

Tema 4. CAMBIOS DE ESTADO DE SUSTANCIAS PURAS**Grupo B. Curso 2024/25****Contenidos**

Conceptos básicos: fases y transiciones de fases.

Equilibrios de fases en sistemas de un componente: estudio termodinámico.

Diagramas presión/temperatura.

1. Conceptos básicos. Fases y transiciones de fases.

En la vida diaria estamos acostumbrados a las transiciones de fase como cuando el agua hierve o el hielo se derrite. Estas transiciones son cambios de estados de agregación de la materia, pero hay que distinguir entre fase y estado de la materia, aunque los estados de la materia constituyen fases bien definidas, existen otras fases posibles cuando se producen estructuras diferentes en sólidos o disoluciones en líquidos inmiscibles. Por ejemplo, un sólido puro puede existir varias fases si puede formar estructuras diferentes como el estaño blanco y el estaño gris o el carbono en forma de grafito o diamante. El sistema se complica en sistemas multicomponentes donde pueden estar en equilibrio diferentes estados de la materia con diferente composición.

Los tres **estados de agregación de la materia** usuales son: gas, líquido y sólido. A los dos primeros se les denomina fluidos, a los dos últimos, estados condensados. Las diferentes propiedades que muestran los estados de la materia se deben principalmente a las fuerzas que mantienen cohesionados a sus componentes, en los gases y líquidos suelen ser fuerzas intermoleculares mientras que en los sólidos pueden aparecer fuerzas más intensas debidas a enlaces metálico, iónico y covalentes. Los **gases** muestran fuerzas de cohesión menores a las necesarias para controlar el movimiento térmico de sus partículas y estas tienen un movimiento libre y aleatorio por lo que ocupan todo el espacio del recipiente que los contiene, la densidad es baja y pueden comprimirse. Los **líquidos** tienen un movimiento más restringido, pero sin perder la capacidad de fluir por lo que se adaptan a la forma del recipiente que los contienen, pero manteniendo el volumen constante. Son difíciles de comprimir y tienen densidades mucho mayores que los gases. En los **sólidos** las fuerzas de cohesión son tan grandes que los átomos se mantienen en su posición por lo que tienen formas definidas y una fluidez muy baja o nula. Son prácticamente incompresibles y con una densidad de media mayor que la de los líquidos.

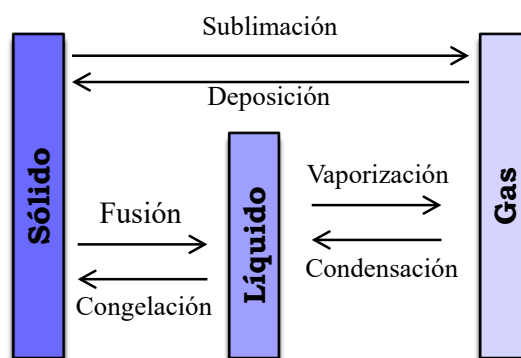
Una **transición de fase** puede producirse al cambiar las condiciones de temperatura y presión o la composición. En una fase las propiedades varían de forma continua al variar las condiciones, pero en el cambio de fase se produce un cambio abrupto de las propiedades, por ejemplo, al calentar el agua el volumen molar aumenta suavemente, pero al llegar al punto de ebullición y producirse el cambio de líquido a gas el volumen molar aumenta bruscamente.

Tabla 1. Densidades en g/cm³ a 25 °C para algunas sustancias.

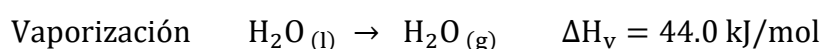
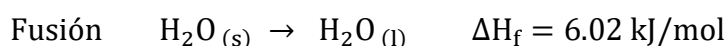
Gas	Densidad	Líquido	Densidad	Sólido	Densidad
He	0.00002	Etanol	0.79	Hielo	0.917
Metano	0.00007	Aire líquido	0.87	Cuarzo	2.67
Aire	0.00012	Agua	1.0	Diamante	3.52
SF ₆	0.00061	Mercurio	13.53	Oro	19.1

2. Equilibrios de fases en sistemas de un componente. Estudio termodinámico.

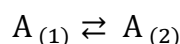
El equilibrio de fases, en un sistema cerrado, se alcanza cuando se igualan la T, la P y los potenciales químicos de cada componente en todas las fases. En este tema nos centraremos en el equilibrio de fases de sistemas de un componente en el que se produce un equilibrio de cambio de estado de agregación. Los cambios que pueden tener lugar son:

**Figura 1.** Esquema de los cambios de fase entre los distintos estados de agregación de la materia

Por ejemplo, para el agua:



