



Unidad II

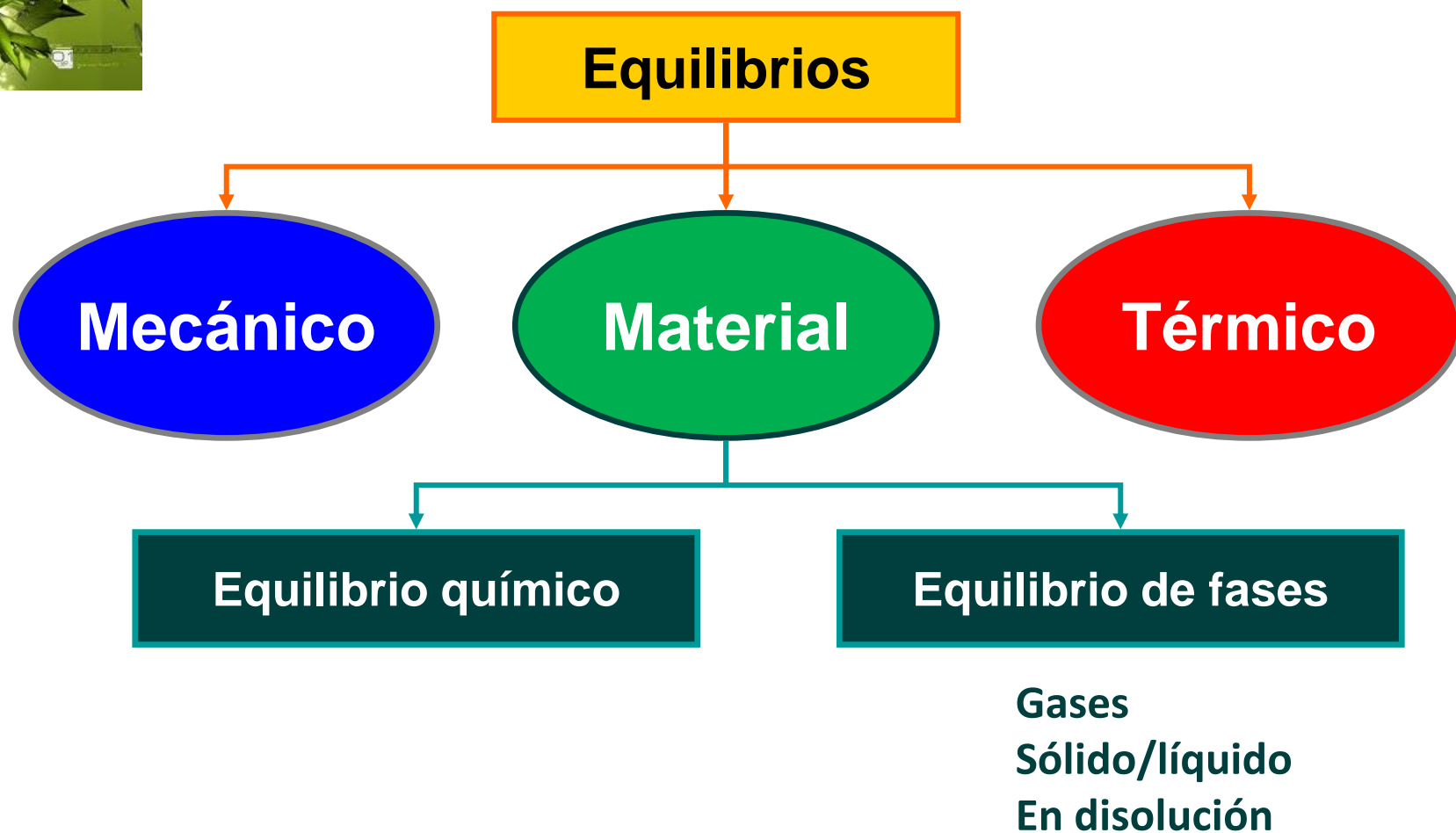
Equilibrio de Fases





Contenidos

1. Equilibrio material, definición termodinámica
2. Cambios de fase
3. Equilibrio líquido-vapor
4. Ecuación de Clausius Clapeyron
5. Equilibrio sólido-líquido y equilibrio sólido-vapor
6. Diagrama de fase, agua y dióxido de carbono



