

CAMBIOS DE ESTADO DE SUSTANCIAS PURAS

Tema 4

- 4.1 Conceptos básicos: Fases y transiciones de fases.
- 4.2 Equilibrios de fases en sistemas de un componente. Estudio termodinámico.
- 4.3 Diagramas presión/temperatura.

4.1 Conceptos básicos

- Estudiaremos el equilibrio material que tiene lugar en sistemas donde se produce un **cambio de fase**.
- Una **fase** es una porción de materia homogénea esto es con composición definida y propiedades uniformes en todos sus puntos.
- Un **sistema homogéneo** está formado por una sola fase



Una fase un componente:
sustancia pura



Una fase varios
componentes:
disolución

- Un **sistema heterogéneo** está formado por varias fases



Varias fases un
componente

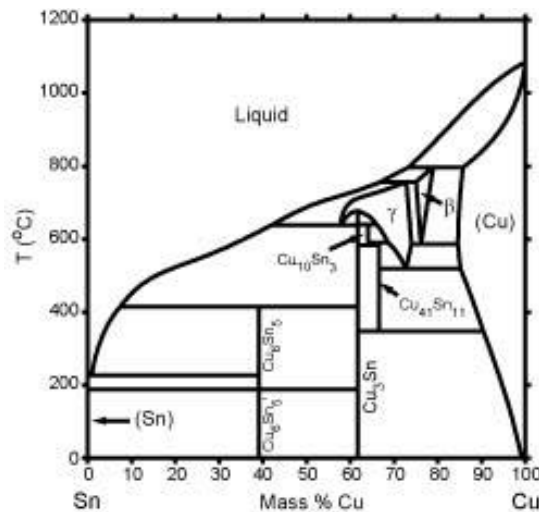
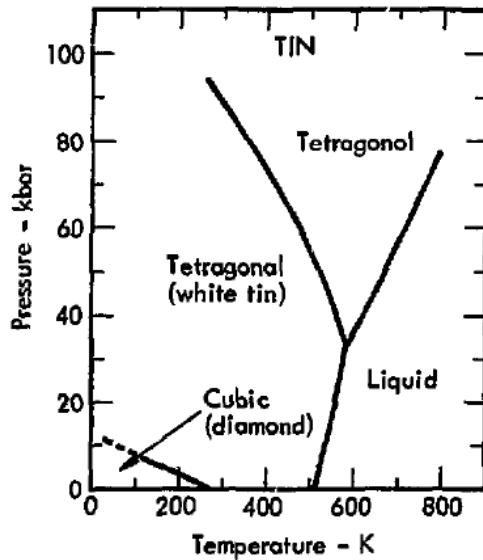


Varias fases varios
componentes

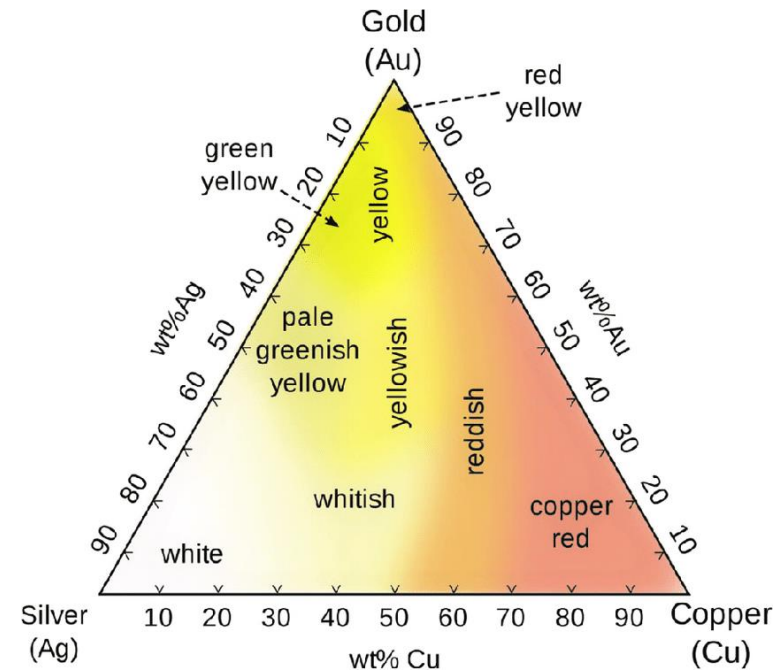
4.1 Conceptos básicos

- Cambio o transición de fase:** Proceso por el que una fase cambia a otra.

Una transición de fase o estado puede producirse al cambiar las condiciones de temperatura y presión o la composición.



