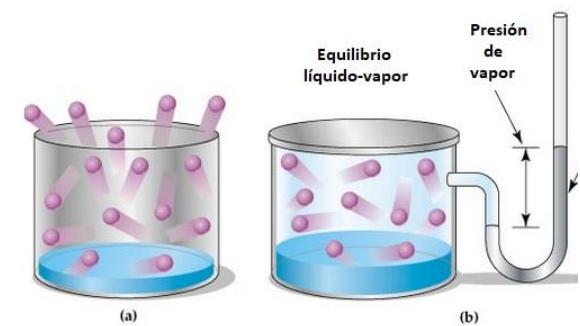


Contenidos de la clase

Unidad 2: Equilibrio de fases

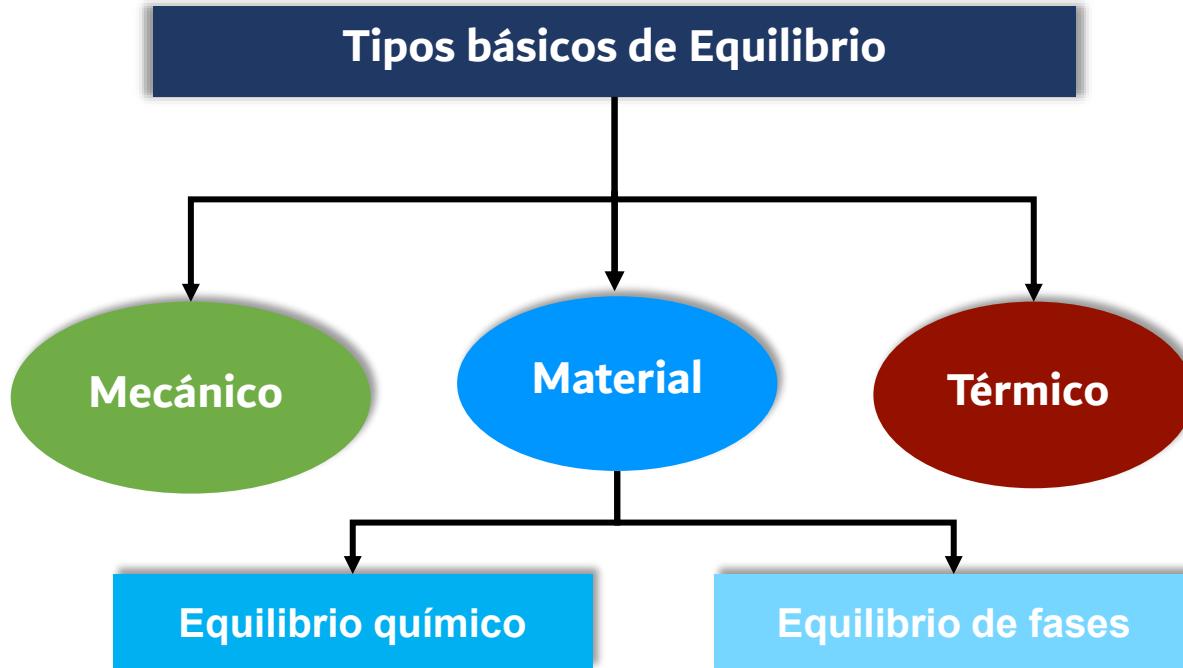
- Tipos de equilibrios.
- Equilibrio material
- Cambios de energía de acompañan a los cambios de fase
- Equilibrio líquido-vapor
- Ecuación de Clausius Clapeyron, punto de ebullición.



Tipos de equilibrio



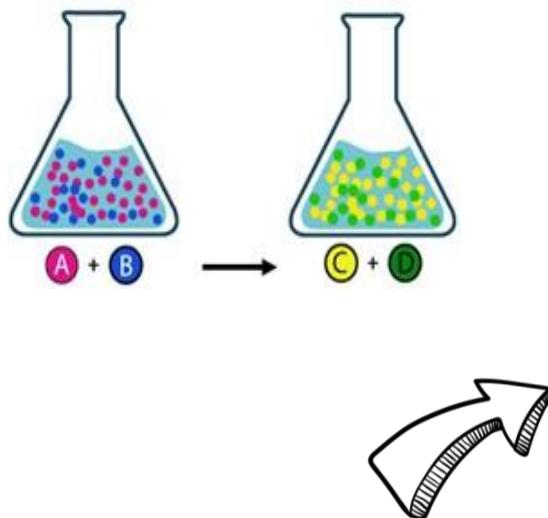
Tipos de equilibrio



El *equilibrio material* se alcanza cuando un sistema se encuentra en equilibrio químico y en equilibrio de fases. No hay cambio global en la composición del sistema ni transferencia neta de materia.