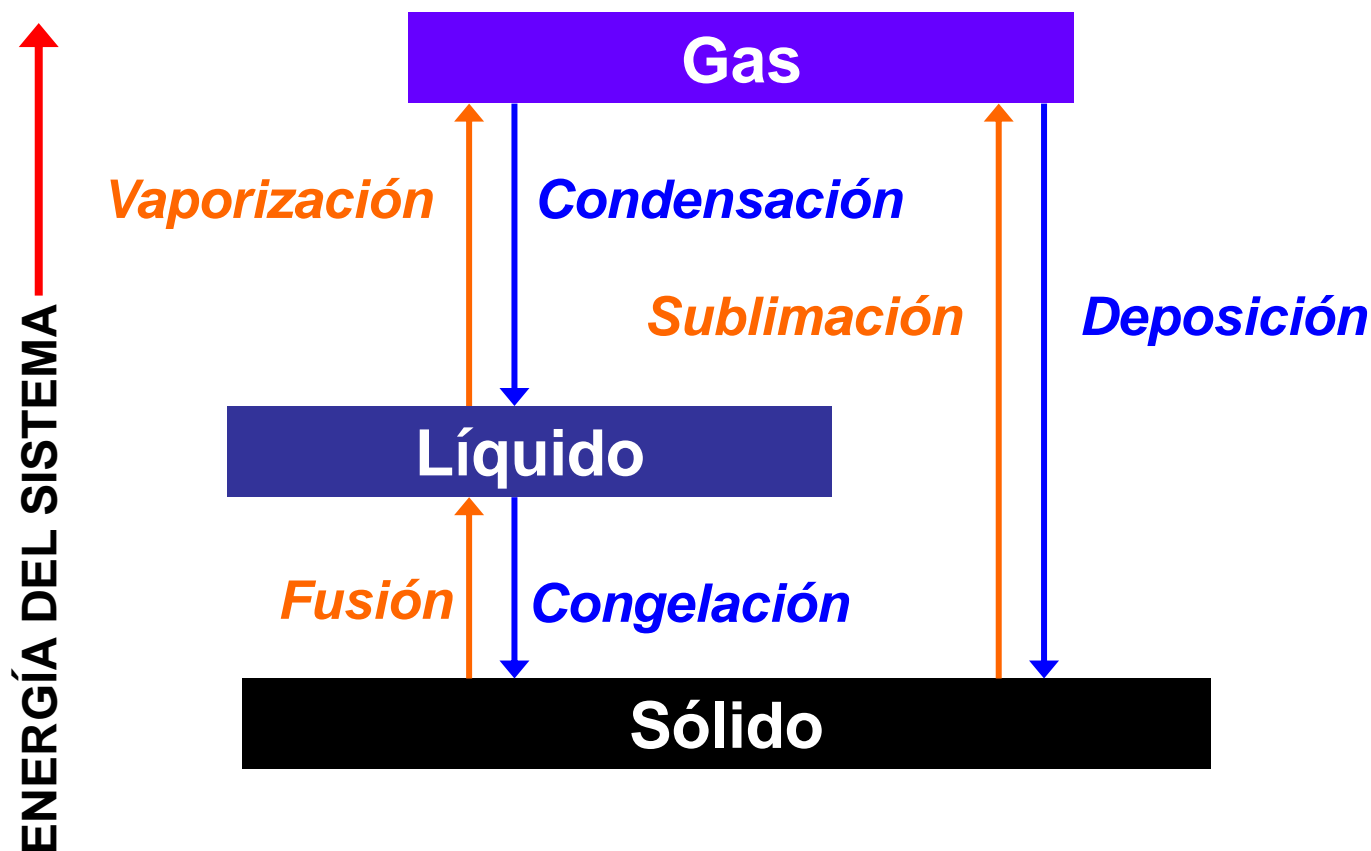
Cualquier sistema evoluciona de forma espontánea hasta alcanzar el equilibrio. Un sistema está en equilibrio con su entorno si la **S universo** o si las funciones de estado del sistema **U**, **H** y **G** permanecen constantes con el tiempo



Equilibrio de Fases

Todo estado de la materia puede cambiar a cualquiera de los otros dos estados.

Estas transformaciones se denominan **cambios de fase** o cambios de estado.





Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase

Todo cambio de fase va acompañado por un cambio en la energía del sistema.

