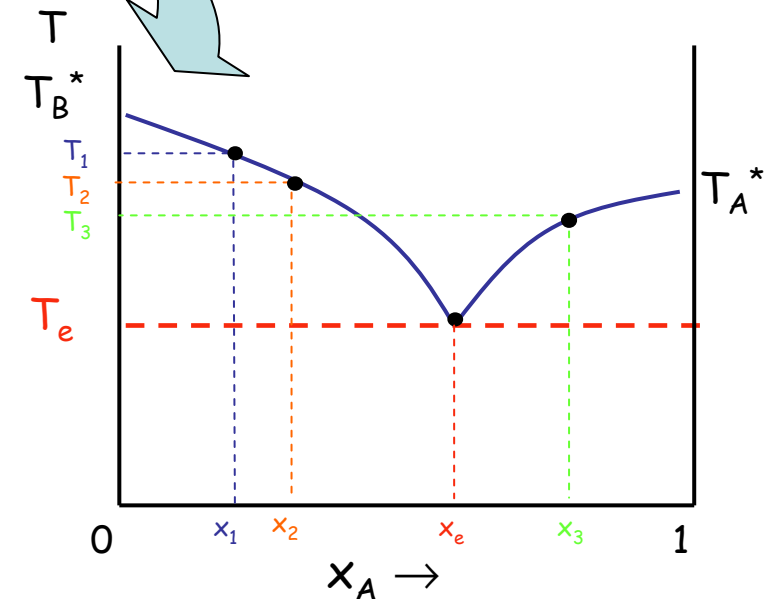
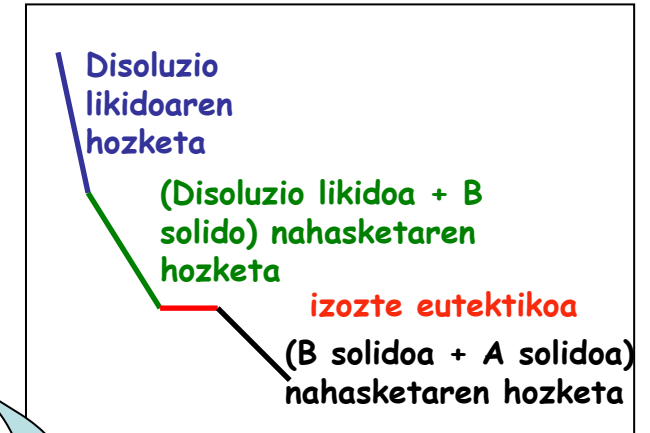
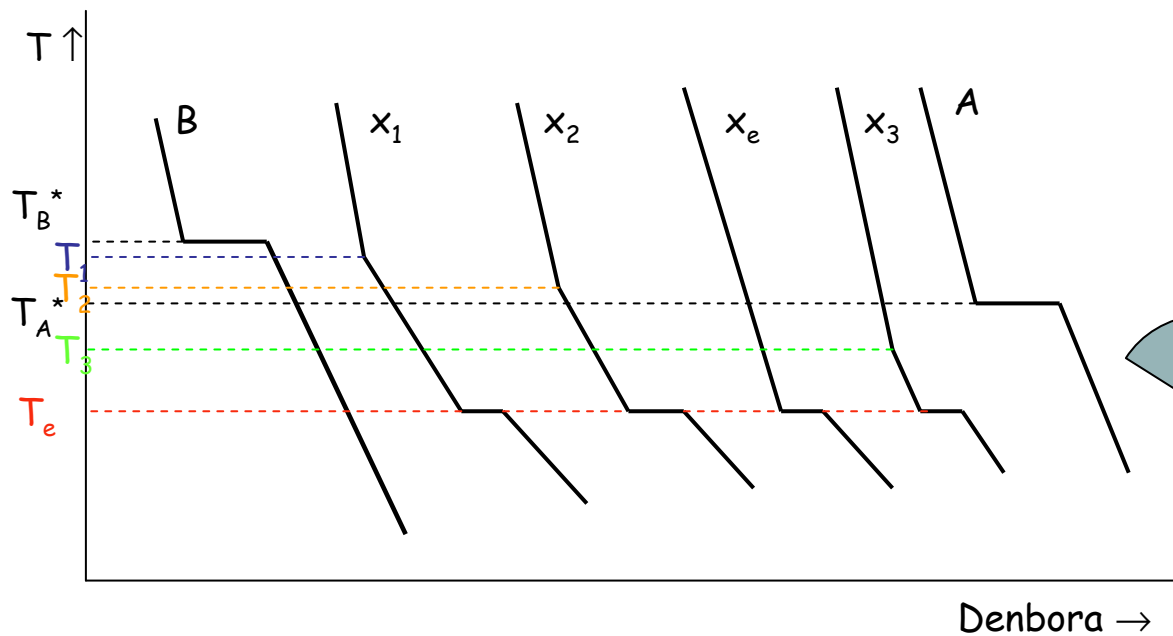
Desb. - idealatik