Bronce



Oro joyería

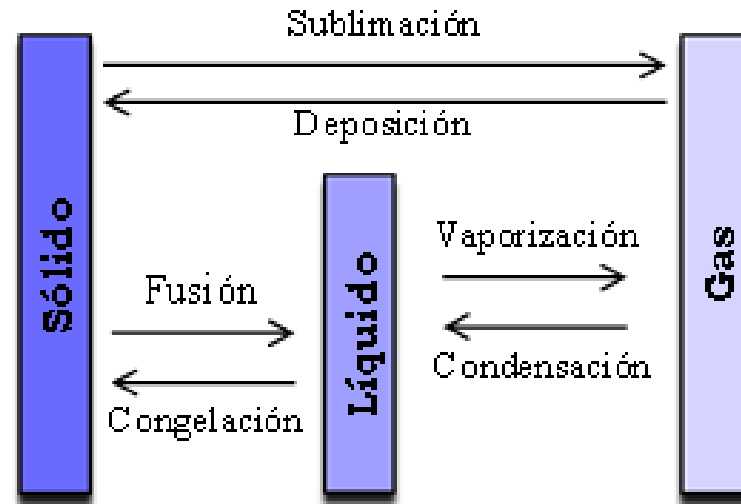
4.1 Conceptos básicos

- **Cambio de estado:** cambio de fase entre estados de agregación de la materia:
 - **Gas:** fuerzas intermoleculares muy débiles. Movimiento libre, ocupan todo el espacio, la densidad es baja y pueden comprimirse.
 - **Líquido:** mayores fuerzas intermoleculares, movimiento restringido pero pueden fluir y se adaptan a la forma del recipiente, difíciles de comprimir.
 - **Sólido:** fuerzas de cohesión grandes, movimiento de vibración, formas definidas, fluidez muy baja o nula, prácticamente incompresibles

Gas	Densidad (25 C)	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

4.1 Conceptos básicos

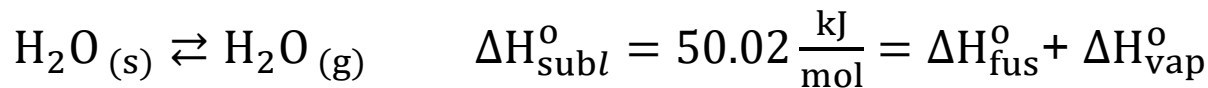
- **Cambio de estado:** cambio de fase entre estados de la materia



Estudiaremos los cambios de P y T

4.2 Equilibrio de fases: un componente

- Cambio de estado: en el equilibrio



$$T_1 = T_2$$

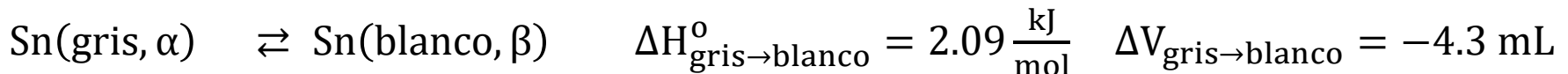
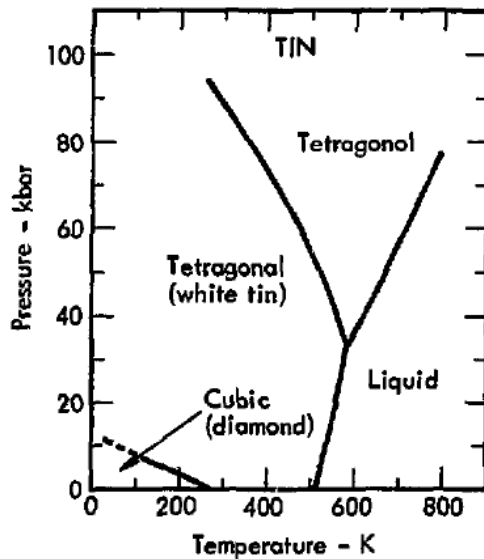
$$P_1 = P_2$$



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

Ecuación de
Clapeyron

Pendiente línea de equilibrio
entre fases



4.2 Equilibrio de fases: un componente

1. A 0 °C la entalpia 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.



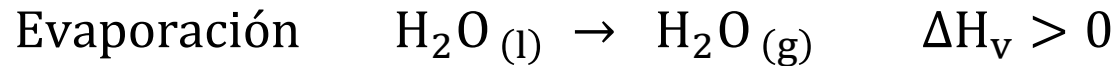
$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{cf}}}{T(v_l - v_s)} = \frac{2196 \text{ J}}{273.15 \text{ K} \times (16.31 - 20.64) \text{ mL} \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mL}}$$

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

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{cf}}}{T(v_l - v_s)} = \frac{2196 \text{ J}}{273.15 \text{ K} \times (16.31 - 20.64) \text{ L} \times 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mL}} \times 100 \text{ J/barL}}$$

4.2 Equilibrio de fases: un componente

- Equilibrio líquido-vapor



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

4.2 Equilibrio de fases: un componente

- Equilibrio líquido-vapor



$$\Delta G(\xi_{eq}) = \mu_{A,g}(\xi_{eq}) - \mu_{A,l}(\xi_{eq}) = 0$$

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

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

$$K_v(T) = P_A(T)$$

El equilibrio líquido-vapor esta caracterizado por una presión fija para cada T

4.2 Equilibrio de fases: un componente

- Equilibrio líquido-vapor



El equilibrio líquido-vapor esta caracterizado por una temperatura fija para cada T, por ejemplo, a 25 °C