Si consideramos el cambio de fase como un equilibrio químico:



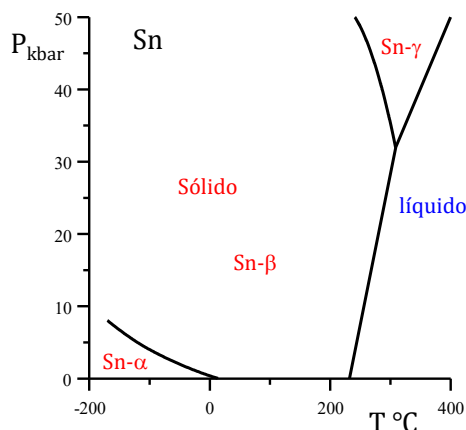
El estudio termodinámico de los cambios de fase se realiza teniendo en cuenta que en el equilibrio se igualan los potenciales químicos de ambas fases y como el equilibrio es entre fases puras el potencial químico es igual a la energía libre molar de cada componente:

$$G_1 = G_2$$

A partir de este punto puede obtenerse la ecuación de Clapeyron (ver Apéndice I):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{cf}}{T\Delta V}$$

Donde S y V son la entropía molar y el volumen molar de cada fase y ΔH_{cf} la entalpía de cambio de fase o calor latente de la transición entre fases a P constante. Esta ecuación nos da la pendiente de la línea de equilibrio entre fases a una T y P dadas y permite entender el **diagrama de fases** de una sustancia pura que muestra los estados estables de la sustancia en función de la temperatura y la presión. Si vemos el diagrama de fases del estaño:



La línea de cambio de fase de estaño gris a blanco tiene pendiente negativa pues la variación del volumen molar es negativo (-4.3 mL/mol). Por otro lado, el paso de sólido a líquido tiene una pendiente positiva pues el volumen molar es mayor en el líquido.

Figura 2. Diagrama de fases del estaño.

Problema 1. A 0°C la entalpía de transición del estaño gris a blanco es de 2196 J/mol y los volúmenes molares de ambas formas alotrópicas son 20.64 y 16.31 mL respectivamente. Estimar la pendiente de la curva de transición de estaño gris a blanco.

Aplicando la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cf}}{T(v_l - v_s)} = \frac{2196 \text{ J}}{273.15 \text{ K} \times (16.31 - 20.64) \text{ mL} \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mL}}$$

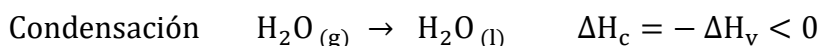
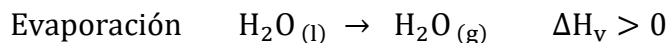
Utilizando las unidades del sistema internacional obtendremos la presión en Pa. Operando:

$$\frac{dP}{dT} = -1.86 \times 10^6 \frac{\text{Pa}}{\text{K}} = -18.6 \frac{\text{bar}}{\text{K}}$$

Recordemos que $1 \text{ bar} = 100000 \text{ Pa}$

Equilibrio líquido-vapor

Las moléculas de un líquido están unidas por fuerzas intermoleculares mayores que limitan su capacidad de movimiento con respecto a las moléculas de gas. Pero la energía cinética de las moléculas se distribuye en un intervalo de valores y aquellas moléculas que alcanzan una energía cinética suficientemente alta son capaces de superar las fuerzas de atracción y escapar de la superficie del líquido al estado gaseoso. El paso de las moléculas desde la superficie de un líquido al estado gaseoso o vapor, se denomina vaporización o evaporación y aumenta con la T al aumentar la energía cinética de las moléculas. El proceso inverso se denomina condensación, cuando una molécula de gas con baja energía cinética al chocar con la superficie del líquido pierde parte de la energía y ya no es capaz de abandonarlo.

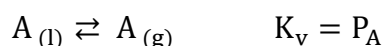


La evaporación requiere energía para romper las fuerzas intermoleculares del líquido y es un proceso endotérmico. Por ello, un líquido que se evapora sobre la piel toma calor del cuerpo y produce una sensación de enfriamiento. En la tabla siguiente se dan algunos datos de entalpías de vaporización y temperaturas de ebullición.