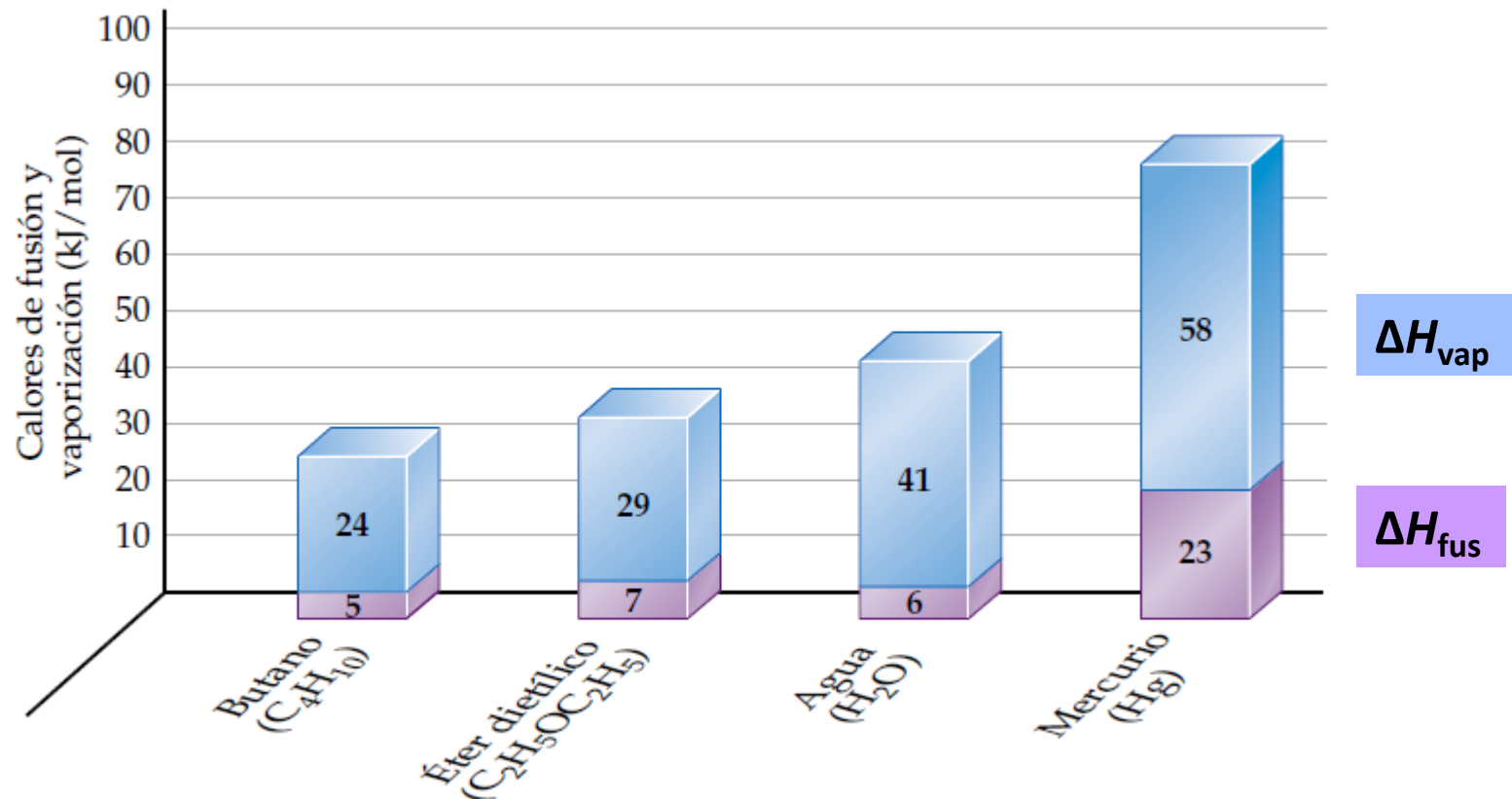
Proceso de fusión → **calor de fusión** (entalpía de fusión)

Proceso de vaporización → **calor de vaporización**
(o entalpía de vaporización)





Valores comparativos de ΔH_{fus} y ΔH_{vap} para cuatro sustancias distintas

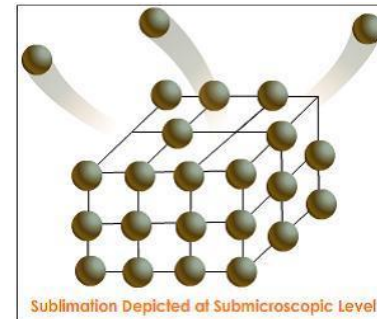


$$\Delta H_{\text{vap}} > \Delta H_{\text{fus}}$$

¿por qué?

(interacciones de atracción intermolecular)