Equilibrio material

El *equilibrio material* se alcanza cuando en cada fase de un sistema cerrado, el número de moles de cada sustancia presente no varía a lo largo del tiempo.



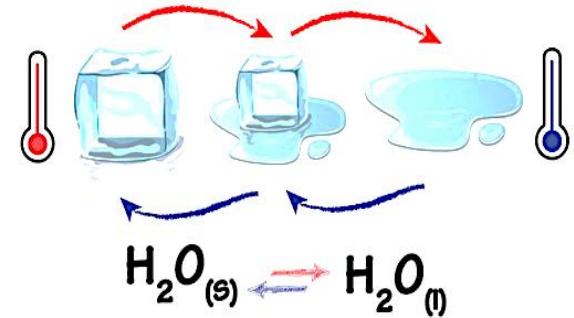
Equilibrio Químico

Corresponde al equilibrio con respecto a la conversión de una o más de especies químicas en otras.

Equilibrio material

Equilibrio de Fases

Es el equilibrio con respecto al transporte de materia entre las fases del sistema sin conversión de una especie en otra.



Cambio de fases

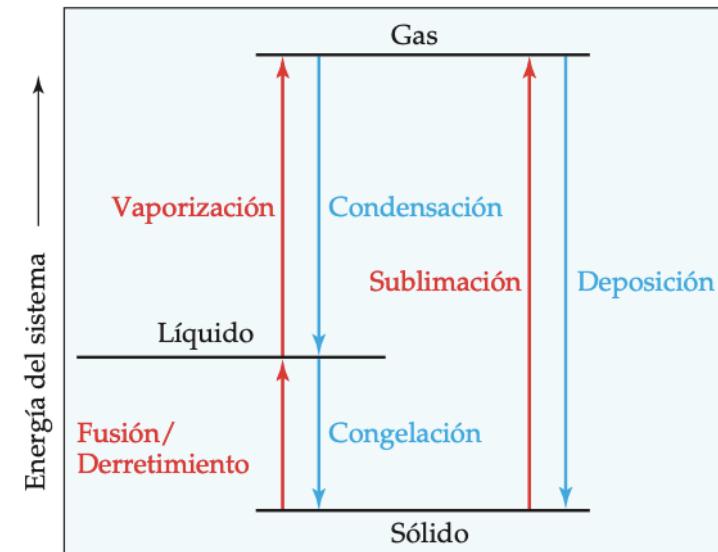
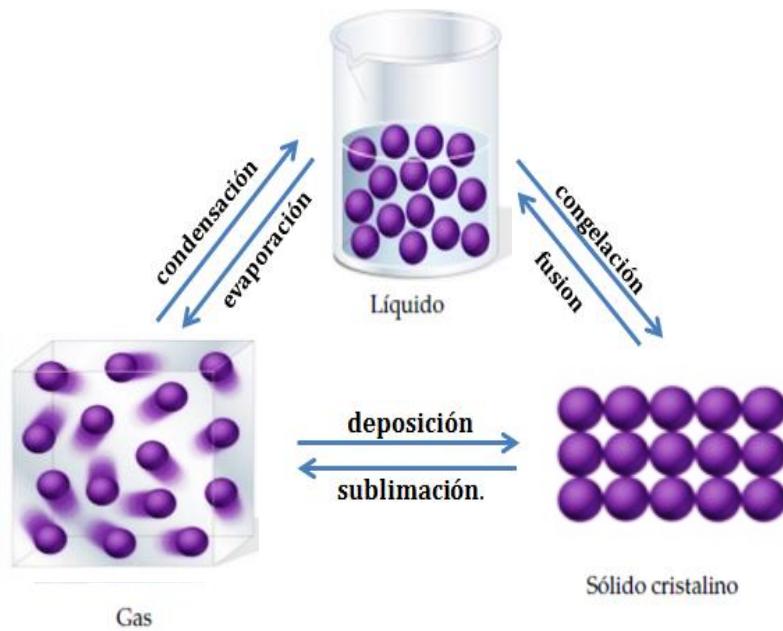
En muchas ocasiones, suelen coexistir más de un estado de agregación en equilibrio, separados por fases. *Una fase es una parte homogénea de un sistema, y aunque está en contacto con otras partes del mismo, está separada de esas partes por un límite bien definido.*



Cuando una fase se convierte en otra, ocurre un *cambio de fase*...