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

4.2 Equilibrio de fases: un componente

- Equilibrio líquido-vapor



$$\Delta G(\xi_{eq}) = \mu_{A,g}(\xi_{eq}) - \mu_{A,l}(\xi_{eq}) = 0$$

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

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

$$K_v(T) = P_A(T)$$

El equilibrio líquido-vapor esta caracterizado por una temperatura fija para cada T

4.2 Equilibrio de fases: un componente

- Equilibrio líquido-vapor



La presión de vapor de equilibrio aumenta con la T

ecuación de Clapeyron

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

↓ $v_g = RT/P$

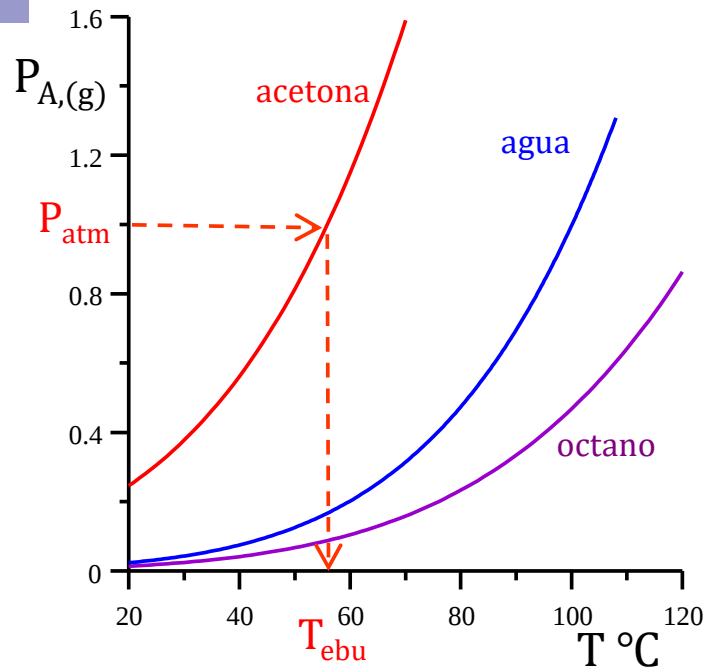
$$\frac{dP}{P dT} = \frac{\Delta H_v}{RT^2}$$