Proceso de Sublimación → **calor de sublimación**



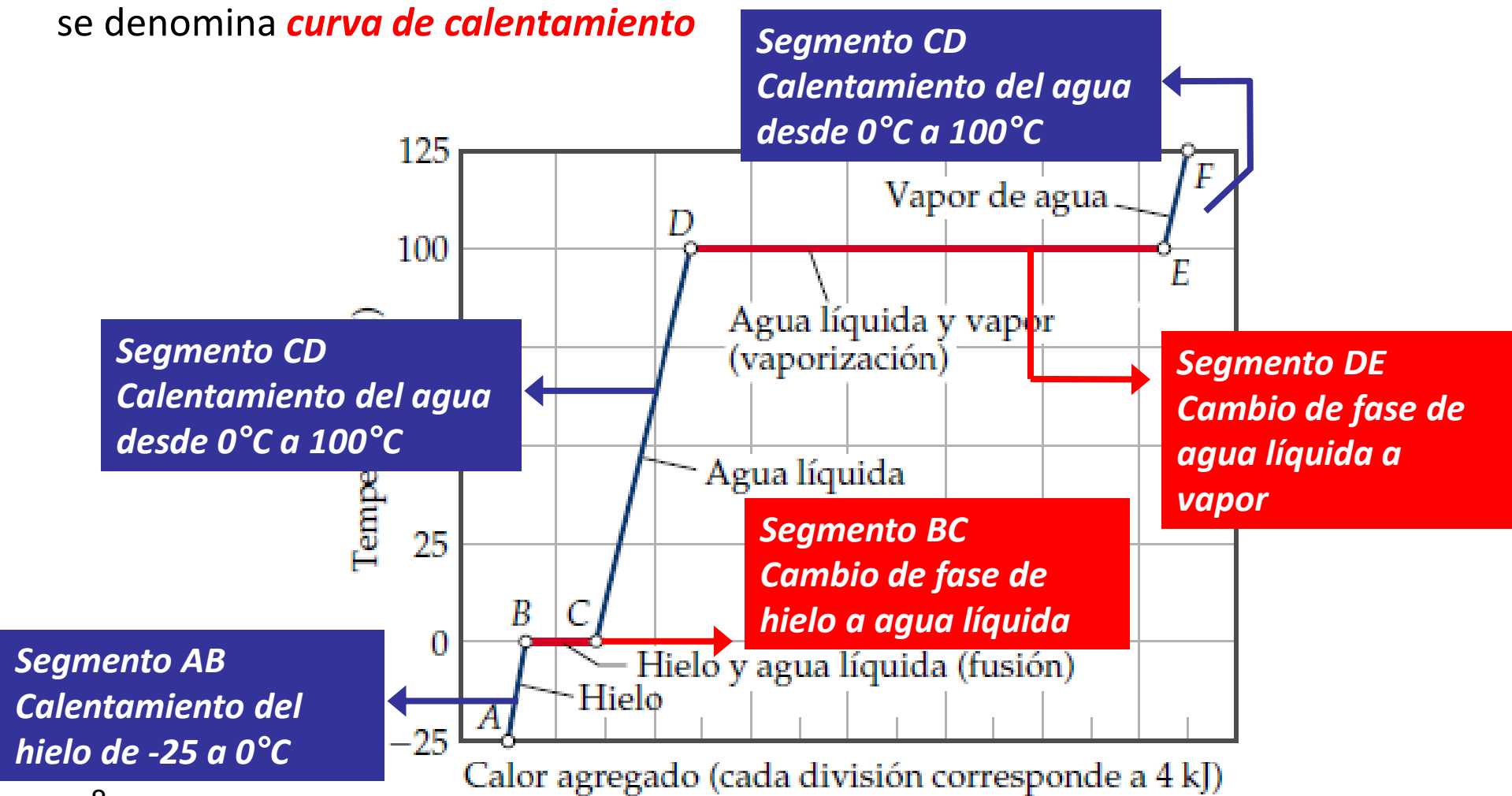
Para las sustancias que se muestran en la figura anterior:

$$\Delta H_{\text{sub}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}}$$



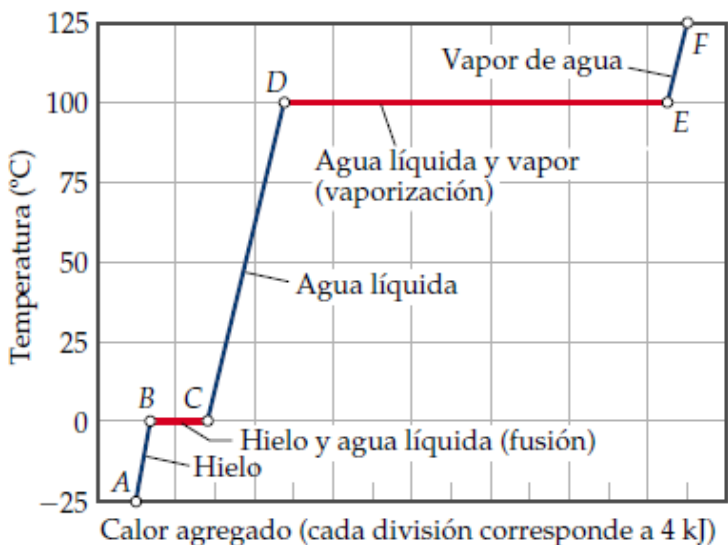
Curvas de calentamiento

Una gráfica de la temperatura del sistema versus la cantidad de calor agregada se denomina **curva de calentamiento**





Si queremos calcular el calor total que se requiere para convertir 1 mol de hielo a 25°C en vapor de agua a 125°C:



Se calcula el cambio de entalpía para cada segmento y luego se suman (ley de Hess)

$$\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_{AB} + \Delta H_{BC} + \Delta H_{CD} + \Delta H_{DE} + \Delta H_{EF}$$

$\Delta H_{\text{fusión}}$

$\Delta H_{\text{ebullición}}$

$$\Delta H_{AB/CD/EF} = m \cdot C_{\text{esp}} \cdot \Delta T$$



Temperatura y Presión Crítica

Temperatura crítica: Es la temperatura máxima a la que se puede formar una fase líquida definida.