Tabla 2. Calores de vaporización en kJ / mol de algunas sustancias a sus temperaturas de ebullición y a 1 bar

Sustancia	T _{ebullición} °C	ΔH _v
Metano	-161.6	8.2
Propano	-42	15.7
Butano	-1	21.0
Acetona	56.3	32.0
Metanol	64.7	35.3
Etanol	78.4	39.2
H₂O	100	40.7

En un sistema cerrado, las moléculas de líquido pasan a la fase gas hasta que se alcanza el **equilibrio líquido-vapor** y las moléculas que dejan el líquido igualan a las que vuelven a él, de forma que las velocidades de evaporación y condensación se igualan. Supongamos un caso general donde una sustancia A en fase líquida está en equilibrio con su vapor:



En el equilibrio se igualan los potenciales químicos del líquido y el vapor:

$$\Delta G(\xi_{eq}) = \mu_{A,g}(\xi_{eq}) - \mu_{A,l}(\xi_{eq}) = \mu_{A,g}^0 + RT \ln \frac{P_A}{P^0} - \mu_{A,l}^0 = 0$$

$$\Delta G^0 = \mu_{A,g}^0 - \mu_{A,l}^0 = -RT \ln \left(\frac{P_A}{P^0} \right) = -RT \ln(K_v)$$

Donde P_A es la **presión de vapor** en el equilibrio que depende de los potenciales estándar del líquido y el gas, que a su vez dependen de la temperatura y de las características del líquido como la masa molar y las fuerzas intermoleculares que mantienen unidas a las moléculas. Su valor es independiente de las cantidades de líquido y vapor presentes mientras existan ambas y estén en equilibrio.

Si un líquido tiene una presión alta a temperatura ambiente se dice que es volátil y, si es baja que es no volátil. La Tabla 3 muestra algunos ejemplos líquidos de diferente volatilidad y sus presiones de vapor a 25°C.

Tabla 3. Presiones de vapor a 25°C de algunas sustancias.

Sustancia	P _{vapor} (atm)	T _{eb} (°C)	Carácter
Éter dietílico	0.7	34.6	Volátil
Acetona	0.3	56.3	Volátil
Acetonitrilo	0.12	82.0	Moderadamente volátil
Etanol	0.08	78.4	Moderadamente volátil
H ₂ O	0.03	100	Poco volátil
Octano	0.02	125.6	Poco volátil
Hg	2×10 ⁻⁶	357	No volátil

La presión de vapor se incrementa con la temperatura, puesto que al aumentar la temperatura aumenta la energía cinética y más moléculas pueden abandonar el líquido. Si consideramos la ecuación de Clapeyron, en la sublimación y la evaporación, el volumen del gas es mucho mayor que el del sólido y líquido, por lo que:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(v_g - v_l)} \cong \frac{\Delta H_v}{Tv_g}$$

Si tenemos en cuenta la ecuación de los gases ideales ($v_g = RT/P$):

$$\frac{dP}{P dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

Finalmente:

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_v}{RT^2} dT$$

Si suponemos que la entalpía no depende de la temperatura obtenemos, al integrar se obtiene la ecuación de Clausius-Clapeyron:

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

Esta ecuación muestra la variación de la presión de vapor en equilibrio con el líquido (o el sólido en el proceso de sublimación) a cada temperatura. De forma práctica, la variación de la presión de vapor con la temperatura, para intervalos de temperatura suficientemente pequeños, puede ajustarse a una ecuación del tipo:

$$\ln P = A - \frac{B}{T}$$

Para intervalos mayores se utiliza la ecuación semiempírica de Antoine:

$$\ln P = A - \frac{B}{T + C}$$

En la Figura 3 se muestra las curvas de presión de vapor para tres sustancias de diferente volatilidad.

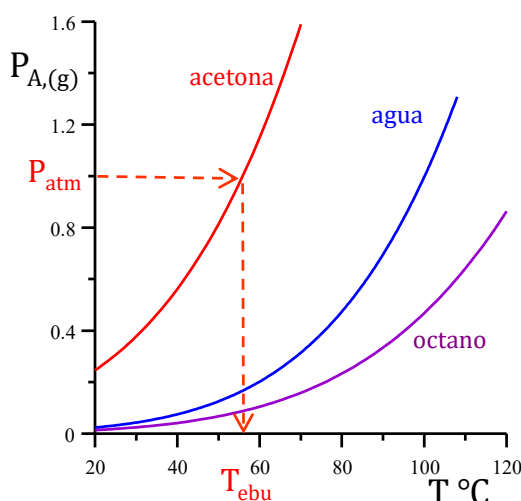


Figura 3. Curvas de equilibrio líquido-vapor para la acetona, el agua y el octano.

