

GUÍA 7. EQUILIBRIO DE FASES MONOCOMPONENTE Y DIAGRAMAS DE FASES.

Competencias específicas

Definir el equilibrio de fases a partir de diagramas de fase $\mu - T$ y $P - T$.

Aprender el manejo de la base teórica del equilibrio de fases de un solo componente, es decir, la ecuación de *Clapeyron*.

Definir un sistema termodinámico en equilibrio de fases, mediante la regla de fases de *Gibbs*.

SINOPSIS

En esta guía vamos a establecer los criterios para definir el equilibrio de fases de un solo componente. Dichos sistemas simples se comprenden mejor mediante diagramas de fase $P-T$ y $P-V$, los cuales resumen toda la información necesaria para comprender los equilibrios de fase, pero de un solo componente. Los sistemas multicomponente se estudiarán en la guía 8. Primero debemos comprender bien que es una fase y qué es un componente, y después valernos de algunas fórmulas matemáticas vistas en los capítulos anteriores para describir el equilibrio de fases mediante la ecuación de *Clapeyron*.

Sistemas de un solo componente

La estabilidad relativa de las fases sólida, líquida o gaseosa, la determina la temperatura y la presión a las cuales se encuentren las sustancias, de allí se determina su estado de agregación. Según su estabilidad relativa se habla de su **fase**. Una fase se refiere a la forma de la materia que es uniforme y homogénea química y físicamente. Por ejemplo, el agua puede existir en varias fases, pero el agua tiene una composición química uniforme, H_2O , no se conoce otra identidad química para el agua que no sea esa. Pero una fase también debe ser homogénea físicamente a través de toda su extensión, no puede tener más de un estado de agregación, pues estaríamos hablando de un sistema heterogéneo con más de una fase mezcladas.

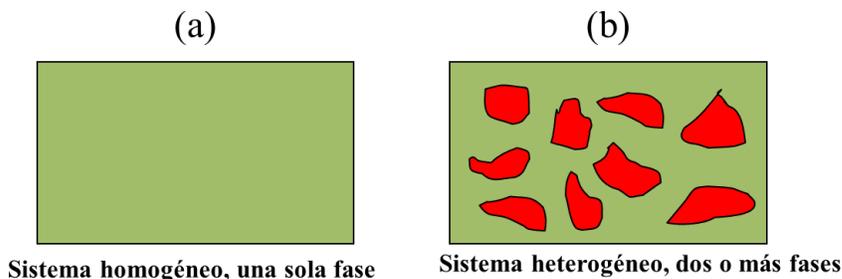


Figura 7.1. (a) Una fase se distingue porque es físicamente homogéneo a través de toda su extensión. (b) Un sistema heterogéneo puede tener dos o más fases mezcladas, como los coloides y las suspensiones.

El criterio de espontaneidad a presión y temperatura constante, es la minimización de la energía libre de *Gibbs*, como se discutió en el capítulo anterior, para una sustancia pura, la energía libre de *Gibbs* molar es el mismo potencial químico (ecuación 6.5):

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P} = G_m \quad (7.1)$$

Donde n , es el número de moles de la sustancia del sistema, los cuales son fáciles de determinar porque estamos definiendo el equilibrio de fases de un solo componente. Si recurrimos a la cuarta ecuación de Gibbs, para expresar el potencial químico en términos de relaciones termodinámicas (ecuación 5.20): $dG = -SdT + VdP$, dividiendo toda la ecuación por el número de moles n , tenemos que $dG_m = -S_m dT + V_m dP$, donde toda la ecuación queda expresada en términos de propiedades molares. Ya que $dG_m = d\mu$, para una sustancia pura:

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP \quad (7.2)$$

De manera que las variaciones infinitesimales del potencial químico son proporcionales a la entropía molar y al volumen molar y dependen de las variaciones infinitesimales de la temperatura y la presión. De esta manera podemos establecer una función de estado para el potencial químico y describirlo termodinámicamente mediante una diferencial total:

$$\begin{aligned} \mu &= \mu(T, P) \\ d\mu &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP \end{aligned} \quad (7.3)$$

Comparando la ecuación 7.3 con la ecuación 7.2, se establecen las derivadas parciales del potencial químico, para nuestra colección de relaciones termodinámicas:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P = -S_m \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = V_m \quad (7.4)$$

La primera derivada parcial es la más importante, porque revela el hecho de que una gráfica del potencial químico, μ , en función de la temperatura T , es un diagrama de fases con funciones lineales decrecientes, cuya pendiente es la entropía molar de cada fase, como se muestra la figura 7.2:

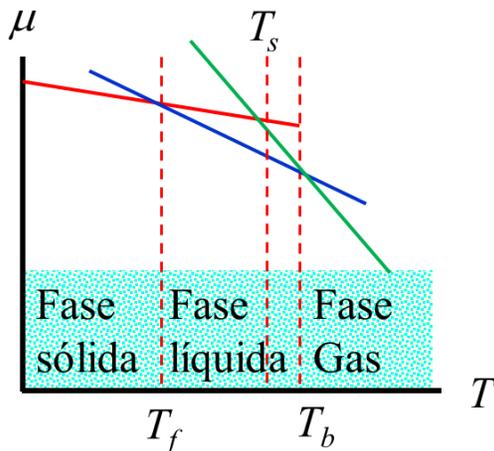


Figura 7.2. Diagrama de fases μ en función de T , donde se denotan las fases sólida, líquida y gaseosa.