Presión crítica: es la presión necesaria para licuar el gas a la temperatura crítica.

TABLA 11.5 Temperaturas y presiones críticas de algunas sustancias seleccionadas

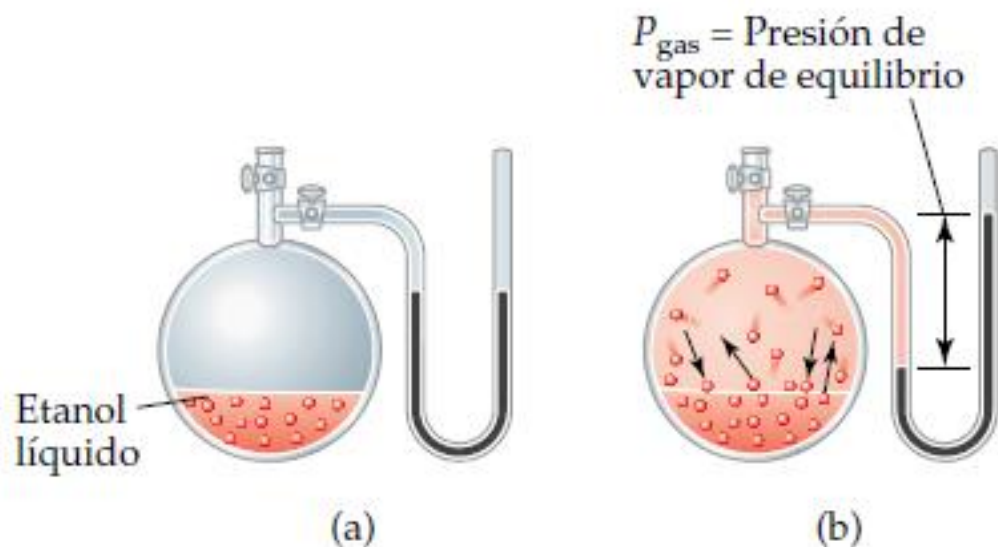
Sustancia	Temperatura crítica (K)	Presión crítica (atm)
Amoníaco, NH_3	405.6	111.5
Fosfina, PH_3	324.4	64.5
Argón, Ar	150.9	48
Dióxido de carbono, CO_2	304.3	73.0
Nitrógeno, N_2	126.1	33.5
Oxígeno, O_2	154.4	49.7
Propano, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	370.0	42.0
Agua, H_2O	647.6	217.7
Sulfuro de hidrógeno, H_2S	373.5	88.9

→ **Aumentar
temperatura
para licuar**

→ **Bajar
temperatura
para licuar**



Equilibrio Líquido-vapor



*dos procesos opuestos están
ocurriendo simultáneamente*
EQUILIBRIO DINÁMICO

Un líquido y su vapor están en equilibrio cuando la evaporación y la condensación ocurren con la misma rapidez.



La ecuación de Clausius-Clapeyron

Gráfico entre la *presión de vapor* de algunos líquidos con la *temperatura*, se observa la tendencia de la curva:

La relación entre la presión de vapor y la temperatura está dada por una ecuación llamada *ecuación de Clausius-Clapeyron*:

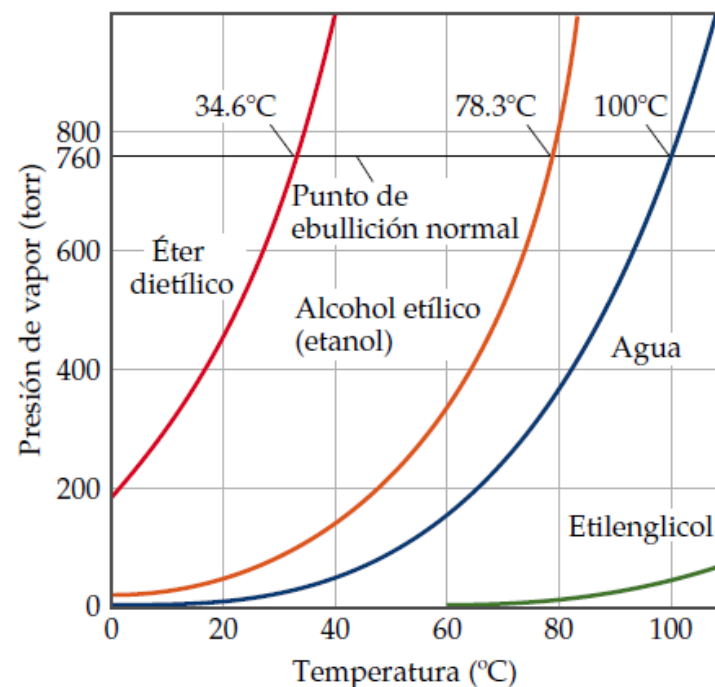
$$\ln P = - \frac{DH_{vap}}{RT} + C$$

T = temperatura absoluta

R = constante de los gases (8.314 J/mol-K)