Se observa que la pendiente de la curva de presión de vapor aumenta al aumentar la temperatura, lo que indica que el número de moléculas que se evaporan se incrementa rápidamente con la temperatura. La temperatura de ebullición depende de la presión exterior sobre la superficie del líquido que lo comprime impidiendo la formación de burbujas, pero cuando la presión de vapor iguala a la exterior se pueden formar burbujas y se produce la ebullición. La **temperatura de ebullición normal o punto de ebullición normal** es la temperatura a la cual la presión de vapor es igual a la presión de 1 atm. Como la presión atmosférica disminuye con la altura, la temperatura de ebullición también lo hace. A nivel del mar a la presión de 1 atm la temperatura de ebullición de la acetona es 56.2 °C, la del agua 100 °C y la del octano 125.6 °C. Pero en la cumbre del Aneto, con una altura de 3400 m, la presión es de 0.66 atm y la temperatura de ebullición del agua baja a 88 °C y en la del Everest de 8800 m, con 0.33 atm es solo de 72 °C. De forma inversa, las ollas a presión permiten aumentar la presión sobre el líquido hasta 1.5 y 2 atm con temperaturas de ebullición entre 110 y 120 °C.

Problema 2. Estimar la presión atmosférica en lo alto de una montaña si el agua hierve a 90°C. Se sabe que el punto de ebullición normal del agua es de 100 °C y que a 50 °C la presión de vapor del agua es de 0.1112 atm.

Ajustaremos la ecuación de Clausius-Clapeyron a los dos puntos que nos da el problema:

$$\ln 1 = A - \frac{B}{373.15} \quad \text{y} \quad \ln 0.1112 = A - \frac{B}{323.15}$$

Resolviendo tendremos $A = 14.195$ y $B = 5297.0$

Una estimación de la entalpía de vaporización sería :

$$\Delta H_v = B \times R = 5297 \times 8.314 = 44039 \equiv 44.0 \text{ kJ/mol}$$

que coincide con el valor establecido a 25 °C.

La ebullición se produce cuando la presión de vapor iguala a la externa, por lo tanto:

$$\ln P = 14.195 - \frac{5297}{273.15 + 90} = -0.3913$$

Operando: $P = 0.676 \text{ atm}$ (la presión real es de 0.690 atm, sobre 3000 m de altitud)

3. Diagramas presión/temperatura.

Un diagrama de presión/temperatura o **diagrama de fases** muestra las zonas de predominio de cada fase en función de la presión y la temperatura de un sistema cerrado y las líneas de equilibrio entre fases. Volvamos a la Figura 3 donde se muestra la presión de vapor a cada temperatura, ahora, si consideramos el eje como la presión externa, la misma figura nos indicaría las zonas de predominio o estabilidad del líquido y el gas, siendo la curva el límite entre ambas zonas y sus puntos mostrarían la temperatura de ebullición según la presión exterior (T_{ebu} , P_{ext}). Por lo tanto, para una temperatura dada, a presiones exteriores superiores a la de la curva no se produciría la ebullición y predominaría el líquido y a presiones inferiores predominaría el vapor. Si se incluyen las curvas de equilibrio para los otros dos cambios de fase, tendremos un diagrama de fases. Por ejemplo, para el agua y el dióxido de carbono:

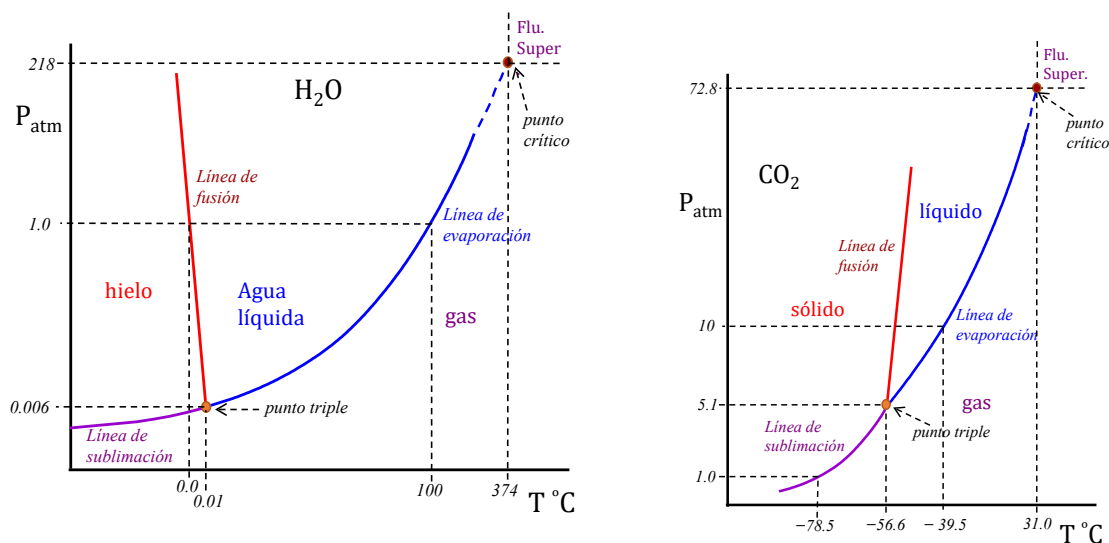


Figura 4. Diagramas de fase para el agua y el dióxido de carbono en atmósferas y grados Celsius. Los ejes no están a escala y la pendiente de la línea de fusión se ha exagerado para poder visualizar su signo.