❖ Kasu 3. Guztiz Nahasgarriak Likidoan eta Partzialki Solidoan

❖ Metodo Esperimentala – Analisi Termikoa (praktika EKF)

Disoluzioaren T-ren eboluzioa denboran (hozte kurbak).

Hozte kurbak osagai puruetarako eta konposizio ezberdineko nahastetarako



- Maldaren aldaketak = trantsizio T
- Iozketaren bitartean $T = kte$
- Solidoa agertzea prozesua exotermikoa, hozketari galga egiten diolako

➤ Hiru-Osagaidun Sistemak

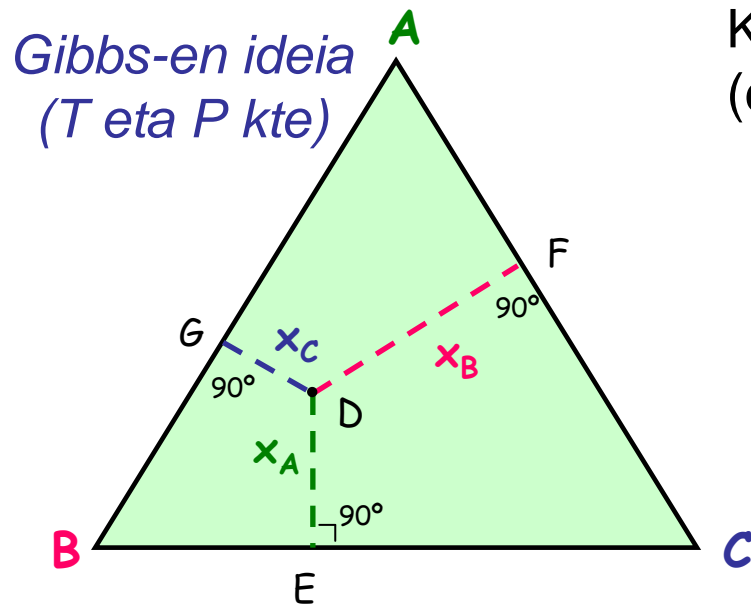
Sistema ternarioa

Aldagaiak (T , P , x_A , x_B , x_C)