El potencial químico, μ , en función de la temperatura T , mostrado en la figura 7.2, se puede observar las líneas decrecientes. La línea roja se denomina línea de sólido puro, y el valor de su pendiente es

la entropía molar del sólido, $S_{m,sól}$, la línea azul se denomina línea de líquido puro, y el valor de su pendiente es la entropía molar del líquido, $S_{m,líq}$, y la línea verde se denomina línea de gas puro, y el valor de su pendiente es la entropía molar del gaseosa, $S_{m,gas}$.

Luego, la estabilidad de las fases conlleva a decir que las entropías molares de cada fase difieren entre sí, pues la entropía molar del gas es mayor que la del líquido y la del sólido:

$$S_{m,gas} \gg S_{m,líq} > S_{m,sól} \quad (7.5)$$

Lo cual es lógico, pues el gas ocupa más estados correspondientes (mayor desorden), que las fases condensadas líquida y sólida.

Las líneas de intersección mostradas en la figura 7.2, se refieren a las temperaturas de cambio de fase, así T_f , es la temperatura de fusión; T_b , es la temperatura de ebullición y T_s , es la temperatura de sublimación, señaladas mediante líneas rojas discontinuas.

Diagramas de fases Presión vs Temperatura

Como se mostró en el diagrama de fases potencial químico, μ , en función de la temperatura T , a una valor dado de temperatura y presión una sustancia pura existe en una sola fase, o en dos fases en equilibrio. La utilidad de estos diagramas es que nos surtan información de estos equilibrios de fases a temperaturas y presiones de interés. La limitación que tiene el diagrama de fases mostrado en la figura 7.2 es que se deben tener valores del potencial químico para construirlo, y el potencial químico de una sustancia pura (G_m), es una función de estado no medible, por lo que se hace necesario tener otro tipom de diagramas de fases que estén en términos de propiedades medibles T, P y V .

Es común encontrar en los libros de química y termodinámica, diagramas de fases Presión en función de la temperatura, como el que se ilustra en la siguiente figura:

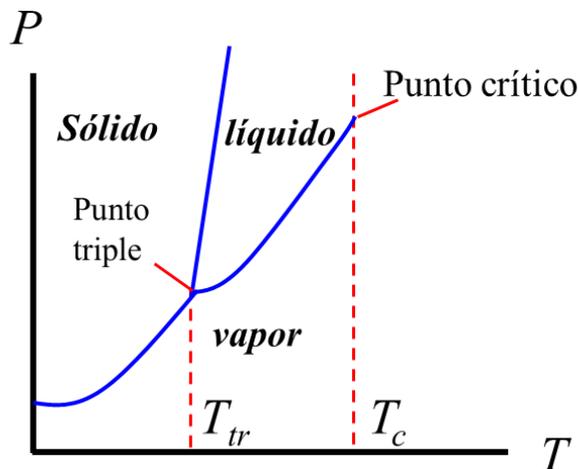


Figura 7 .3. Diagrama de fases P en función de T , donde se denotan las fases sólida, líquida y gaseosa. Además, se expresa el punto triple y el punto crítico para sistemas de un solo componente.

Estos diagramas de fases por lo general se determinan de manera experimental, en base a cálculos de las sustancias puras a gran escala, que han llegado a ser lo suficientemente precisos para la

construcción de diagramas de fases $P - T$ ó $P - V$. Cuando en estos diagramas se muestran presiones o temperaturas muy altas (imposibles de llevar a cabo de manera experimental) sus datos se basan en datos teóricos que se ajustan muy bien a los modelos reales de equilibrio de fases.

El diagrama de fases $P - T$, presenta **regiones de estabilidad de cada fase** en función de la presión y la temperatura, y también presenta líneas de equilibrio, donde ocurren los **cambios de fase** sólido \rightleftharpoons líquido, sólido \rightleftharpoons gas y líquido \rightleftharpoons gas, a diferentes presiones y temperaturas. Los puntos que unen estas líneas de equilibrio entre fases tienen significados distintos. El **punto triple**, es aquel punto donde coexisten las tres fases de una sustancia pura en equilibrio. Es el punto de unión de las tres líneas de equilibrio. El punto crítico, es el punto donde coexiste la fase líquida con la fase gaseosa, y a partir de ese punto a presiones y temperaturas mayores, es imposible distinguir una fase de la otra, ya que las densidades de las dos fases en este punto son idénticas: $\rho_{\text{líquido}} = \rho_{\text{gas}}$. Las sustancias puras a presiones y temperaturas mayores al punto crítico se le denominan **fluidos supercríticos**.

En el **punto triple**, la mayoría de sustancias puras se distinguen por tener los valores de presión triple, P_{tr} , y temperatura triple, T_{tr} , conocidos, Así como los valores de presión crítica, P_c , y temperatura crítica, T_c . Dichos parámetros se encuentran tabulados en tablas de vapor para las sustancias puras, y se utilizan ampliamente cuando los gases se desvían de su idealidad, y se estudia la termodinámica de los gases reales.