El diagrama de fases presenta las zonas de P y T donde son estables las distintas fases y las líneas de **transición de fase** donde están en equilibrio las dos fases contiguas. Por ejemplo, la línea de fusión marca los puntos de equilibrio sólido-líquido y la temperatura de fusión a cada presión, mientras que la línea de evaporación los puntos de equilibrio líquido-vapor y la temperatura de ebullición. Por lo tanto, a una presión constante, si $T < T_{\text{fus}}$ es estable el sólido, si $T_{\text{fus}} < T < T_{\text{ebu}}$ es estable el líquido y si $T > T_{\text{ebu}}$ es estable el gas. La línea de sublimación indica el equilibrio sólido-gas y las presiones a las que este proceso puede realizarse y que son inferiores a las del punto triple. Como muestra la Figura 4, para el agua la sublimación no tendrá lugar por encima de 0.006 atm mientras que el límite para el CO₂ son 5.1 atm. El punto donde las tres líneas se cortan es un punto único de equilibrio sólido, líquido y vapor llamado **punto triple** y que está caracterizado por una temperatura y presión fijas. El punto triple del agua está tan bien definido que ha sido utilizado hasta 2018 para cuantificar el grado kelvin como la fracción $1/273.16$ de la temperatura termodinámica en ese punto.

Como se vio en el apartado anterior, las líneas de equilibrio pueden entenderse aplicando la ecuación de Clapeyron que define su pendiente en cada punto. Como las entalpías de fusión, evaporación y sublimación son positivas, la pendiente depende de la diferencia de volúmenes entre fases, para la sublimación y la evaporación la diferencia es positiva y grande, por lo que las líneas tienen pendiente positiva. En el caso de la línea de fusión la diferencia de volúmenes molares entre el sólido y el líquido es pequeña lo que da lugar a una gran pendiente, prácticamente vertical a partir del punto triple. Algunas sustancias como el agua y el galio, tiene un volumen menor en estado líquido que sólido dando lugar a pendientes negativas de la línea de fusión y al aumentar la temperatura disminuye ligeramente la temperatura de fusión, Por ello, los glaciares se funden antes de los cero grados en la base debido a la elevada presión que soporta el hielo y se ven más afectados por el aumento de temperatura global debido al cambio climático. El hielo de un glaciar de 2000 m de espesor soporta en su base una presión de 176 bares y tiene un punto de fusión de $-1.2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A 1 atm la temperatura de equilibrio que corta la línea de fusión se llama **temperatura de fusión normal** y la que corta la de vaporización **temperatura de ebullición normal**. El caso del dióxido de carbono es singular pues su presión en el punto triple es de 5.11 atm superior a 1 atm por lo que a la presión atmosférica el CO_2 sublimará directamente sin pasar por el estado líquido a $-78.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (por eso se conoce como hielo seco). En el caso del agua es necesario bajar mucho la presión para lograr la sublimación. La aplicación de este proceso es la base de la **liofilización** que consiste en evaporar el agua a baja presión y temperatura. Se utiliza en general para conservar y almacenar productos desecados pues la eliminación del agua impide el crecimiento de microorganismos. También se aplica en la preparación de alimentos como café soluble o sopas liofilizadas pues al eliminar el agua a bajas temperaturas conservan los sabores y otros compuestos que se destruirían con el calor.

Finalmente, en la Figura 5 se muestra un proceso de calentamiento a presión constante al pasar del punto D al F. La temperatura de la sustancia aumenta de forma lineal con el tiempo, pero al llegar a la línea de cambio de fase permanece constante hasta que la transición finaliza y entonces sigue subiendo con la sustancia en la nueva fase. Esto se utiliza para realizar termogramas de materiales y caracterizar sus cambios de fase.