Cambio de fases

Los *cambios de fase*, o las *transformaciones de una fase a otra*, se presentan cuando se agrega o se elimina energía (casi siempre en forma de calor).



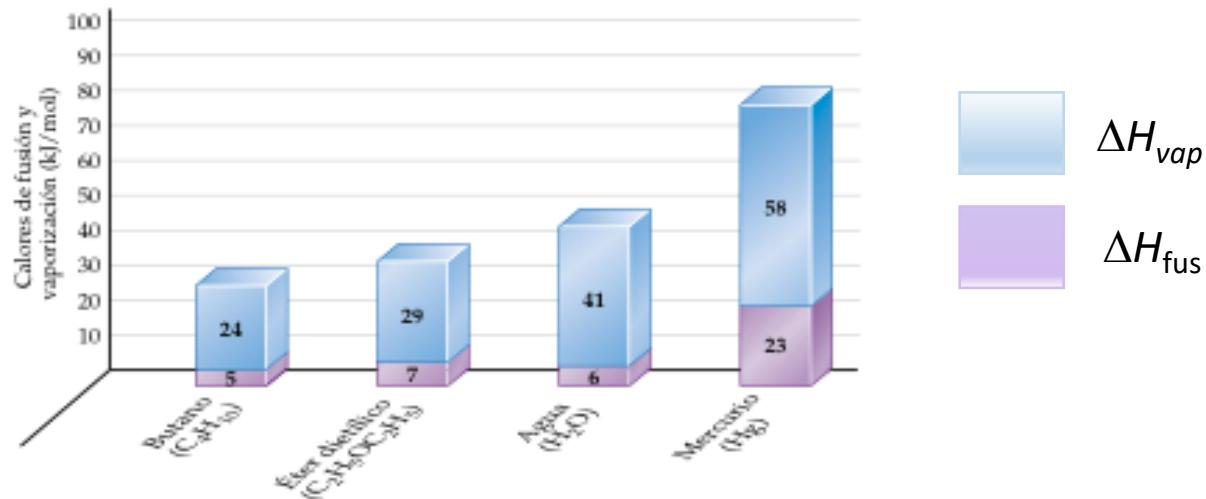
- Proceso endotérmico (energía agregada a la sustancia)
- Proceso exotérmico (energía liberada por la sustancia)

Los *cambios de fase* son *cambios físicos* que se distinguen porque cambia el orden molecular, en la **fase sólida** las moléculas alcanzan el máximo ordenamiento, y en la **fase gaseosa** tienen el mayor desorden.

Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase

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

- **Fusión:** *estado sólido → estado líquido* ⇒ Calor de fusión (ΔH_{fus})
- **Congelación:** *estado líquido → estado sólido* ⇒ Calor de congelación (ΔH_{cong})
- **Vaporización:** *estado líquido → estado gaseoso* ⇒ Calor de vaporización (ΔH_{vap})
- **Condensación:** *estado gaseoso → estado líquido* ⇒ Calor de condensación (ΔH_{cond})
- **Sublimación:** *estado sólido → estado gaseoso* ⇒ Calor de sublimación (ΔH_{sub})
- **Deposición:** *estado gaseoso → estado sólido* ⇒ Calor de deposición (ΔH_{dep})



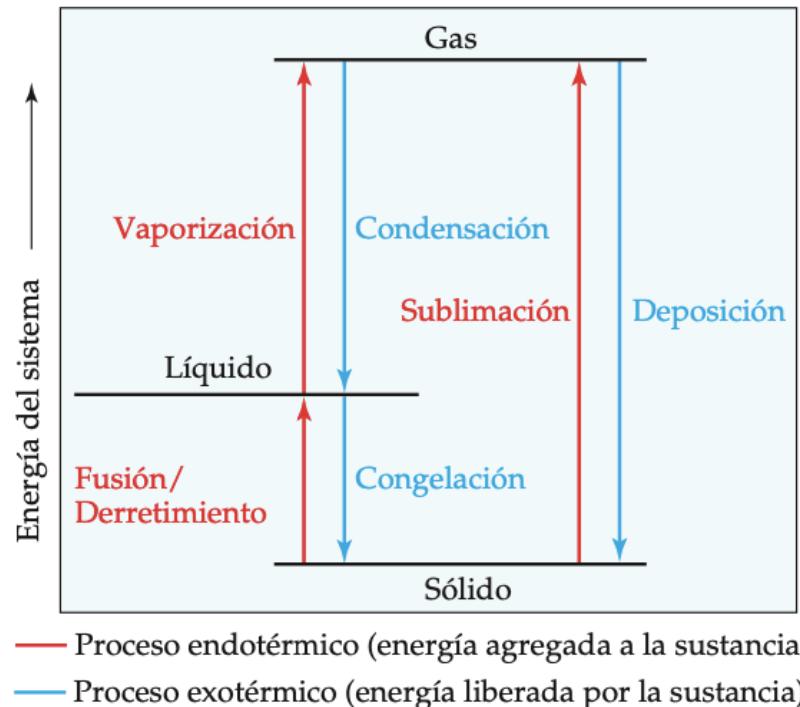
Cambios de energía que acompañan a los cambios de fase