El diagrama $P - T$, también sirve para encontrar la temperatura de ebullición, T_b , cuando se establece el equilibrio de fases líquido \rightleftharpoons gas a diferentes condiciones de presión. También se puede encontrar por interpolación sobre el diagrama la temperatura de fusión, T_f , cuando se establece el equilibrio de fases sólido \rightleftharpoons líquido, y la temperatura de sublimación, T_s , cuando se establece el equilibrio de fases sólido \rightleftharpoons gas.

En el punto crítico, la variación de la presión, respecto a la variación del volumen son para una sustancia pura es igual a cero, debido a que, en este punto, la densidad del líquido y el gas son iguales.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T=T_c} = 0 \quad \text{En el punto crítico} \quad (7.6)$$

La línea de equilibrio líquido-gas, y sólido-gas es positiva para todas las sustancias puras, pero la línea de equilibrio sólido-líquido, para algunas sustancias es positiva (Figura 7.3) y para otras sustancias es negativa. La pendiente de esta línea de equilibrio es positiva, cuando la densidad del sólido es mayor a la densidad del líquido, como en el caso del dióxido de carbono. Pero es negativa cuando la densidad del sólido es menor que la densidad del líquido, como en el caso del agua, donde por experiencia sabemos que los cubos de hielo flotan sobre la superficie del mar, lo cual indica que la densidad del hielo es menor que la densidad del agua líquida.

La figura 7.4. muestra el diagrama $P - T$ del agua. El punto triple del agua está situado a una temperatura triple de $T_{tr} = 0.01 \text{ }^\circ\text{C} = 273.15 \text{ K}$, y una presión triple de $P_{tr} = 611 \text{ Pa}$. Así mismo, las temperatura crítica $T_c = 374.2 \text{ }^\circ\text{C}$ y la presión crítica a $P_c = 218 \text{ atm}$. También se muestra la curva de equilibrio sólido-líquido, cuya pendiente es negativa (línea verde), además, también se puede observar la temperatura de fusión normal (a 1 atm) y la temperatura de ebullición normal del agua pura.

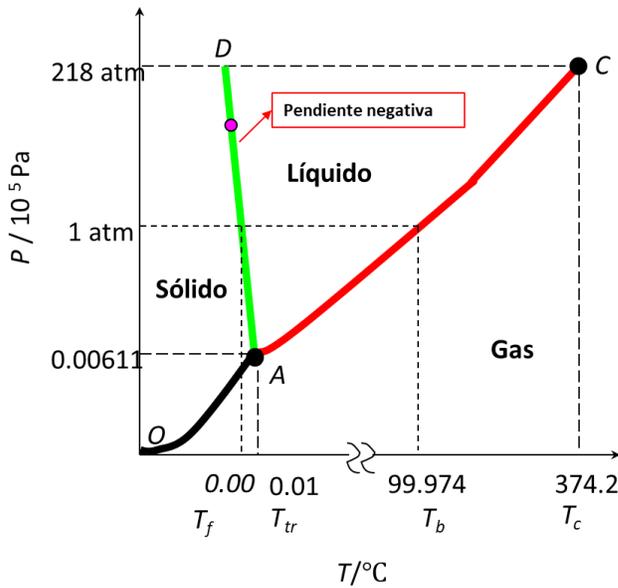


Figura 7.4. Diagrama de fases $P - T$ del agua.

El **punto de ebullición** de una sustancia pura, T_b , es la temperatura a la cual la presión de vapor de la sustancia se iguala a la presión externa, o presión ambiente en un sistema abierto. Por ejemplo, el punto de ebullición del agua en Bogotá es 92 °C. El agua ebulle a esa temperatura cuando alcanza presión de 560 mmHg, que es la presión atmosférica en Bogotá.

En literatura se pueden encontrar los puntos de ebullición de varias sustancias puras, pero en dos estados de referencia. La **temperatura de ebullición normal** y la **temperatura de ebullición estándar**. La temperatura de ebullición normal de una sustancia es la temperatura a la cual la presión de vapor es 1 atm, y la temperatura de ebullición estándar, es la temperatura a la que la presión de vapor es 1 bar. En la figura 7.4, vemos que la temperatura de ebullición normal del agua es 99.974 °C, y la temperatura de fusión es 0.00°C.

Se debe tener claro la diferencia entre el **punto de fusión**, que es la temperatura a la cual las sustancias puras cambian de fase de sólido a líquido y viceversa, y el **punto triple**. Como ya definimos, en el punto triple los tres estados, sólido, líquido y gas coexisten en un solo punto. De manera tal que no los podemos confundir, así tengan valores muy próximos entre sí. Como muestra la figura 7.4, para el agua la temperatura del punto triple es 0.01 °C, pero el punto de fusión es 0°C, muy próximos entre sí, pero tienen implicaciones físicas totalmente diferentes. La figura 7.5 muestra las diferencias a nivel físico del **punto triple** y el **punto de fusión** para el agua.