↓ ΔH_v constante con T

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

$$\Delta H_s = \Delta H_f + \Delta H_v$$

4.2 Equilibrio de fases: un componente



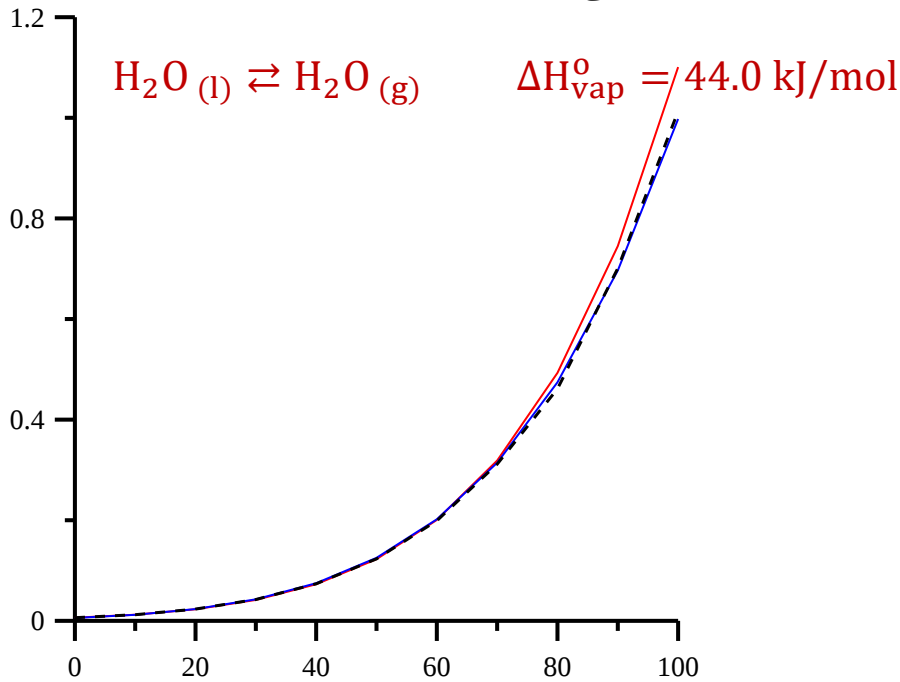
ecuación de Clausius-Clapeyron

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

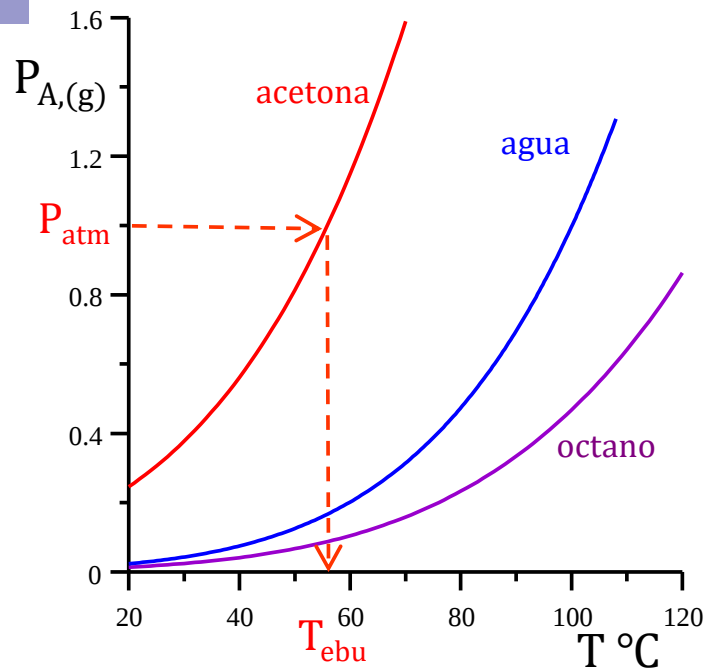
$$\ln P = A - \frac{B}{T}$$

ecuación de Antoine

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



4.2 Equilibrio de fases: un componente



*La T de ebullición
depende de la P
exterior*



*T_{ebu} agua 100°C nivel del mar
Aneto 3400 m, 0,66 atm 88°C
Everest 8800 m 0.33 atm, 72°C*



*Olla rápida
1.5-2.0 atm $110-120^{\circ}\text{C}$*

4.2 Equilibrio de fases: un componente

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.



$$\ln 1 = A - \frac{B}{373.15} \quad A = 14.195 \text{ y } B = 5297.0$$

$$\ln 0.1112 = A - \frac{B}{323.15}$$

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

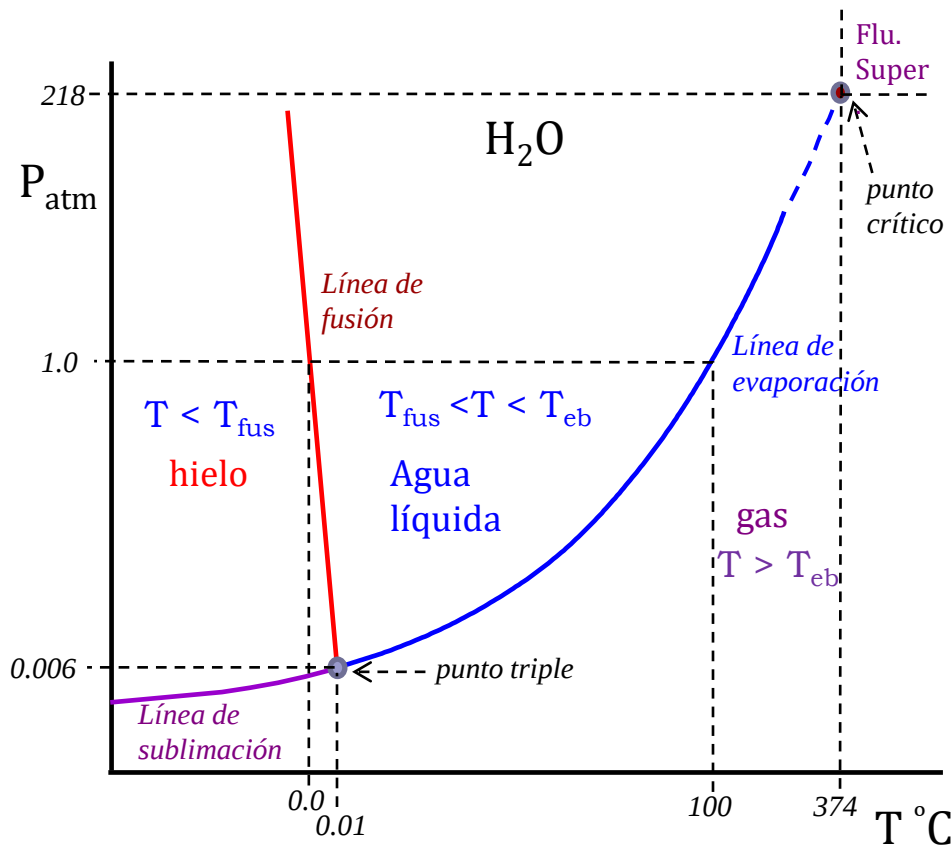
$$\ln P = 14.195 - \frac{5297}{273.15 + 90} = -0.3913 \quad P = 0.676 \text{ atm}$$

(la presión real es de 0.690 atm)