Los cambios de energía asociados a un cambio de fase entre dos estados de la materia tienen la misma magnitud con signo opuesto.

$$\Delta H_{fus} = -\Delta H_{cong}$$

$$\Delta H_{vap} = -\Delta H_{cond}$$

$$\Delta H_{sub} = -\Delta H_{dep}$$

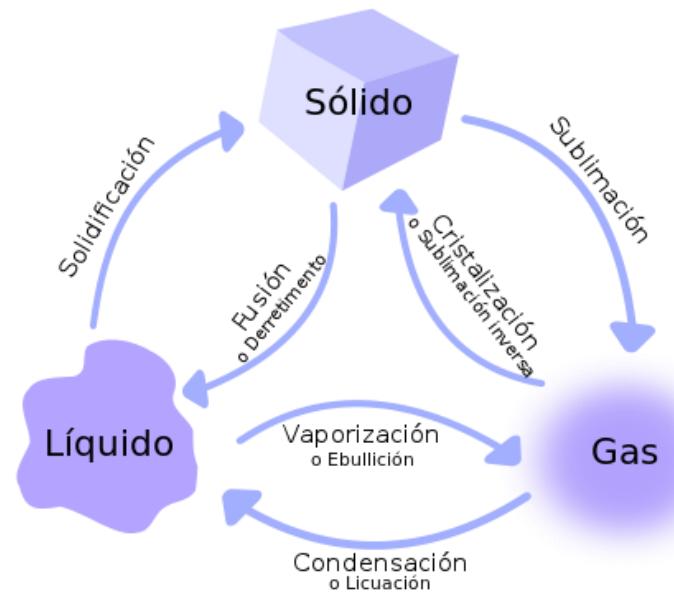


Los cambios de fase desde un estado de mayor orden molecular a uno de menor orden molecular absorben energía (endotérmicos).

Cambios de fase

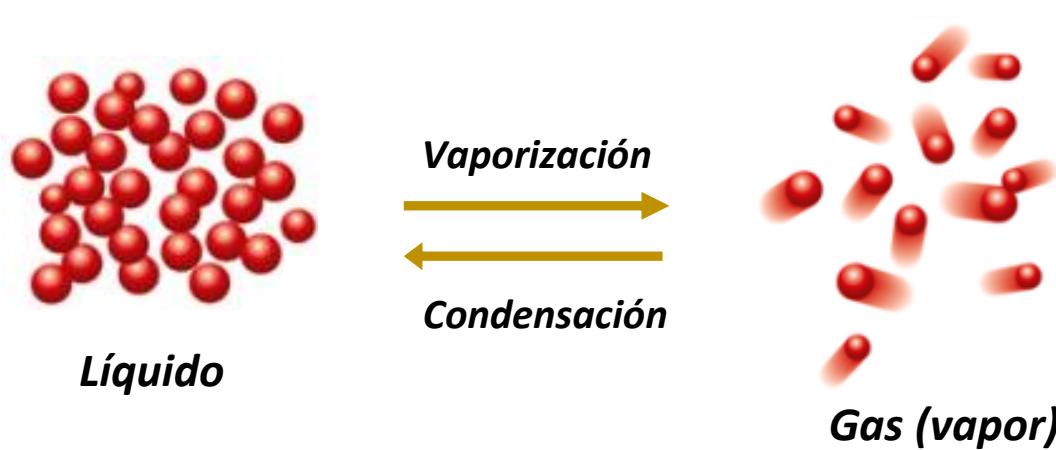
Tipos de equilibrio de fases:

- Equilibrio líquido-vapor
- Equilibrio líquido-sólido
- Equilibrio sólido-vapor



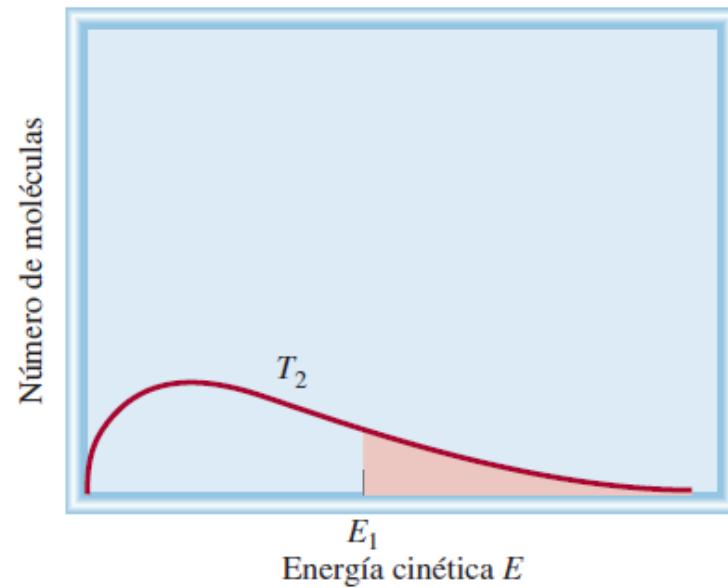
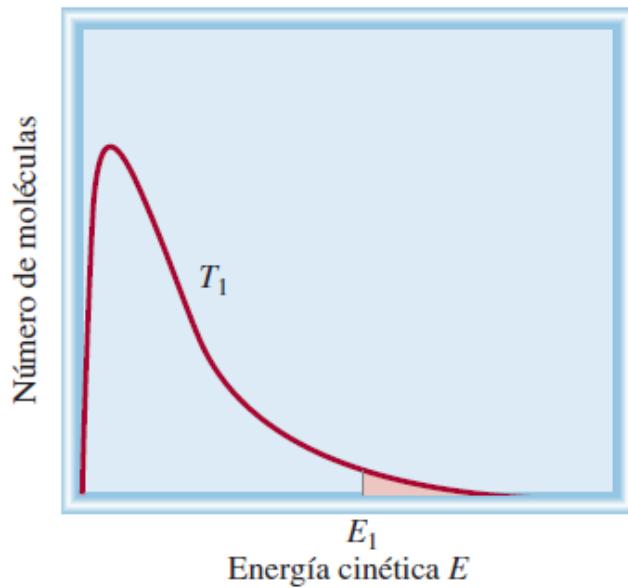
Equilibrio líquido-vapor

- Si se calienta un líquido, sus moléculas aumentan su energía cinética (Ec).
- Si la Ec es lo suficientemente grande, las moléculas comenzarán a escapar de la fase líquida (desde la superficie del líquido), y pasaran a la fase vapor.



Equilibrio líquido-vapor

Cuando las moléculas de un líquido tienen suficiente energía para escapar de la superficie, sucede un cambio de fase. *La evaporación* o vaporización es el proceso en el cual un *líquido se transforma en gas*.