En el diagrama de fases del agua de la figura 7.4, también se debe aclarar que la coexistencia de la línea de equilibrio sólido-gas y líquido-sólido se extienden indefinidamente, mientras que la línea de equilibrio líquido-gas finaliza en el punto crítico. Este diagrama de fases del agua es una pequeña parte del diagrama total, pues para el agua se conocen 18 diferentes clases de hielo, que coexisten a presiones muy elevadas, a presiones mayores a la presión crítica. De tal forma que el hielo que conocemos, es el Hielo I, a presiones mayores de 218 atm existen otros tipos de hielo, más densos que el hielo “normal”. Es por esto que existe hielo en las dumas oceánicas, a profundidades extremas, donde la presión del mar alcanza niveles muy altos.

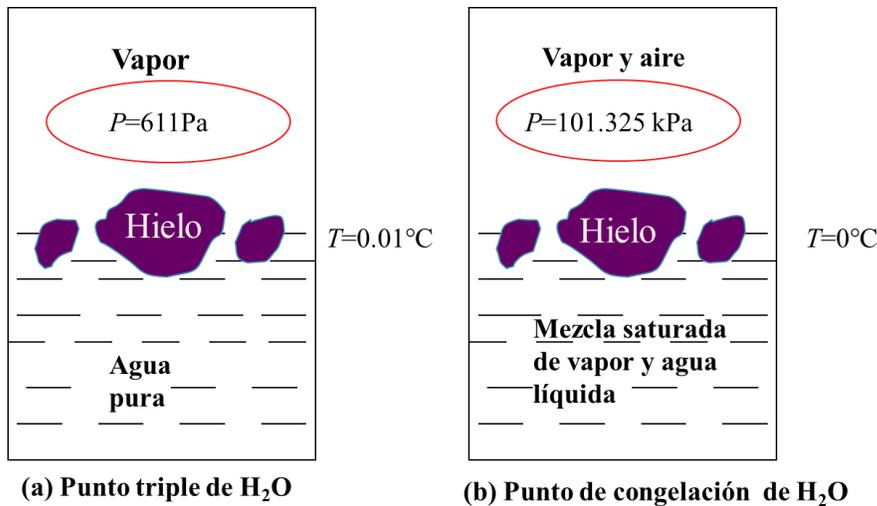


Figura 7.5. Diferencias físicas entre el punto triple (a) del agua y el punto de fusión (b).

Base teórica de los diagramas de fases $P - T$. Ecuación de Clapeyron

Sobre las líneas de equilibrio de los diagramas $P - T$, los sistemas están en equilibrio de fases, por ejemplo, la línea de equilibrio líquido-gas, donde ocurre la vaporización, *la velocidad con las que las moléculas se evaporan, es igual a la velocidad con las que las moléculas de una sustancia pura se condensan*. Cuando se alcanza este equilibrio dinámico, se dice que se ha alcanzado el equilibrio de fases.

Cuando se alcanza dicho equilibrio de fases, los potenciales químicos de cada fase se igualan. Si llamamos fase α , a la fase líquida y fase β , a la fase vapor (Figura 7.6) y ocurren una variación infinitesimal de temperatura, dT y una variación infinitesimal de presión, dP , entonces las variaciones infinitesimales de los potenciales químicos de cada fase también son iguales $d\mu^\alpha = d\mu^\beta$. Como se ilustra en la figura 7.6, donde ocurre una transición de fase entre la fase líquida (α) y la fase vapor (β), dados por variaciones infinitesimales de temperatura y presión.

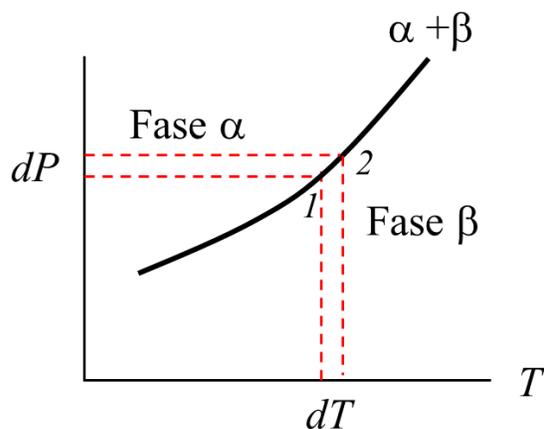


Figura 7.6. Dependencia de la presión y la temperatura en la línea de equilibrio líquido-sólido, donde α es la fase líquida y β es la fase de vapor. Sobre la línea de equilibrio los potenciales químicos de las dos fases se igualan.