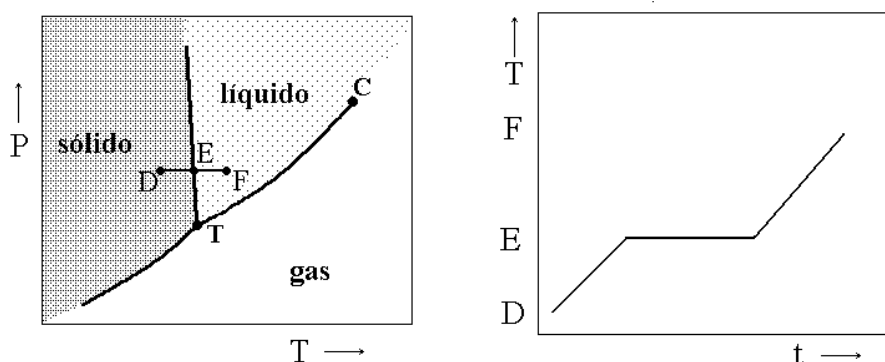


Figura 5. Cambio de fase mediante calentamiento a presión constante y variación de la Temperatura con el tiempo durante el proceso.

Problema 3. El punto triple del benceno es 278.5 K y 0.047 atm y su temperatura de ebullición normal 353.3 K. Estimar la temperatura de ebullición si la presión externa se reduce a 400 mmHg.

Ajustaremos la ecuación de Clausius-Clapeyron a los dos puntos que nos da el problema:

$$\ln 0.047 = A - \frac{B}{278.5}$$

$$\ln 1 = A - \frac{B}{353.3}$$

Resolviendo tendremos $A = 11.384$ y $B = 4022.1$

Una estimación de la entalpía de vaporización sería :

$$\Delta H_v = B \times R = 4022.064 \times 8.314 = 33439 \equiv 33.4 \text{ kJ/mol}$$

El valor tabulado es de 33.9 kJ/mol

La ebullición se produce cuando la presión de vapor iguala a la externa, por lo tanto, como la presión la tenemos en atmósferas:

$$P = \frac{400}{760} = 0.5263 \text{ atm} \quad \ln 0.5263 = 11.384 - \frac{4022.1}{T}$$

Operando:

$$T = 334.5 \text{ K} \equiv 61.4^\circ \text{C} \quad (\text{un valor más exacto es } 333.8 \text{ K})$$

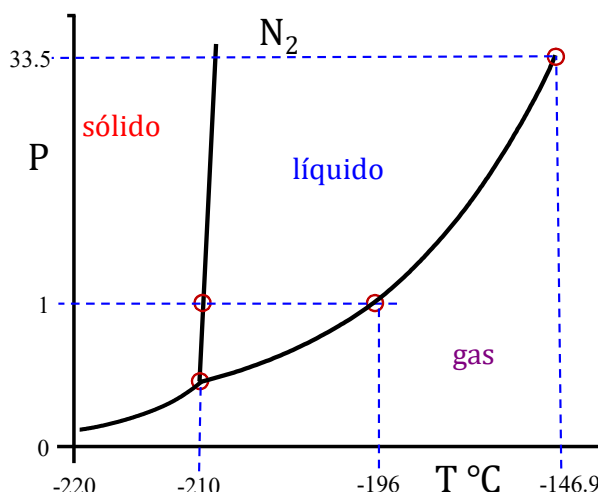
Problema 4. Los puntos de fusión y de ebullición normales del N_2 son -209.92°C y -195.79°C , respectivamente. Su punto triple está a -210.00°C y 96 mm Hg, mientras que su punto crítico está a -146.94°C y 33.5 atm. a) Dibujar esquemáticamente el diagrama de fases del N_2 , mostrando los cuatro puntos indicados antes, señalando dónde serían más estables las distintas fases y dónde estarían en equilibrio unas fases con otras, indicando cuáles. b) Al calentar N_2 sólido a la presión de 1 atm, ¿sublima o funde?

a) Para tener una idea rápida y sin necesidad de realizar la gráfica a escala, trazamos unos ejes de T, P y ponemos los puntos que indica el problema. Luego los unimos con una curva los puntos: triple, de ebullición y crítico, con una recta el triple y el de fusión y trazamos la recta de sublimación para temperaturas menores del punto triple si no nos dan más datos.

$$P = \frac{96}{760} = 0.1263 \text{ atm}$$

Las líneas dibujadas son los puntos de equilibrio entre fases contiguas y el punto triple el punto de equilibrio de las tres fases.

b) A 1 atm estamos por encima del punto triple (0.126 atm) y por lo tanto al aumentar la temperatura el sólido fundirá en líquido y posteriormente este pasará a gas una vez alcance la temperatura de ebullición al cortar la línea de vaporización.