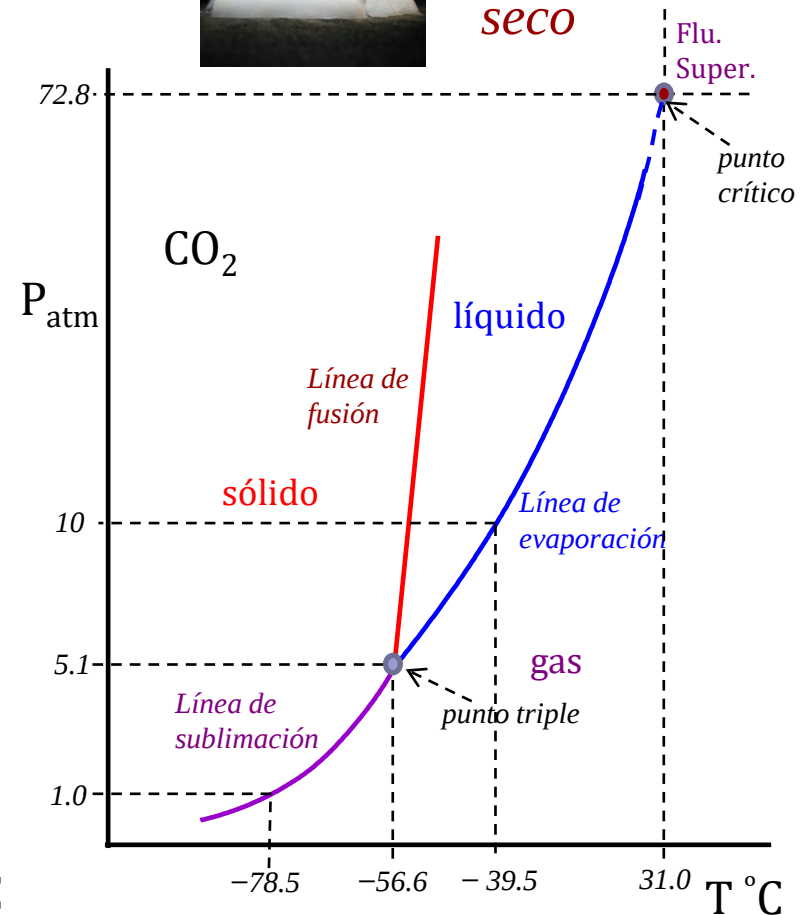
4.3 Diagramas presión/temperatura

- Diagrama de fases:** Un diagrama de presión/temperatura o diagrama de fases muestra las zonas predominio de cada fase en función de la presión y la temperatura de un sistema cerrado. La curva de presión de vapor también indica las presiones externas donde se produce la ebullición del líquido, esto es, el cambio de fase.

Las pendientes de la línea de fusión están exageradas para que se vea la inclinación

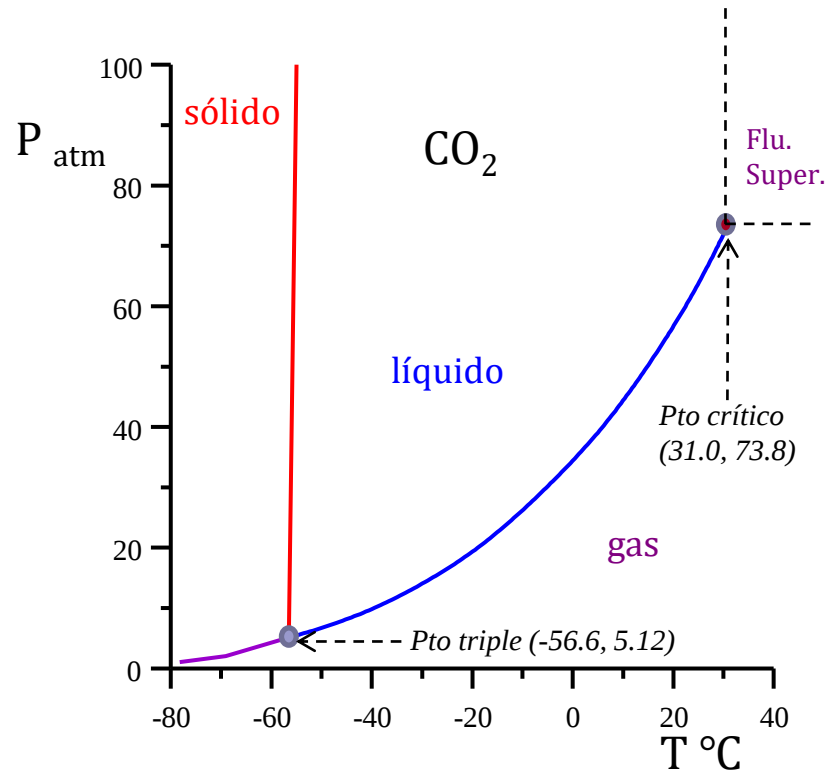
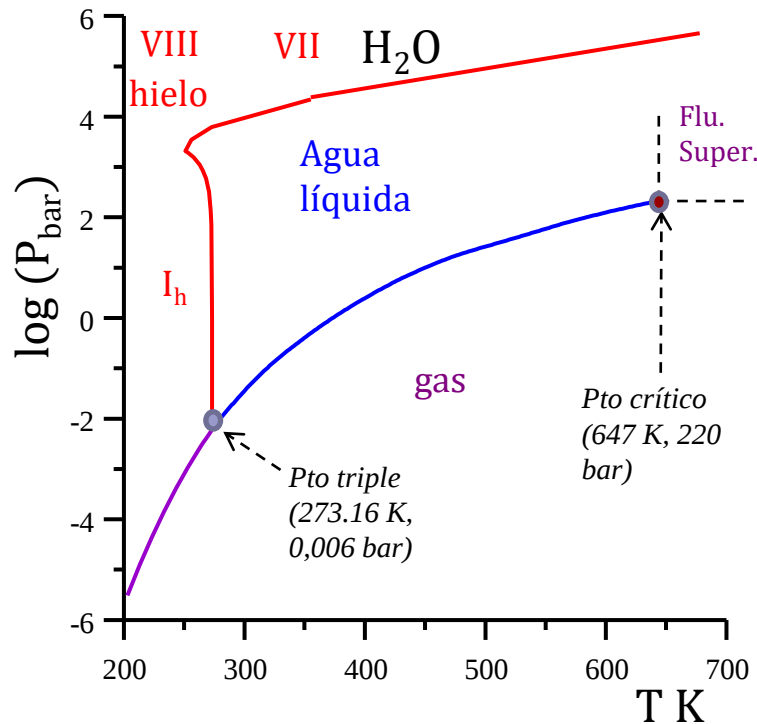