Según nuestra definición el equilibrio de fases se alcanza una vez los potenciales químicos de las dos fases se igualan:

$$\mu^\alpha = \mu^\beta \quad (7.7)$$

De acuerdo a la figura 7.6, cualquier variación de temperatura y presión afecta directamente a los potenciales químicos de las dos fases, lo cual ya lo habíamos definido con las ecuaciones 7.3, de manera que las variaciones infinitesimales en los potenciales químicos en el equilibrio también serán iguales para ambas fases:

$$\mu^\alpha + d\mu^\alpha = \mu^\beta + d\mu^\beta \quad (7.8)$$

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta \quad (7.9)$$

Esta igualdad se puede expresar en términos de la ecuación 7.2, $d\mu = -S_m dT + V_m dP$:

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dP = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dP \quad (7.10)$$

Organizando la ecuación 7.10 tenemos que:

$$(V_m^\alpha - V_m^\beta) dP = (S_m^\alpha - S_m^\beta) dT \quad (7.11)$$

$$(\Delta V_m) dP = (\Delta S_m) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (7.12)$$

La ecuación 7.12 es la **ecuación de Clapeyron** para cambio de fases. Donde dP y dT corresponden a los cambios infinitesimales de presión y temperatura de la figura 7.6; ΔS_m , es la variación de entropía molar de cambio de fase, y ΔV_m es la variación del volumen molar de cambio de fase.

Todo en la termodinámica se relaciona, la tercera relación de *Maxwell* (ecuación 5.37), expresa lo mismo que la ecuación de *Clapeyron*:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \longleftrightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$$

Relación de Maxwell

Ecuación de Clapeyron

La variación de entropía de transición de fase está definida en el capítulo 4 (Tala 4.1):

$$\Delta S_m = \frac{\Delta H_m}{T} \quad (7.13)$$

Donde ΔH_m es la variación de entalpía molar de transición de fase expresada en unidades de kJ/mol, mientras que la entropía molar de fase se expresa en unidades de J/mol·K. Reemplazando la ecuación 7.13 en la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_m}{T \Delta V_m} \quad (7.14)$$

En algunos libros a esta ecuación la llaman ecuación de *Clausius-Clapeyron*.

La ecuación de *Clausius-Clapeyron* se usa para darle un fundamento matemático a cada línea de equilibrio del diagrama de fases $P - T$. Empecemos con la línea de equilibrio de fases sólido-líquido, que es la línea verde del diagrama de fases del agua (Figura 7.4).

Equilibrio de fases Sólido ↔ Líquido

Organizando la ecuación 7.14, tenemos:

$$dP = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \frac{dT}{T} \quad (7.15)$$

Integrando la ecuación:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \frac{dT}{T} \quad (7.16)$$

La variación de entalpía de cambio de fase es independiente de la temperatura:

$$\int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} \quad (7.17)$$

De tal forma que se llega a la ecuación matemática que describe la transición de fase sólido-líquido:

$$\Delta P = \frac{\Delta H_{Fusión}}{\Delta V_m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (7.18)$$

Con la ecuación 7.18 se puede calcular temperaturas y presiones de fusión a condiciones que no necesariamente tienen que ser las condiciones estándar o las condiciones normales.

Equilibrio de fases Líquido ↔ vapor

Ahora centremos nuestro estudio a describir matemáticamente la línea de equilibrio líquido-vapor, que corresponde a la línea roja del diagrama de fases del agua (Figura 7.4), es decir la transición de fase vaporización ↔ condensación. Nuevamente partimos de la ecuación de *Clausius-Clapeyron*.

Cabe recordar que el volumen molar de los gases es mucho más grande que los volúmenes molares de las fases condensadas: $V_{m,gas} \gg V_{m,líquido}$, de tal forma que podemos despreciar el volumen molar del líquido y expresar el volumen molar de la ecuación de *Clausius-Clapeyron* en términos del volumen molar del gas ideal:

$V_m = \frac{RT}{P}$, que es el volumen molar del gas ideal. Reemplazando en la ecuación 7.15:

$$dP = \frac{\Delta H_m}{\left(\frac{RT}{P}\right)} \frac{dT}{T}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{\Delta H_m}{R} \frac{dT}{T^2} \quad (7.19)$$

Integrando la ecuación:

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H_m}{R} \frac{dT}{T^2} = \frac{\Delta H_m}{R} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} \quad (7.20)$$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vaporización}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7.21)$$

La entalpía de vaporización siempre es positiva, ya que el proceso de transición de líquido a gas, conlleva una transferencia de calor hacia el sistema. Separar las moléculas de líquido, para que estas moléculas estén en fase gaseosa, lleva consigo el rompimiento de interacciones moleculares, como interacciones dipolo-dipolo, interacciones hidrofóbicas entre sustancias apolares y fuerzas *van der Waals*, o puentes de hidrógeno, que es la interacción intermolecular más fuerte. Todo este rompimiento de interacciones, necesita energía, una transferencia de calor, llamada entalpía de cambio de fase.

Si la transición de fase es al revés, de gas a líquido, entonces se trata de una condensación y el valor de la entalpía de cambio de fase es la misma, solo que con signo contrario, ya que la condensación es un proceso exotérmico:

$$\Delta H_{\text{vaporización}} = -\Delta H_{\text{condensación}} \quad (7.22)$$

Equilibrio de fases Sólido↔vapor

La línea de equilibrio líquido-vapor, que corresponde a la línea negra del diagrama de fases del agua (Figura 7.4), es decir la transición de fase sublimación↔deposición. Se describe matemáticamente con la siguiente ecuación:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{sublimación}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (7.23)$$

Esta ecuación, es la misma ecuación 7.21 pero con entalpía de sublimación, donde hay que tener en cuenta los mismos parámetros anteriormente descritos.