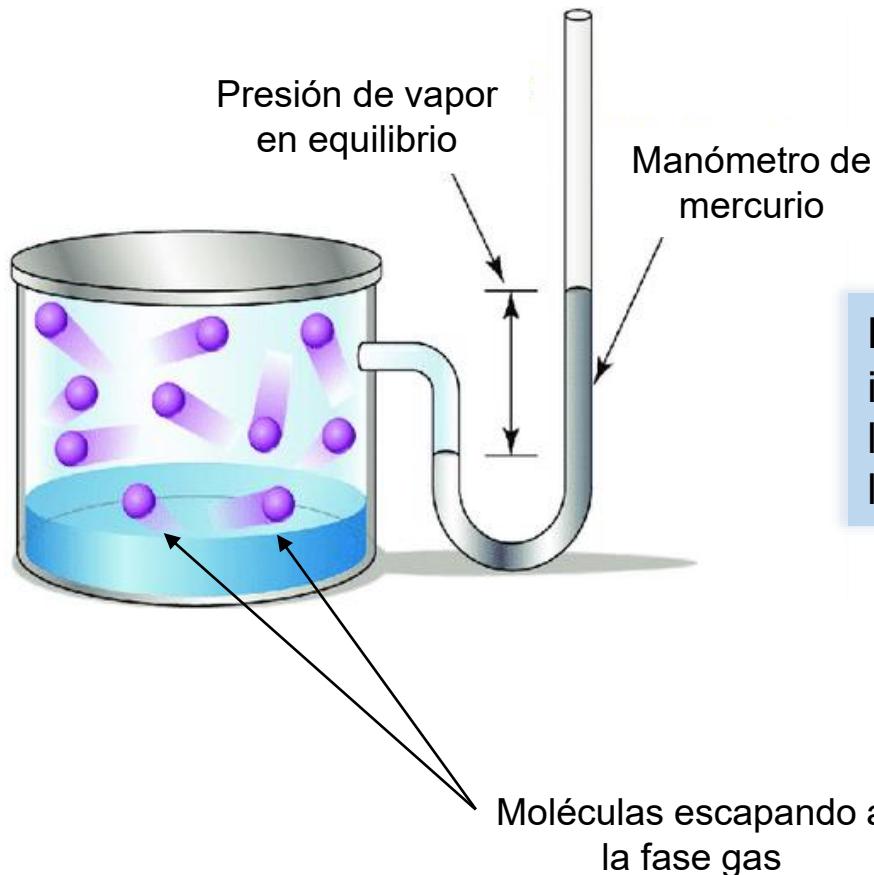


Cuanto mayor es la temperatura ($T_2 > T_1$), mayor es la energía cinética y, por tanto, más moléculas (parte sombreada) dejan la fase líquida.

Equilibrio líquido-vapor

Presión de vapor en equilibrio...

Es la presión ejercida por las partículas de vapor en equilibrio con la fase líquida a una temperatura determinada.



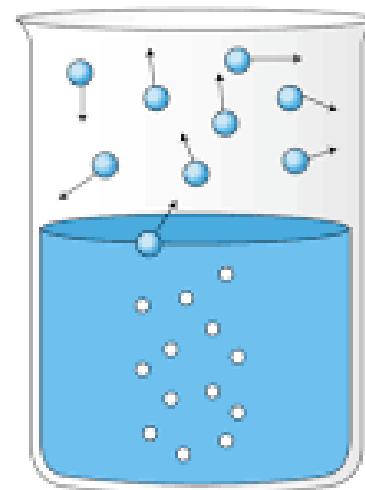
La **presión de vapor en equilibrio** es independiente de la cantidad de líquido. La presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura.

Equilibrio líquido-vapor

Punto de ebullición...

Es la temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido se iguala a la presión atmosférica externa.

En este punto, se forman burbujas de vapor dentro del líquido. La temperatura a la que hierve un líquido dado aumenta cuando se incrementa la presión externa.

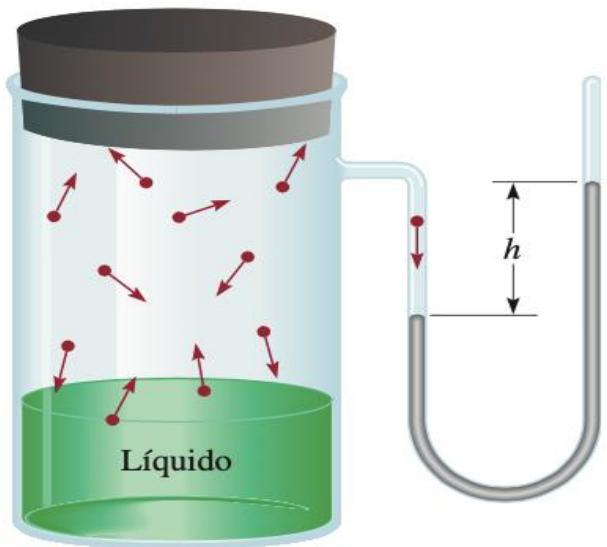


La presión atmosférica es más baja a mayor altitud, por los que el agua ebulle a una temperatura más baja (H_2O a 5000 msnm ebulle a $80^{\circ}C$).

Equilibrio líquido-vapor

Calor molar de vaporización (ΔH_{vap})

El *calor molar de vaporización* (ΔH_{vap}), se define como la energía (por lo general en kilojoules) necesaria para evaporar un mol de un líquido. Esta propiedad es una medida de la intensidad de las fuerzas intermoleculares que se ejercen en un líquido.



El ΔH_{vap} está relacionado directamente con la magnitud de las fuerzas intermoleculares que hay en el líquido. En general: *A mayor intensidad de las fuerzas intermoleculares, el líquido tendrá una menor presión de vapor (P_v) y un elevado ΔH_{vap} .*

Equilibrio líquido-vapor

Calor molar de vaporización (ΔH_{vap})

El punto de ebullición y el ΔH_{vap} están determinados por la magnitud de las fuerzas intermoleculares.

Tabla 11.6 Calores molares de vaporización de una selección de líquidos

Sustancia	Punto de ebullición* (°C)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Agua (H ₂ O)	100	40.79
Argón (Ar)	-186	6.3
Benceno (C ₆ H ₆)	80.1	31.0
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	78.3	39.3
Éter dietílico (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	34.6	26.0
Mercurio (Hg)	357	59.0
Metano (CH ₄)	-164	9.2

Las sustancias con puntos de ebullición bajos, presentan fuerzas intermoleculares débiles y por lo tanto ΔH_{vap} pequeños.