Hielo seco



4.3 Diagramas presión/temperatura

Problemas de escala



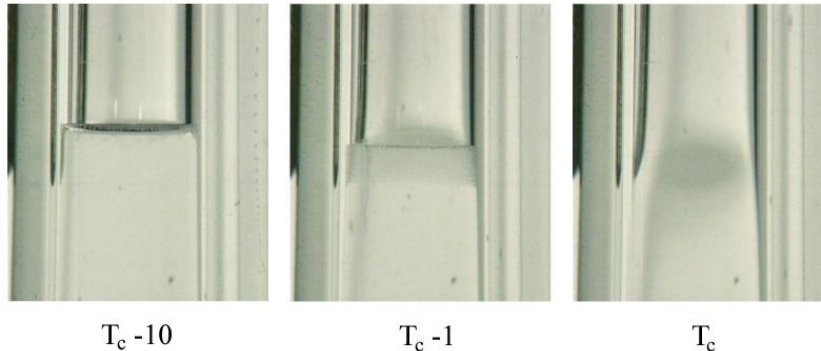
Liofilización, secado a bajas presiones y temperaturas (-50 °C):

- 1) Evita el secado por calentamiento (pérdida del sabor y aroma)
- 2) Aumenta la estabilidad del producto (evita formación de bacterias)

4.3 Diagramas presión/temperatura

Puntos triple y crítico

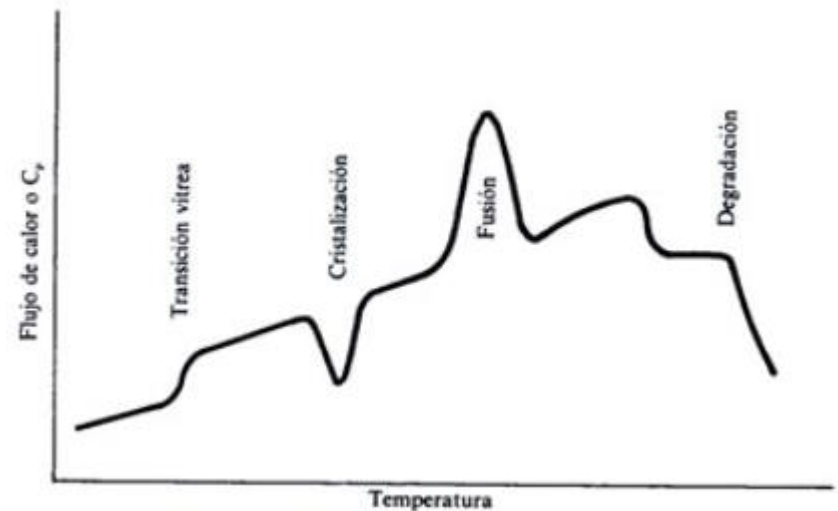
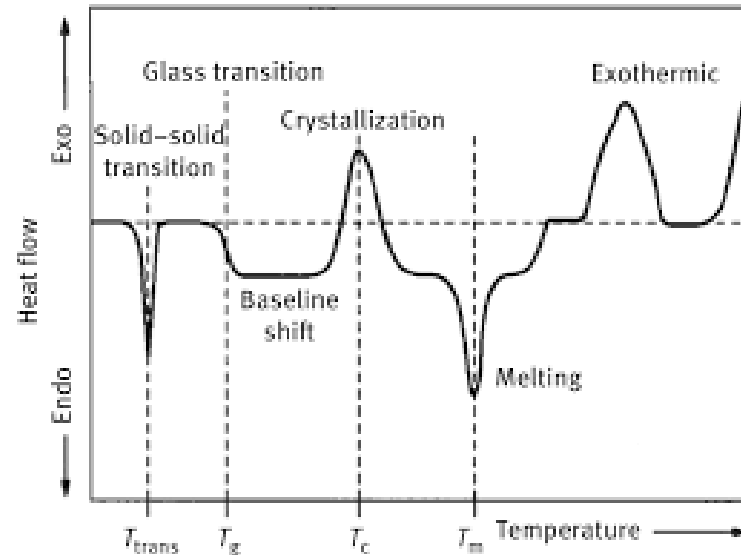
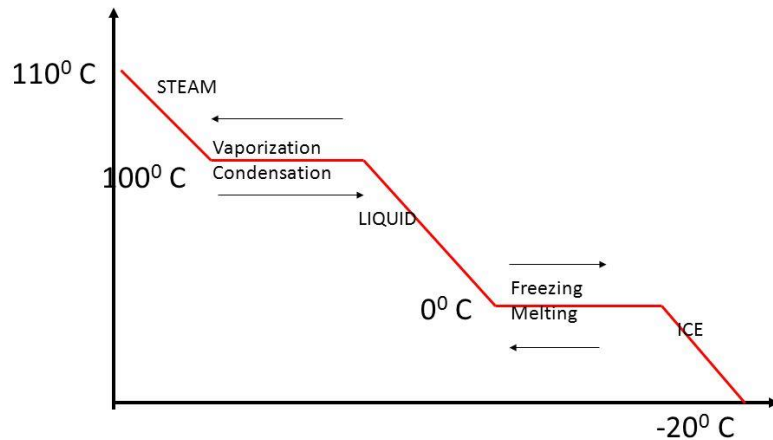
Sustancia	T t (°C)	Pt (bar)	T c (°C)	Pc (bar)
Metano	-182.47	0.117	-82.3	46.4
CO₂	-56.57	5.19	31.03	73.8
Argon	-189.34	0.689	-122.4	48.7
Etanol	-123	4.3×10^{-9}	241	63.0
Benceno	5.35	0.047	288.9	48.9
H₂O	0.01	0.00612	373.95	217.7
Iodo	113.5	0.1207	545.9	117
SF₆	-49.43	2.31	45.5	24.9
Nitrogeno	-210	0.126	-146.9	33.9