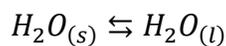
Nuevamente se invita amablemente al lector a comprobar la ecuación 7.23, a partir de la ecuación de *Clapeyron*.

EJEMPLO 7.1. Uso de la ecuación de Clapeyron.

Calcule la presión requerida para fundir agua a -5°C , si el volumen molar del agua líquida, $V_{m,\text{líquido}} = 18.01 \frac{\text{mL}}{\text{mol}}$, y el volumen molar del hielo es $V_{m,\text{sólido}} = 19.64 \frac{\text{mL}}{\text{mol}}$. El valor de la entropía molar de fusión es $22.04 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$. Estos valores de entropía y volumen molar permanecen constantes respecto a la temperatura.

Solución

Usando la ecuación de *Clapeyron* (ecuación 7.12), $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}$, para la transición de fase:



En dicha ecuación se debe calcular la variación del volumen molar:

$$V_{m,\text{liquido}} - V_{m,\text{sólido}} = 18.01 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} - 19.64 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} = -1.63 \frac{\text{mL}}{\text{mol}}$$

Aplicamos la ecuación de Clapeyron, teniendo presente que $\Delta T = -5^\circ = -5 \text{ K}$, ya que una diferencia de temperaturas en $^\circ\text{C}$ es la misma diferencia de temperaturas en Kelvin:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} = \frac{\Delta P}{-5 \text{ K}} = \frac{22.04 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}{-1.63 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}}$$

$$\Delta P = P_2 - P_1 = \frac{\left(22.04 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (-5 \text{ K})}{-1.63 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}} \left[\frac{83.14 \frac{\text{bar}}{\text{cm}^3}}{8.3145 \text{ J}} \right] = 676 \text{ bar}$$

$$P_2 = 676 \text{ bar} + 1 \text{ bar} = \mathbf{677 \text{ bar}}.$$

De manera que para disminuir la temperatura de fusión del agua a -5°C , se necesita aumentar la presión del sistema a 677 bar, una presión realmente muy alta.

EJEMPLO 7.2. Uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

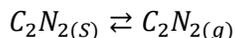
En la siguiente tabla se listan las presiones de vapor del C_2N_2 para diferentes transiciones de fase. Calcule las entalpías de fusión, vaporización y sublimación, suponiendo que estas entalpías permanecen constante en ese intervalo de temperatura.

Fase	$T(^\circ\text{C})$	$P(\text{torr})$
Sólido	-62.7	40.0
Sólido	-51.8	100
Líquido	-33.0	400
Líquido	-21.0	760

Solución

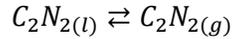
Con la ecuación 7.21 y la ecuación 7.23, se calcula la entalpía de vaporización, $\Delta H_{\text{vaporización}}$ y la entalpía de sublimación, $\Delta H_{\text{sublimación}}$, respectivamente.

Con los dos primeros datos de la tabla, se calcula la entalpía de sublimación con la ecuación 7.23 ya que se está hablando de un sólido en equilibrio con el vapor, expresado por la presión de vapor en torr, para el siguiente equilibrio de fases:



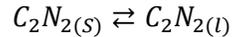
$$\Delta H_{\text{sublimación}} = - \frac{R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = - \frac{\left(8.3145 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \left(\ln \frac{100 \text{ torr}}{40.0 \text{ torr}}\right)}{\left(\frac{1}{221.4 \text{ K}} - \frac{1}{210.5 \text{ K}}\right)} = 32570 \frac{\text{J}}{\text{mol}} = \mathbf{32.57 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}$$

Con los otros datos de la tabla, se calcula la entalpía de vaporización, con la ecuación 7.21 ya que se está hablando de un líquido en equilibrio con el vapor, expresado por la presión de vapor en torr, para el siguiente equilibrio de fases:



$$\Delta H_{Vaporización} = -\frac{R \cdot \ln \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)} = -\frac{\left(8.3145 \frac{J}{mol \cdot K}\right) \left(\ln \frac{760 \text{ torr}}{400 \text{ torr}}\right)}{\left(\frac{1}{252.2K} - \frac{1}{240.2K}\right)} = 26940 \frac{J}{mol} = \mathbf{26.94 \frac{kJ}{mol}}$$

Para calcular la entalpía de fusión, $\Delta H_{Fusión}$, para el equilibrio de fases:



Se usa la relación entre entalpías de cambio de fase:

$$\Delta H_{Sublimación} = \Delta H_{Vaporización} + \Delta H_{Fusión} \quad (7.24)$$

$$\Delta H_{Fusión} = \Delta H_{Sublimación} - \Delta H_{Vaporización} = 32.57 \frac{kJ}{mol} - 26.94 \frac{kJ}{mol} = \mathbf{5.63 \frac{kJ}{mol}}$$

Las entalpías de sublimación y vaporización se calcularon con los datos de la tabla, teniendo cuidado de expresar las temperaturas en Kelvin, nunca se debe hacer el °C. Las presiones si se pueden dejar en cualquier unidad, ya que se cancelan en la expresión del logaritmo natural.