Equilibrio líquido-vapor

La ecuación de Clausius-Clapeyron

La relación cuantitativa entre la presión de vapor P de un líquido y la temperatura absoluta T está dada por la ecuación de *Clausius-Clapeyron*

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + C$$

Ec. de Clausius-Clapeyron

La ecuación tiene la forma de la ecuación de la recta:

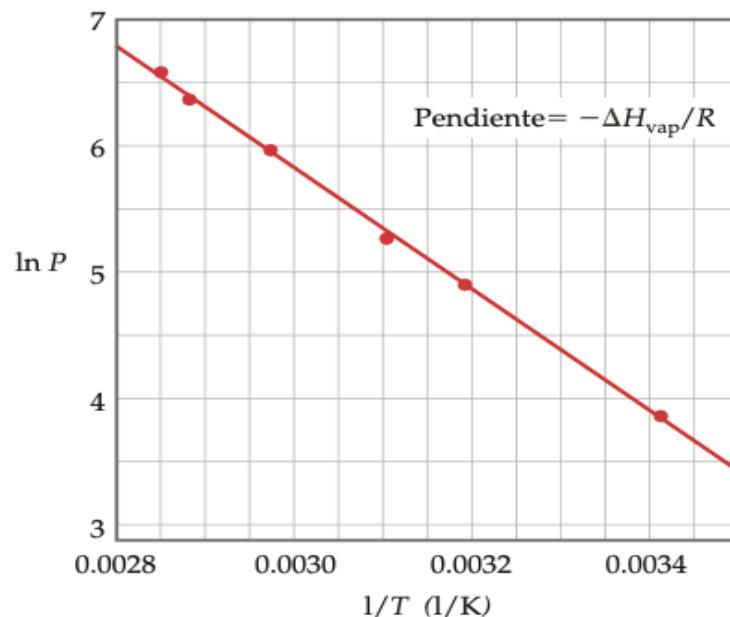
$$\ln P = \left(-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + C$$
$$y = m x + b$$

T = temperatura absoluta

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

ΔH_{vap} = Entalpía molar de vaporización

C = valor constante



Equilibrio líquido-vapor

La ecuación de Clausius-Clapeyron

Si conocemos los valores de ΔH_{vap} y P de un líquido a una temperatura dada, es posible utilizar la ecuación de *Clausius-Clapeyron* para calcular la presión de vapor del líquido a otra temperatura .

Condición 1

$$\ln P_1 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_1} + C$$



Condición 2

$$\ln P_2 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT_2} + C$$



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

Ejemplo

La presión de vapor del etanol es de 100 mmHg a 34.9 °C. ¿Cuál es su presión de vapor a 63.5 °C? (El ΔH_{vap} del etanol es de 39.3 kJ/mol).

$$R = 8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad 1 \text{ KJ} = 1000 \text{ J}$$

Datos:

$$P_1 = 100 \text{ mmHg}$$

$$T_1 = 34.9 \text{ }^{\circ}\text{C} = 308.1 \text{ K}$$

$$P_2 = ?$$

$$T_2 = 63.5 \text{ }^{\circ}\text{C} = 336.7 \text{ K}$$

$$\Delta H_{vap} = 39.3 \text{ kJ/mol}$$

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

R: 366 mm Hg

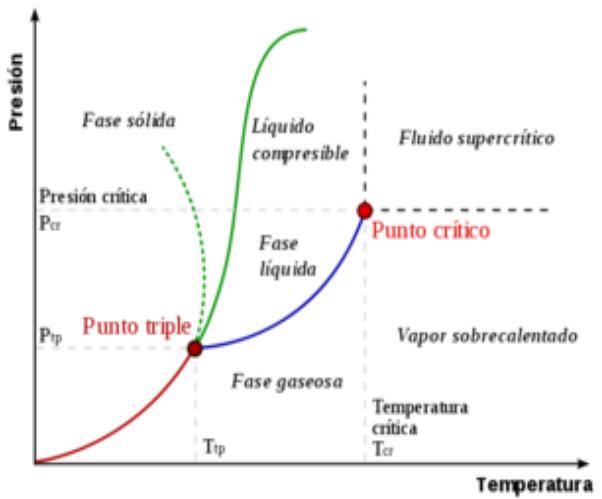
Ejercicio

El tolueno, $C_6H_5CH_3$, es un líquido que se usa en la preparación de dinamita (TNT). Su punto de ebullición normal es de 111.0 °C y su calor molar de vaporización es de 35.9 kJ/mol. ¿Cuál es la presión de vapor (en torr) del tolueno a 85.00 °C?