4.3 Diagramas presión/temperatura

- En los cambios de fase la T permanece constante: termogramas

Cooling Curve



4.3 Diagramas presión/temperatura

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..

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

$$A = 11.384 \text{ y } B = 4022.1$$

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

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

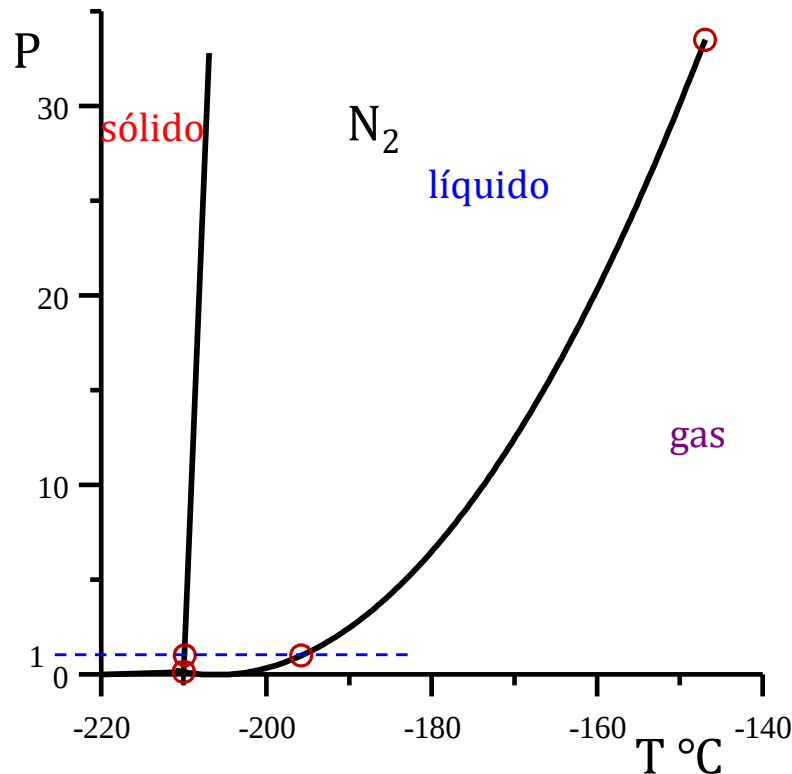
$$P = \frac{400}{760} = 0.5263 \text{ atm} \quad \ln 0.5263 = 11.384 - \frac{4022.1}{T}$$

$$T = 334.5 \text{ K} \equiv 61.4 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (el valor tabulado es de 333.8 K)}$$

(un valor más exacto es 333.8 K)

