

Clase 6.4. Sustancias Puras. Diagramas

Isotermas de los gases reales. Diagrama P-V

La figura (a) muestra la superficie P-V-T de una sustancia pura y la Figura (b) las isotermas experimentales de los gases representadas en un diagrama P-V.

En la gráfica de la figura b, se muestran tres isotermas $T_1 < T_c < T_2$. La isoterna a T_c , la temperatura crítica del gas, define un punto, el punto crítico E que está caracterizado por el hecho de que el gas pasa súbitamente a su estado líquido, cuando su presión y temperatura son las del punto crítico.

A temperaturas mayores a T_c , no existe transición de fase al comprimirse la sustancia. A temperaturas más alta, como T_2 , las curvas se asemejan a las del gas ideal.

Envolvente FCEBG: Define la región en la cual las fases líquida y gaseosa coexisten en estado de equilibrio. En esta región la presión de vapor y la del líquido son iguales y su valor se conoce como presión de vapor (presión que es una función de la temperatura).

Porción FCE de esta envolvente: Corresponde a la envolvente líquida.

Porción EBG de esta envolvente: Corresponde a la envolvente gaseosa.

Temperatura de ebullición: Cuando un líquido se calienta a presión atmosférica se llega a un estado que puede representarse por un punto en la envolvente líquida. En ese momento el líquido se encuentra en equilibrio con su vapor y la correspondiente temperatura se denomina *temperatura de ebullición*.

Fenómeno de la ebullición: Se da cuando el calentamiento se mantiene y el sistema líquido-vapor aumenta de volumen.

Si se comprime un gas, por ejemplo a la temperatura T_1 , es vapor hasta llegar al punto B, donde comienza a licuarse; al reducir más el volumen, mas sustancia se licua, y tanto la presión como la temperatura permanecen constantes. En el punto C, toda la sustancia está en estado líquido. Como los líquidos son mucho menos compresibles que los gases, cualquier compresión posterior causa un aumento muy rápido en la presión.

Fig. (a). Superficie P-V-T de una sustancia Pura.