REGLA DE LAS FASES DE GIBBS

Un sistema se puede componer de muchas fases sólidas y líquidas, pero normalmente siempre tiene una fase gaseosa. La expresión del equilibrio de un sistema de un solo componente ya lo hemos abordado a lo largo de esta guía mediante el potencial químico, Pero, ¿cuántas variables de estado independientes se necesitan para describir el estado de equilibrio de un sistema termodinámico con muchas fases?

Estos cuestionamientos se resuelven con el empleo de la **regla de fases de Gibbs**. Pero primero se debe especificar el sistema como tal, es decir, especificar el número de moles de cada especie en cada una de las fases, así como especificar las variables termodinámicas temperatura y presión. Pero en este punto es mejor especificar el sistema termodinámico mediante variables intensivas, que no dependan del tamaño de la masa. Por eso no se a describir la regla de fases con el número de moles, sino en términos de fracciones molares de las especies involucradas en el sistema y en equilibrio de fases, donde según la ecuación 7.7 ese equilibrio se alcanza cuando los potenciales químicos de las fases presentes en el sistema, se igualan.

La **regla de fases de Gibbs**, se debe definir en términos de **grados de libertad, L**, que son el número de variables intensivas necesarias para describir un sistema termodinámico. La especificación de un estado intensivo en cualquier sistema termodinámico, implica contar esos grados de libertad necesarios, empezando por la variable intensiva más importante, la temperatura, seguido de la presión y las fracciones molares que componen el estado intensivo.

La **regla de fases de Gibbs**, se puede obtener a partir de la siguiente relación:

$$L = C - F + 2, \text{ Sistema intensivo, sin reacciones químicas.} \quad (7.25)$$

Esta ecuación se cumple siempre y cuando no haya una variación en la composición química del sistema termodinámico, es decir, que no existan reacciones químicas. Donde **L**, son los *grados de libertad*, necesarios para especificar el sistema intensivo; **C**, es el *número de componentes*, cada uno

con identidad química distinta; F , es el *número de fases* del sistema y el número 2, se refiere a que las variables intensivas más importantes para especificar un estado termodinámico son la temperatura y la presión.

EJEMPLO 7.3. Cálculo de grados de libertad para un sistema no reaccionante

Calcule los grados de libertad, L , para una disolución líquida formada por hexano y ciclohexano, en equilibrio de fases con una mezcla de hexano y ciclohexano en fase de vapor, en un sistema cerrado. Diga cuales pueden ser esas variables independientes apropiadas para especificar el estado sistema termodinámico. La siguiente esquematiza el problema.

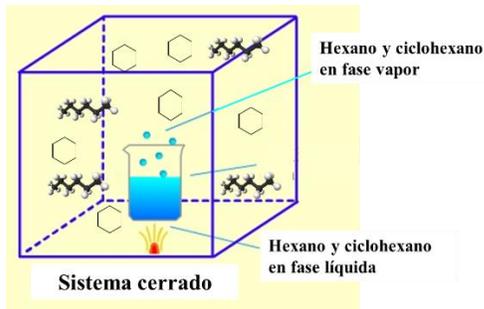
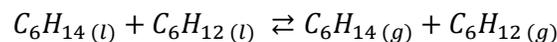


Figura 7.7. Hexano y ciclohexano en equilibrio de fases líquido-vapor, en un sistema cerrado.

Solución

Se expresa el equilibrio de fases líquido-vapor de la mezcla hexano y ciclohexano:



Donde no hay reacción química, no hay variación en la identidad de las sustancias, de manera que se aplica la ecuación 7.25 para calcular los grados de libertad y especificar el sistema:

Como vemos, el número de componentes, C en el sistema son dos, C_6H_{14} y C_6H_{12} .

El número de fases, F también son dos, la mezcla líquida y la mezcla gaseosa.

$$L = C - F + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

Los dos grados de libertad que especifican el sistema son la temperatura, y la fracción molar de la mezcla. En el siguiente capítulo vamos a aprender que para sustancias volátiles como el hexano y el ciclohexano los valores de las presiones de los solventes puros, a una temperatura de interés se encuentran en literatura, y que con estas presiones puras se puede calcular la presión total del sistema. De manera que no necesitamos definir la presión como variable independiente. La temperatura y la composición, expresada en fracción molar del hexano o el ciclohexano, son las dos variables independientes que describen el sistema termodinámico mostrado en la figura 7.7.

Para sistemas reaccionantes, a la *regla de fases de Gibbs*, hay que añadirle dos términos, uno por el número de reacciones químicas involucradas en el sistema reaccionante, cuyo símbolo es r , y la otra es una condición de electrostricción, a , que impone una condición de electroneutralidad para un sistema reaccionante:

$$L = C - F + 2 - r - a, \text{ Sistema intensivo y reaccionante.} \quad (7.26)$$

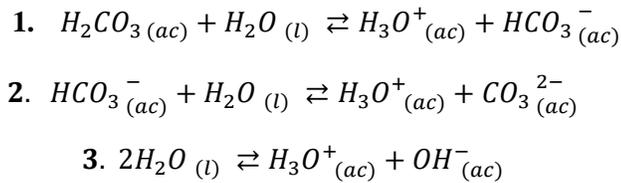
En el siguiente ejemplo se da una aplicación a un sistema reaccionante:

EJEMPLO 7.4. Cálculo de grados de libertad para un sistema reaccionante

Calcule los grados de libertad, L , para una disolución acuosa de ácido carbónico, exprese las condiciones de electroneutralidad y escriba las reacciones químicas que implican el equilibrio ácido.