$$F = C - P + 2 = 3 - P + 2 \Rightarrow F = 5 - P$$

$$P = 1 \rightarrow F = 4 \text{ askatasun graduak}$$



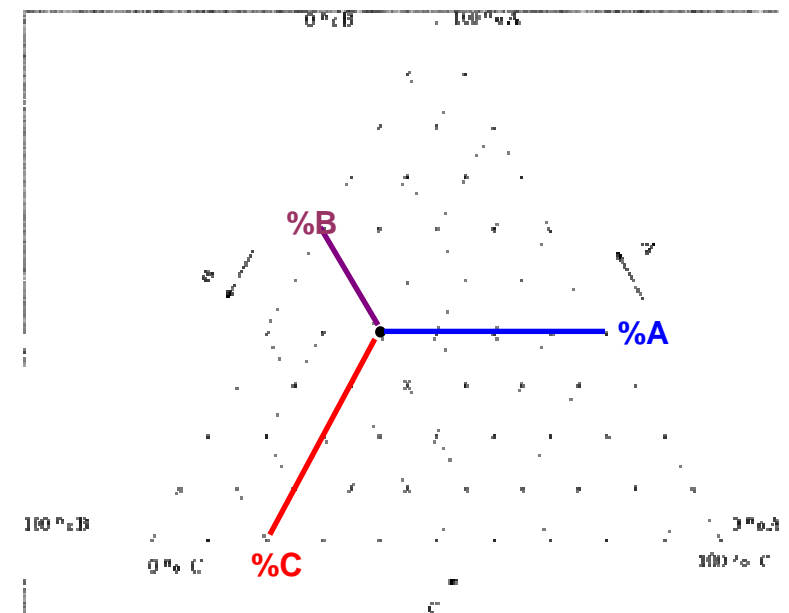
Koordenatu-sistema triangeluarrak
(ekilatero) teorema honetan datzan:

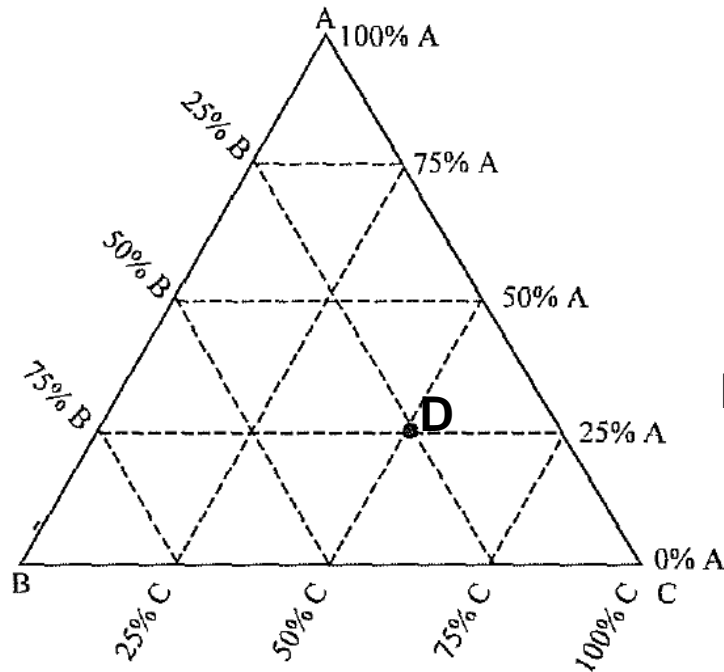
$$\overline{DE} + \overline{DF} + \overline{DG} = h \quad h = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} \overline{DE} = x_A \\ \overline{DF} = x_B \\ \overline{DG} = x_C \end{array} \right.$$

$h \equiv$ triangeluaren altuera

Esperimentalki

- Bertizeak – osagai puruak
- Aristak – osagai baten frakzio molarra
- Disoluzio bakoitza puntu bat non lerro paraleloak elkartzen dira





BC-rekiko marra paralelo
bakoitzean x_A kte mantentzen da

D puntuaren konposizioa: Zein BC marratan $\longrightarrow x_A$
 Zein BA marratan $\longrightarrow x_C$
 Zein AC marratan $\longrightarrow x_B$