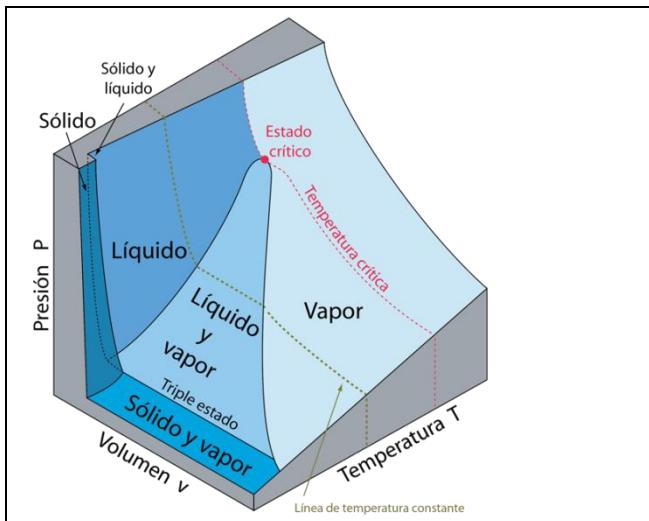


Fig. (b). Diagrama P-V de una sustancia Pura

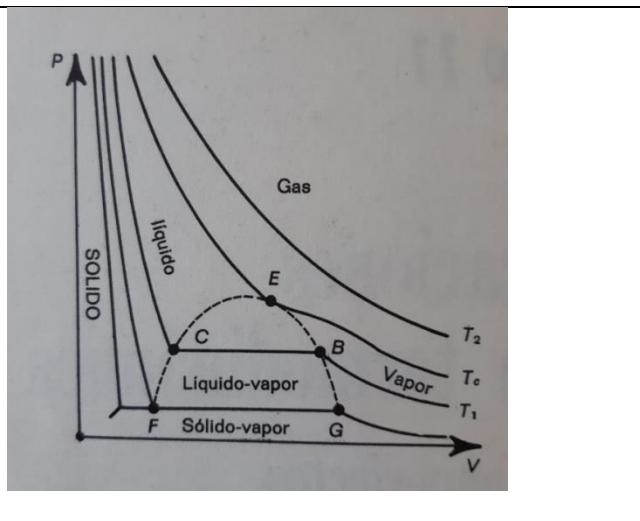
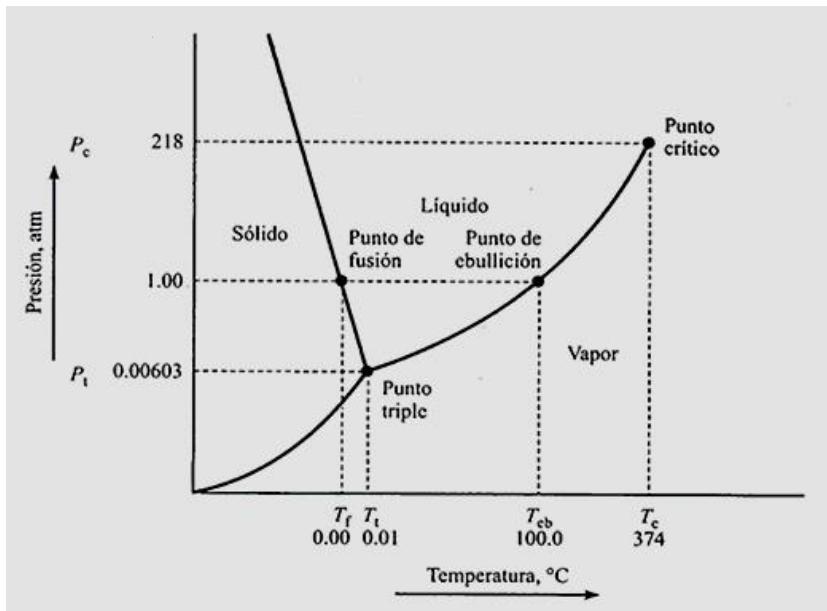


Diagrama P-T

Cada sustancia tiene su propio diagrama de fases. En la figura se representa el diagrama P-T para el agua.

Punto triple: Representa en el diagrama la presión y la temperatura a la cual coexisten las tres fases (sólido, líquido y gas) en equilibrio.



Si nos movemos por encima del punto triple hacia la izquierda, como se observa en el diagrama, la sustancia se encuentra en estado sólido y conforme se aumenta la temperatura se aprecia el cambio al estado líquido y posteriormente de líquido a vapor. Por debajo del punto triple, el cambio de fase es directo de sólido a vapor (o también puede ser a la inversa, según se entregue o quite energía).

Curvas representadas en el diagrama:

Equilibrio líquido-vapor: Corresponde a los valores de P y T para los que hay equilibrio entre líquido y vapor: Va desde el punto triple hasta el punto crítico.

Equilibrio líquido-sólido: Corresponde a los valores de P y T para los que coexisten en equilibrio líquido y sólido.

Equilibrio sólido-vapor: Corresponde a los valores de P y T para los que coexisten en equilibrio sólido y vapor.

El diagrama de fases representado es el del agua. Se observa que, a presión de 1 atm, el punto de ebullición es de 100 °C (punto de ebullición normal) y la temperatura de fusión es 0°C (punto de fusión normal). Se observa el punto crítico con una temperatura crítica de 374°C y una presión crítica de 218 atm mientras que el punto triple, donde coexisten los tres equilibrios se da 0.00603 atm y 0.01°C.

Nota: Se puede apreciar que si incrementamos la presión, el punto de fusión disminuye mientras que la temperatura de ebullición aumenta, esto es así debido a las pendientes de cada una de las curvas de equilibrio.

Coordenadas Críticas

Las coordenadas del punto crítico son las coordenadas del punto de inflexión de la isoterma crítica y, por tanto, deben cumplir las condiciones de los puntos de inflexión:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = 0$$

Problema: Determine las coordenadas críticas para un gas de van der Waals.

EdE de van der Waals

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_{T=T_c} = -\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial v^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0$$

Por tanto:

$$\frac{2a}{v_c^3} = \frac{RT_c}{(v_c - b)^2} \quad (*)$$

$$\frac{6a}{v_c^4} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3}$$

Dividiendo ambas expresiones y despejando v_c se obtiene:

$$v_c = 3b \quad (1)$$

y sustituyendo este resultado en la expresión (*) y despejando T_c se obtiene:

$$T_c = \frac{8a}{27 R b} \quad (2)$$

Y finalmente sustituyendo (1) y (2) en la EdE de van der Waals, resulta:

$$P_c = \frac{a}{27 b^2} \quad (3)$$

Las relaciones (1), (2) y (3) representan las coordenadas del punto crítico y a partir de ellas se pueden obtener las constantes a y b de la EdE van der Waals.