Solución

Se expresa el equilibrio ácido en disolución acuosa del ácido carbónico. Recordemos que se trata de un ácido diprótico débil, además también de debe expresar la autoionización del agua en estos equilibrios químicos:



No olvidemos que cada equilibrio acuoso lleva consigo una constante termodinámica, la reacción 1, es la primera ionización ácida del ácido débil, expresada en términos de constante de acidez, $K_{a,1}$; La reacción 2, es la segunda ionización ácida, $K_{a,2}$, y la reacción 3, es la autoionización del agua, K_w :

$$K_{a,1} = \frac{[H_3O^+(ac)][HCO_3^-(ac)]}{[H_2CO_3(ac)]} \quad (7.27)$$

$$K_{a,2} = \frac{[H_3O^+(ac)][CO_3^{2-}(ac)]}{[HCO_3^-(ac)]} \quad (7.28)$$

$$K_w = [H_3O^+(ac)][OH^-(ac)] \quad (7.29)$$

Según lo expresado anteriormente, el parámetro, r es igual a 3, que corresponde al número de reacciones químicas involucradas en el sistema acuoso.

La condición de electroneutralidad, a es una condición de cargas eléctricas, el sistema debe ser neutro, como tal, las cargas positivas se deben igualar a las cargas negativas, expresada en el número de moles: $n_{cationes} = n_{aniones}$. Pero el número de moles no es una variable intensiva, entonces se debe expresar en términos de fracción molar: $x_{cationes} = x_{aniones}$:

$$x_{H_3O^+} = x_{HCO_3^-} + x_{CO_3^{2-}} + x_{OH^-} \quad (7.30)$$

Por tanto, la condición de electroneutralidad es 1, porque se establece un balance de carga, según la ecuación 7.30. Ahora se aplica la ecuación 7.26 para calcular los grados de libertad, teniendo en cuenta que el número de componentes individuales, C , del sistema acuoso son 6: $H_2CO_3(ac)$, $HCO_3^-(ac)$, $CO_3^{2-}(ac)$, $H_2O(l)$, $H_3O^+(ac)$, $OH^-(ac)$, y solo hay una fase líquida, pues todo está en disolución acuosa:

$$L = C - F + 2 - r - a = 6 - 1 + 2 - 3 - 1 = 3$$

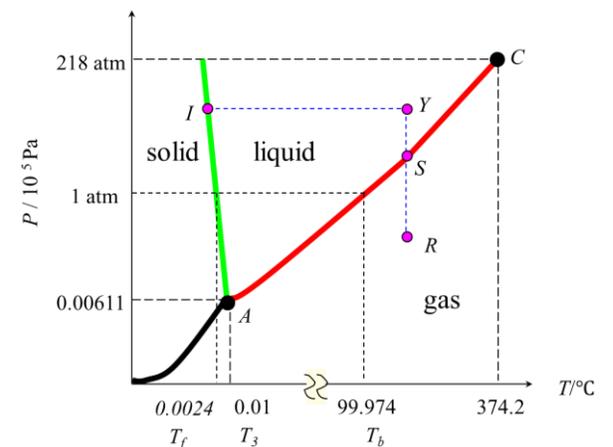
Tres son los grados de libertad para este sistema acuoso, los cuales son temperatura, presión, fracción molar de cualquier componente, pues con las ecuaciones 7.27, 7.28 y 7.29 es posible calcular la concentración del resto de componentes con cálculos en el equilibrio.

EJEMPLO 7.5. Cálculo de grados en un diagrama de fase $P - V$

Calcule los grados de libertad, L , para cada punto marcado como I , Y , S , R , A y C , del diagrama de fases del agua (Figura 7.4):

Solución

En el siguiente diagrama de fases del agua, idéntico al de la figura 7.4, se muestran los puntos y las regiones a donde se debe calcular los grados de libertad, como es un sistema de un solo componente, el agua, entonces $C = 1$, las fases se calculan para cada caso, y como es un sistema no reaccionante, se aplica la ecuación 7.25.



Los grados de libertad para el punto señalado como I , serán:

$$L = C - F + 2 = 1 - 2 + 2 = 1$$

Es un grado de libertad, que puede ser la temperatura o la presión, ya que el punto I , está situado sobre la línea de equilibrio sólido-líquido, y si sabemos la presión de vapor, en el diagrama se puede encontrar la temperatura de fusión interpolando, y viceversa.

Se invita amablemente al lector a comprobar los resultados de la siguiente tabla para cada punto del diagrama de fases, indicando cuáles pueden ser esos grados de libertad:

Punto	Componentes C	Fases F	Grados de Libertad L
I	1	2	1
Y	1	1	2
S	1	2	1
R	1	1	2
A	1	3	0
C	1	1	2