Problema 5. El punto triple del argon es $-189.34\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 68.9 kPa , sus entalpías de fusión y vaporización son 1.19 y 6.52 kJ/mol respectivamente, su volumen molar en estado sólido es de 24.2 mL/mol y en líquido 28.5 mL/mol . Construye el diagrama de fases estimado entre -200 y $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ y hasta 4 bar .

Dibujaremos un diagrama más exacto

Línea de vaporización: (entre -189.34 y $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$)

$$\ln P = \ln(0.689) - \frac{6520}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{83.81} \right)$$

Línea de sublimación: (entre -200 y $-189.34\text{ }^{\circ}\text{C}$)

$$\Delta H_s = 1190 + 6520 = 7710$$

$$\ln P = \ln(0.689) - \frac{7710}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{83.81} \right)$$

Pendiente línea fusión:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{cf}}{T(v_l - v_s)}$$

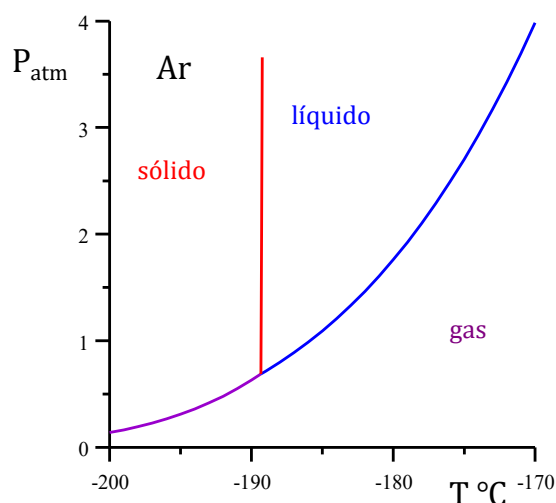
$$\frac{dP}{dT} = \frac{1190}{83.81 \times (28.5 - 24.2) \times 10^{-3} \times 100}$$

$$\frac{dP}{dT} = 33.0$$

La temperatura de ebullición sería

$$\ln 1.013 = \ln(0.689) - \frac{6520}{8.314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{83.81} \right)$$

$T=87.4\text{ K}$ la temperatura tabulada es 87.3 K



En la figura 6 se muestran los diagramas de fase del agua y del dióxido de carbono a escala y para una mejor visualización el eje de presión del diagrama del agua es logarítmico. Si nos movemos por la línea de vaporización cuando aumenta la presión externa la temperatura de ebullición aumenta, pero a la vez el volumen molar del gas disminuye debido al aumento de presión y el del líquido aumenta debido a la expansión térmica. De esta forma, llega un punto, conocido como **punto crítico**, en el que ambos volúmenes se igualan y la densidad del líquido y del gas también, formándose un fluido supercrítico que predomina a temperaturas y presiones mayores a las del punto crítico. Por eso, no es posible licuar el gas a una temperatura mayor a la de ese punto. Para el agua el punto crítico es de 647 K ($374\text{ }^{\circ}\text{C}$), por ello, a una temperatura mayor, al aumentar la presión, se pasa del gas al fluido supercrítico y al sólido a presiones muy elevadas.

El fluido supercrítico tiene la capacidad de disolución del líquido, pero una viscosidad mucho más baja más cercana a la de los gases lo que hace que tenga una alta difusividad. Estas características se aprovechan en la extracción de sustancias. Por ejemplo, la extracción de cafeína del café puede hacerse utilizando CO_2 supercrítico.