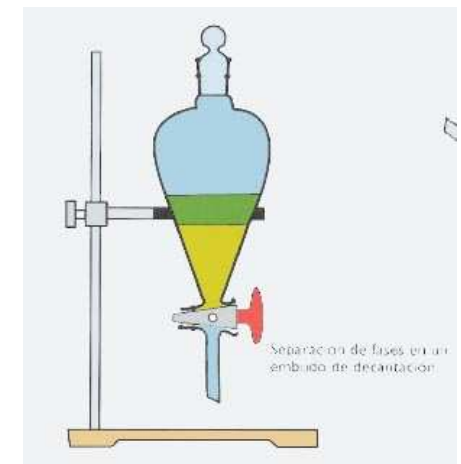
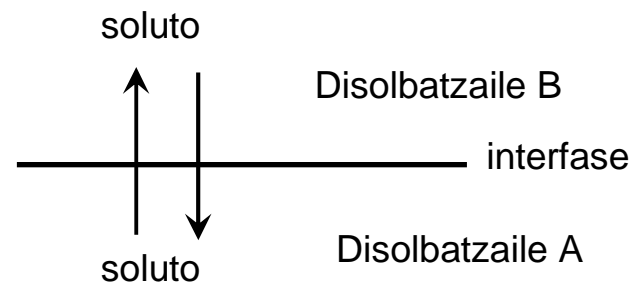
❖ Banaketa Fenomenoa

2 likido ez-nahasgarria gehi beste likido bat disolbagarria aurreko bietan (erauzketa)

Soluto \longleftrightarrow Soluto
 Fase A \longleftrightarrow Fase B

$$K = \frac{C_A}{C_B}$$

**Banaketa
konstantea
(oreka kte)**

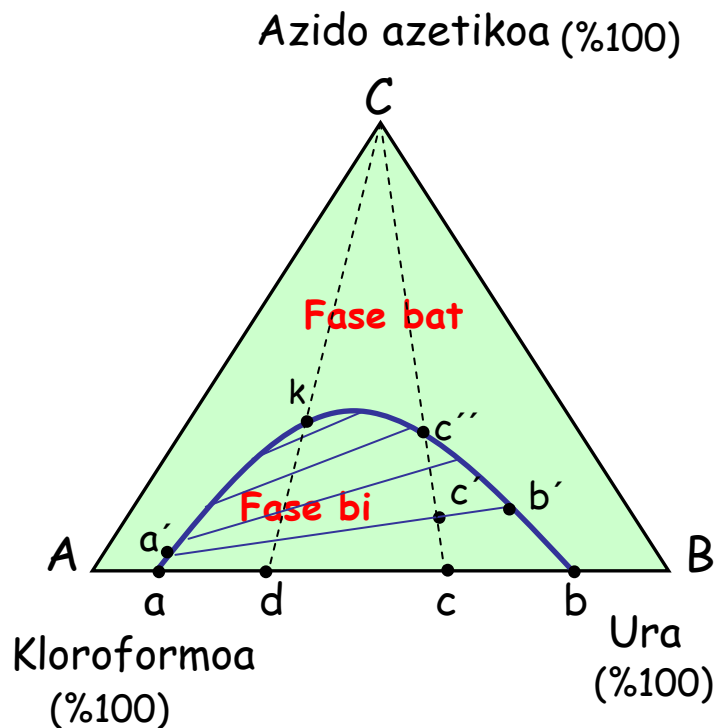


❖ Likido partzialki nahasgarriak

Adibidea: ura / azido azetiko / kloroformoa

Nahasgarriak: $\text{H}_2\text{O} - \text{HAz}$ eta $\text{HAz} - \text{CHCl}_3$

Partzialki nahasgarriak: $\text{H}_2\text{O} - \text{CHCl}_3$



k puntua \equiv puntu kritiko isoterma

c' puntua \equiv konjunzio lerroa $a'c'b' \equiv$ bere muturrek orekan dauden bi faseko konposizioak ematen dituzte.

a' puntua \rightarrow fase kloroformoz aberatza eta urez pobrea.

b' puntua \rightarrow fase urez aberatza eta kloroformoz pobrea.

HAz gehitzean faseen konposizioa gero eta antzeko eta puntu batetik aurrera soilik fase bat