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

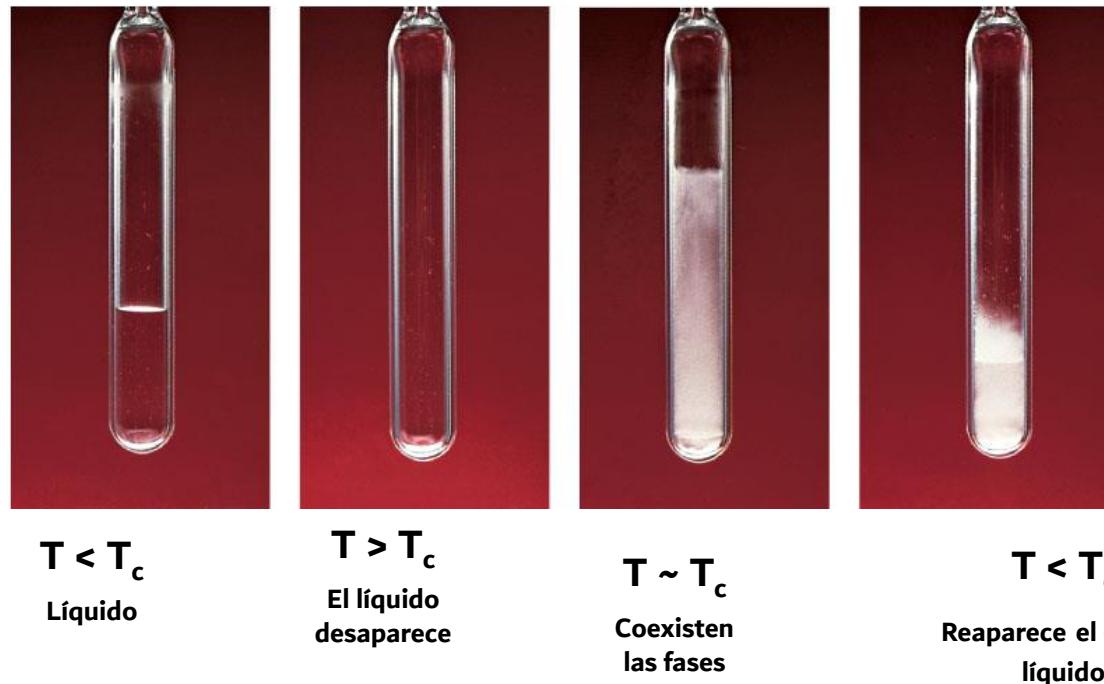
R: 336.3 torr

Temperatura y presión crítica



Temperatura y presión crítica

- La **temperatura crítica** (T_c) es la temperatura por encima de la cual la fase gaseosa no puede licuarse, independientemente de la presión aplicada. Es también *la temperatura más alta a la cual una sustancia puede existir en forma líquida*.
- La **presión crítica** (P_c) es la presión mínima que debe aplicarse para producir la licuefacción de una sustancia a la temperatura crítica.



El SF_6 se calienta por arriba de su temperatura crítica ($45.5^\circ C$) y luego se enfriá por debajo de $45.5^\circ C$.

Temperatura y presión crítica

Temperatura y presión crítica de algunas sustancias comunes

Tabla 11.7

**Temperaturas críticas y presiones críticas
de una selección de sustancias**

Sustancia	T_c (°C)	P_c (atm)
Agua (H_2O)	374.4	219.5
Amoniaco (NH_3)	132.4	111.5
Argón (Ar)	-186	6.3
Benceno (C_6H_6)	288.9	47.9
Dióxido de carbono (CO_2)	31.0	73.0
Etanol (C_2H_5OH)	243	63.0
Éter dietílico ($C_2H_5OC_2H_5$)	192.6	35.6
Hexafluoruro de azufre (SF_6)	45.5	37.6
Hidrógeno molecular (H_2)	-239.9	12.8
Mercurio (Hg)	1 462	1 036
Metano (CH_4)	-83.0	45.6
Nitrógeno molecular (N_2)	-147.1	33.5
Oxígeno molecular (O_2)	-118.8	49.7

Pregunta

En cual de las siguientes situaciones se encuentra el SF₆

- A) T < T_c
- B) T > T_c
- C) T = T_c



FIN DE LA CLASE ☺

Prof. Myleidi Vera
mylevera@udec.cl