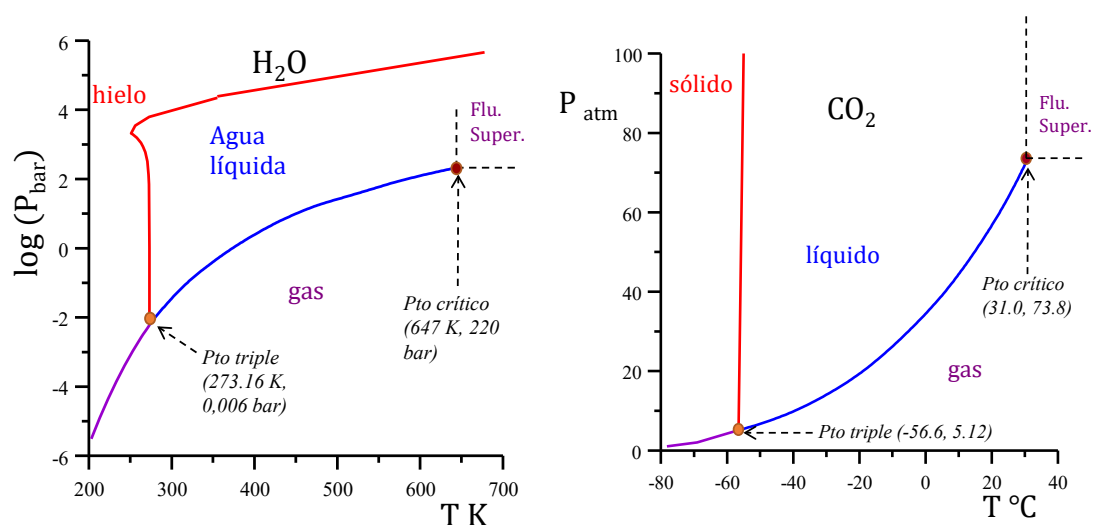


Figura 6. Diagrama de fases del agua y el dióxido de carbono a escala

Tabla 4. Valores del punto triple y el punto crítico para varias sustancias

Sustancia	$T_t \text{ (} ^\circ\text{C)}$	$P_t \text{ (bar)}$	$T_c \text{ (} ^\circ\text{C)}$	$P_c \text{ (bar)}$
Metano	-182.47	0.117	-82.3	46.4
Butano	-138.5	7.0×10^{-6}	152	38
CO_2	-56.57	5.19	31.03	73.8
Argón	-189.34	0.689	-122.4	48.7
Etanol	-123	4.3×10^{-9}	241	63.0
Benceno	5.35	0.047	288.9	48.9
H_2O	0.01	0.00612	373.95	217.7
Iodo	113.5	0.1207	545.9	117
SF_6	-49.43	2.31	45.5	24.9
Nitrógeno	-210	0.126	-146.9	33.9

En la Tabla 4 vemos una gran variedad de propiedades para las diferentes sustancias mostradas. Por ejemplo, el nitrógeno pasa de la temperatura del punto triple al punto crítico en $65 \text{ } ^\circ\text{C}$ mientras que el etanol tiene un intervalo de $364 \text{ } ^\circ\text{C}$ que es el intervalo donde puede existir en fase líquida. Las sustancias que tienen una temperatura del punto crítico menor a la ambiental se conocen como **gases permanentes** pues no se pueden licuar aumentando la presión a $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, esto ocurre con el argón, el metano y el nitrógeno. Los gases no permanentes pueden licuarse a $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ aumentando la presión como es el caso del CO_2 y el butano.

Finalmente, es interesante indicar que en los sólidos pueden presentar diferentes fases dependiendo de la estructura cristalina que presente según la presión y la temperatura, pues se adaptan a las elevadas presiones modificando su estructura. Por ejemplo, el hielo ordinario a 1 atm tiene una estructura hexagonal con densidad de 0.92 g/cm^3 , pero a 10000 bar tiene una estructura tetragonal con una densidad de 1.31 g/cm^3 .

Problema 6. Construye el diagrama de fases del CO_2 (punto triple: -56.6°C , 5.17 bar, punto crítico: 31.0°C y 73.8 atm) y describe los cambios que se producen cuando:

- a) CO_2 a 7.5 atm y -60°C se calienta hasta -20°C a P cte.
- b) La presión de una muestra de CO_2 a -20°C se incrementa de 5 a 10 atm.
- c) La presión de una muestra de CO_2 a -60°C se incrementa de 1 a 10 atm.
- b) La presión de una muestra de CO_2 a -40°C se incrementa de 5 a 15 atm.

La Figura 5 muestra el diagrama de fases del CO_2 . A partir de este diagrama podemos deducir que:

- a) El CO_2 estará inicialmente en fase sólida pues la T es inferior a la del punto triple y la P superior. Al calentar pasará a líquido al estar presión por encima de la del punto triple y finalmente a gas.
- b) No habrá transformación de fase y el CO_2 permanecerá en fase gas.
- c) Pasará de gas a sólido pues la T es inferior a la del punto triple y la presión también.
- d) Transformación de gas en líquido.

Apéndice I Ecuación de Clapeyron

Consideremos un sistema y un cambio infinitesimal en la presión y la temperatura, como se vio en el Apéndice II del Tema 2:

$$dG = VdP - SdT$$

En el equilibrio entre dos fases 1 y 2:

$$G_1 = G_2$$

De donde:

$$dG_1 = dG_2$$

Sustituyendo (ver Apéndice II del Tema 2):

$$V_1 dP - S_1 dT = V_2 dP - S_2 dT$$

Que reordenando da lugar a la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H_{cf}}{T \Delta V}$$

Esta ecuación define los puntos de equilibrio de cambio de fase y la pendiente de la curva de equilibrio a una P y T dadas. En el último paso se ha tenido en cuenta que si P es constante $\Delta H_{cf} = T\Delta S$.