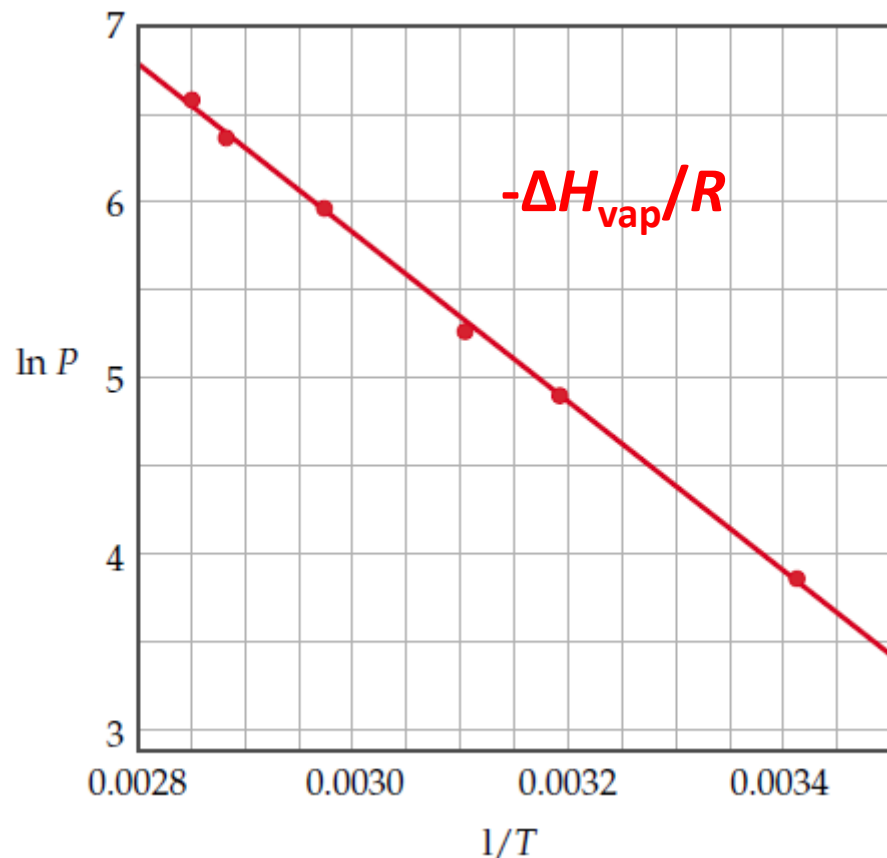
ΔH_{vap} = Entalpía molar de vaporización

C = una constante





La ecuación de Clausius-Clapeyron predice que una gráfica de $\ln P$ vs. $1/T$



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

Gráfico para el etanol
 $\Delta H_{\text{vap}} = 38.56 \text{ kJ/mol}$

Se puede utilizar la gráfica de presión de vapor contra temperatura para determinar la entalpía de vaporización de una sustancia:

$$\Delta H_{\text{vap}} = -\text{pendiente} \times R$$



Diagramas de Fases

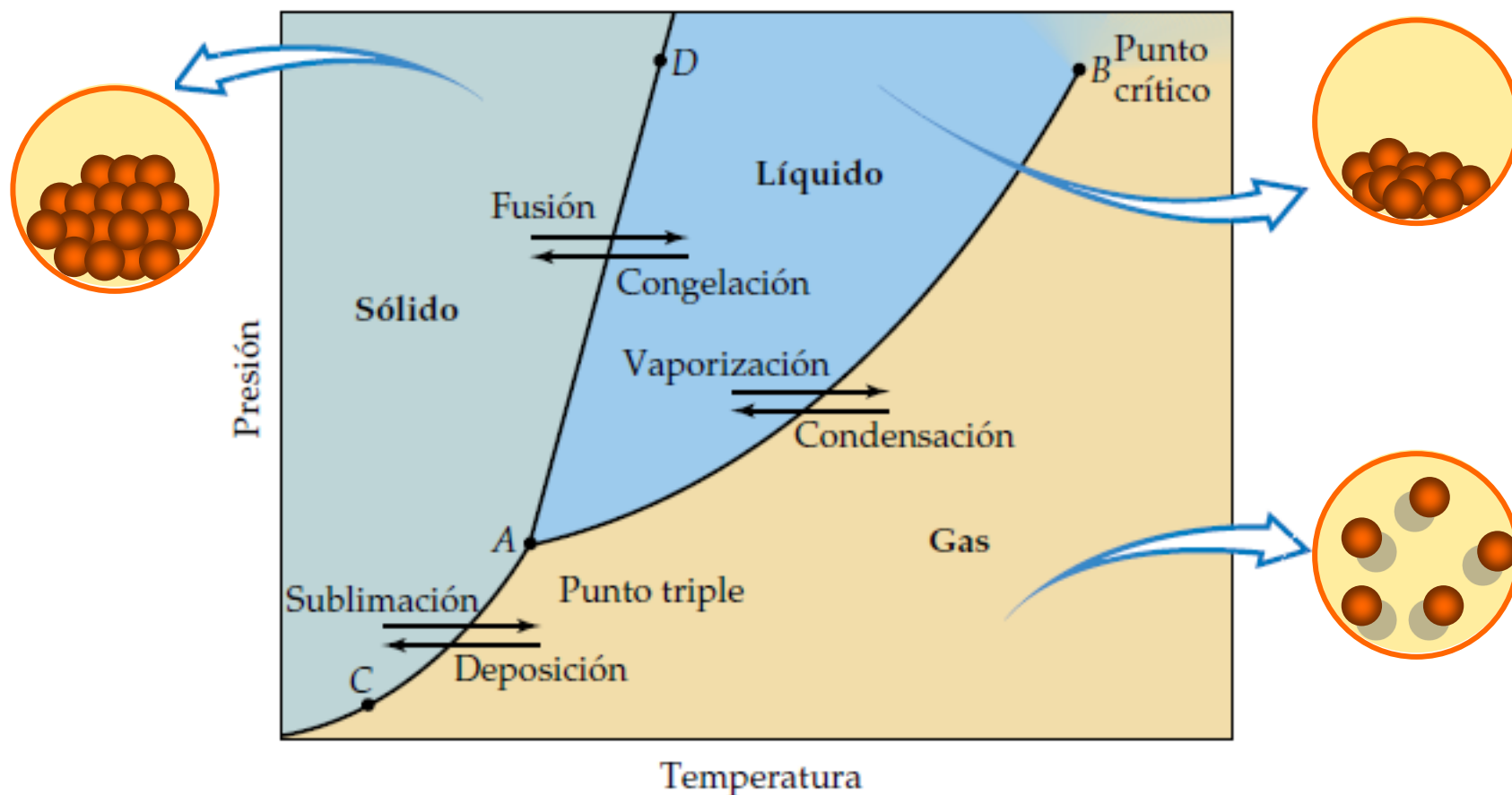
El equilibrio entre un líquido y su vapor no es el único equilibrio dinámico que puede existir entre estados de la materia.

En condiciones apropiadas de temperatura y presión, un sólido puede estar en equilibrio con su estado líquido o incluso con su estado de vapor.

Un **diagrama de fases** es una forma gráfica de resumir las condiciones en las que existen equilibrios entre los diferentes estados de la materia, y también permite predecir la fase de una sustancia que es estable a cualesquier temperatura y presión dadas.



Forma general de un diagrama de fases de un sistema que exhibe tres fases: gas, líquido y sólido.



Condiciones de temperatura y presión en las que las distintas fases pueden coexistir en equilibrio