4.3 Diagramas presión/temperatura

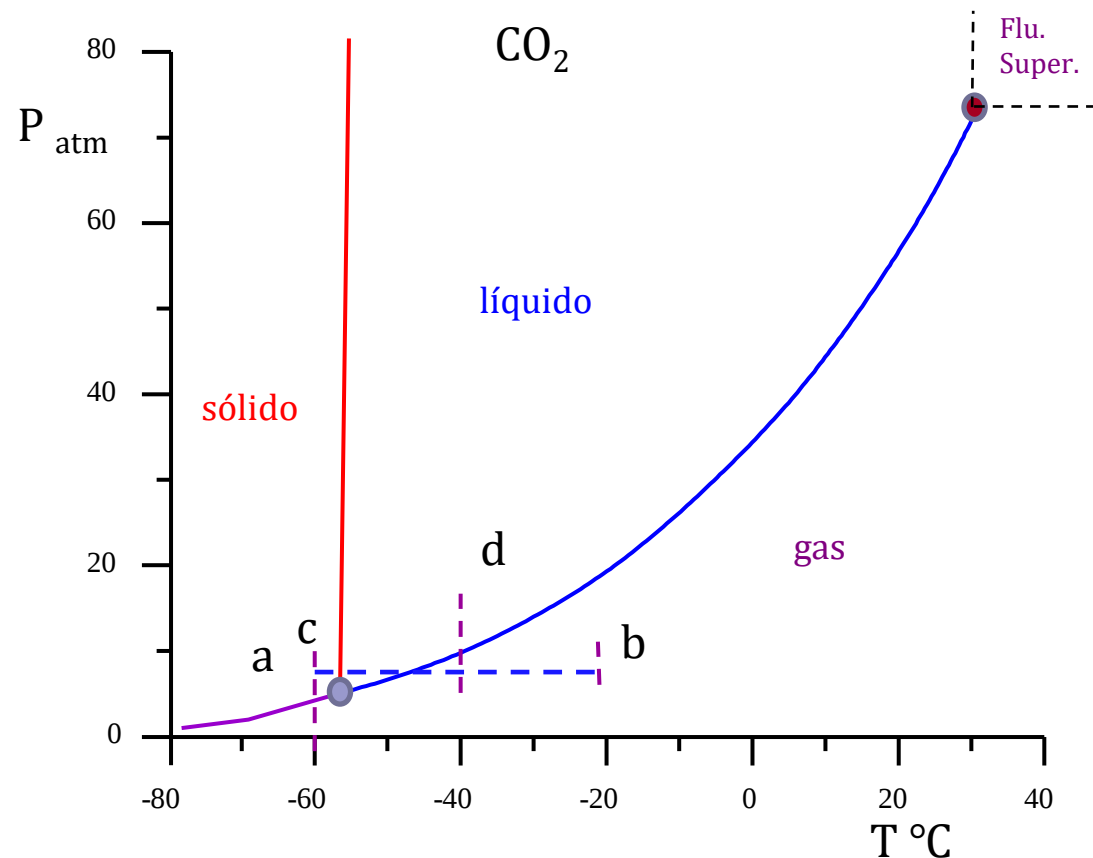
4. Los puntos de fusión y de ebullición normales del N_2 son $-209.92\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-195.79\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Su punto triple está a $-210.00\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 96 mm Hg, mientras que su punto crítico está a $-146.94\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 33.5 atm. 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?



4.3 Diagramas presión/temperatura

6. Construye el diagrama de fases del CO_2 (punto triple: -56.6°C , 5.12 atm, punto crítico: 31.0°C y 73.8 atm) y describe los cambios que se producen cuando:

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



- 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.
- No habrá transformación de fase y el CO_2 permanecerá en fase gas.
- Pasará de gas a sólido pues la T es inferior a la del punto triple y la presión también.
- Transformación de gas en líquido.

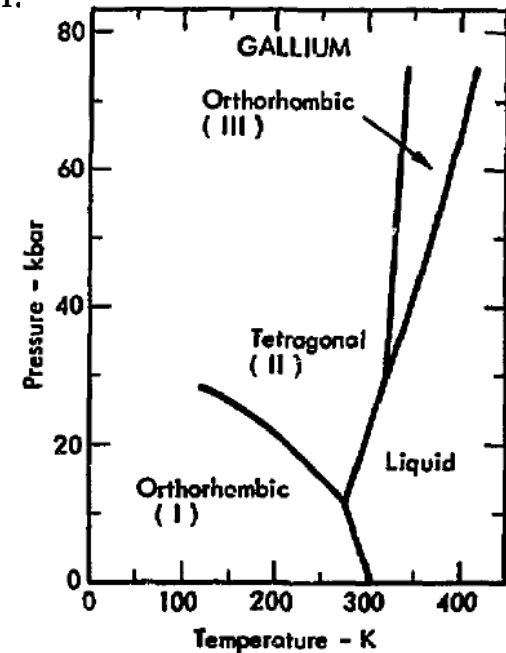
4.3 Diagramas presión/temperatura

A3. El punto de ebullición normal del amoníaco es $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el punto de fusión normal $-77\text{ }^{\circ}\text{C}$. El punto triple está a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $0,06\text{ atm}$ y su punto crítico a $132\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 111 atm .

- Dibuja esquemáticamente el diagrama de fases del NH_3 , indicando los puntos antes mencionados, dónde es más estable cada fase y dónde están dos o más fases en equilibrio.
- Indica si se puede realizar la sublimación del amoníaco a $P=0.5\text{ atm}$ a alguna temperatura.
- Indica los cambios de fase que se producen si a $P=1\text{ atm}$ y $T=-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ se aumenta la temperatura progresivamente.
- A $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 0.1 atm comentar los cambios de fases que se producen si se aumenta la presión progresivamente.

4.3 Diagramas presión/temperatura

A7. El diagrama de fase del galio se muestra a continuación:



- Indicar si será mayor el volumen molar del galio líquido o el del galio sólido a 1 bar.
- La temperatura de fusión normal del galio es de 29.8 °C. Si a 300 K pasamos de 1 bar a 20 kbar, explicar las transformaciones que podrían tener lugar.