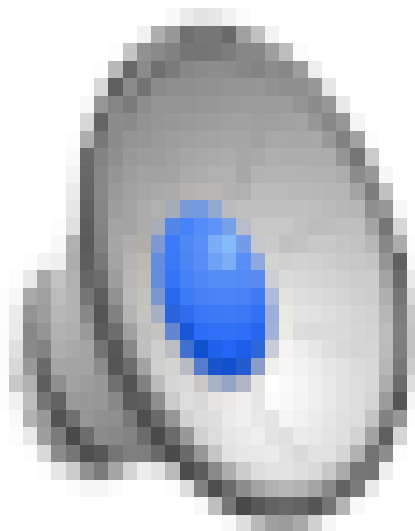


Diagrama de fase de H₂O

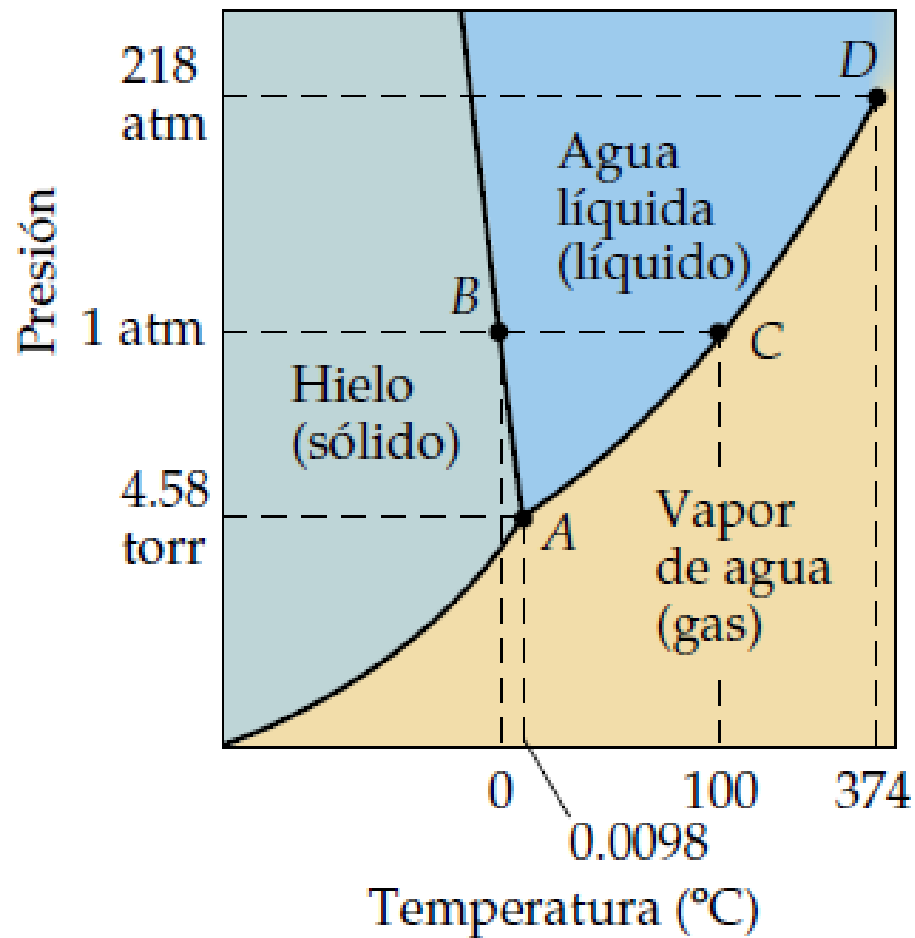
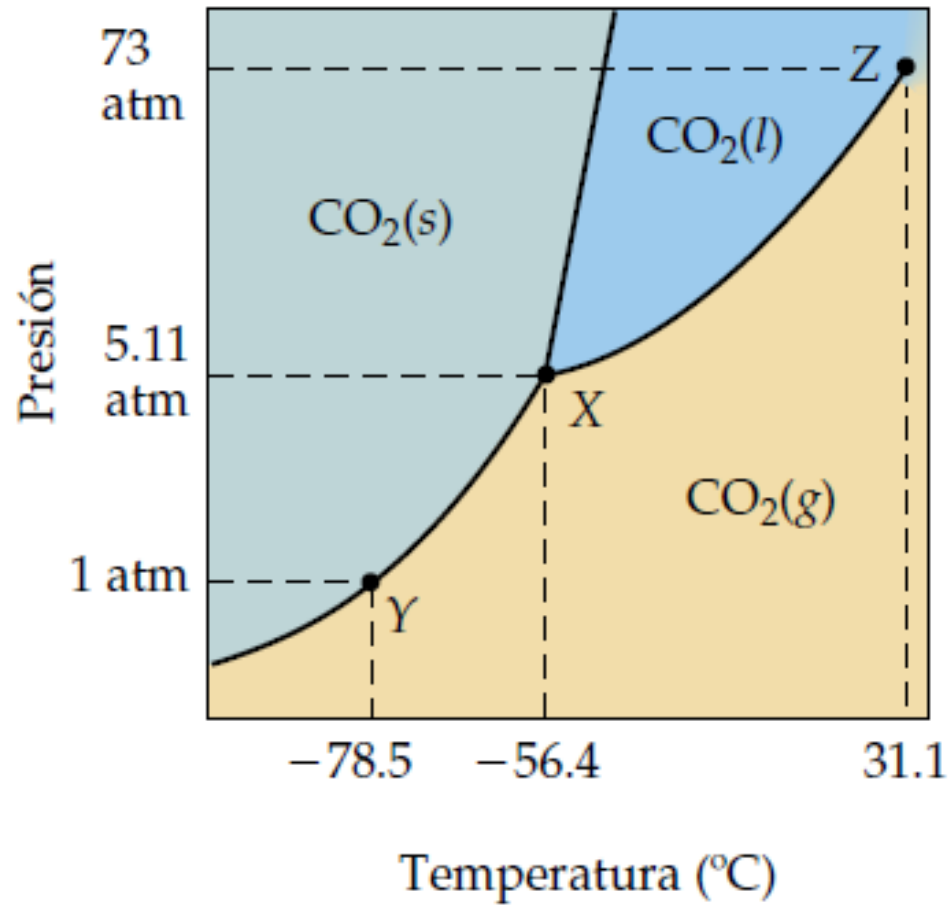


Diagrama de fase del CO_2



EJERCICIO

Describe los cambios que ocurran en las fases presentes cuando el H_2O :

- a) Se mantiene a 0°C mientras la presión se aumenta de la del punto 1 a la del punto 5 (línea vertical)
- b) Se mantiene a 1.00 atm mientras la temperatura se aumenta de la del punto 6 a la del punto 9 (línea horizontal).

