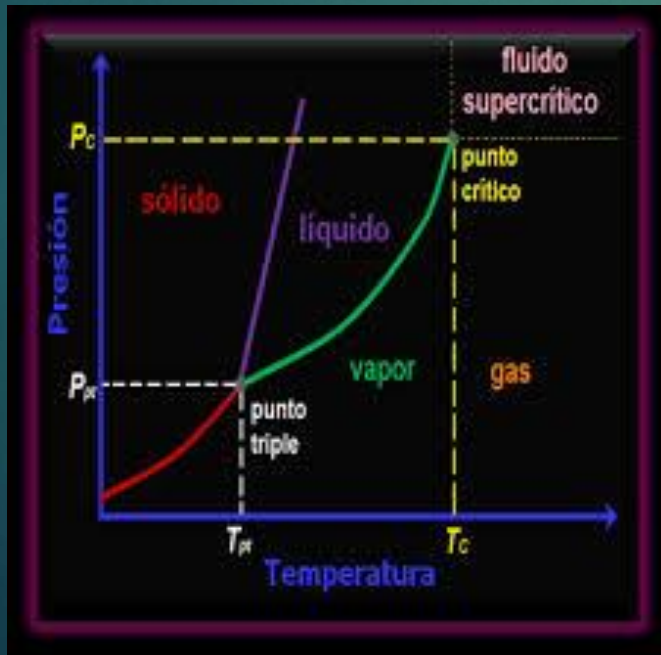




**EQUILIBRIO ENTRE  
FASES  
CONSTRUCCIÓN DE  
UN DIAGRAMA DE  
FASES**

## Objetivo general

- Interpretar el diagrama de fases de una sustancia pura, construido a partir de datos de presión y temperatura obtenidos a través de diferentes métodos.



## Objetivos particulares

- a. Comprender la información que proporcionan la regla de las fases de Gibbs y la ecuación de Clausius-Clapeyron.
- b. Distinguir los equilibrios entre las diferentes fases (sólido, líquido, vapor).
- c. Deducir las propiedades termodinámicas involucradas en la transición de fases

### III. PROBLEMA

Construir el diagrama de fases del ciclohexano a partir de datos obtenidos en la literatura, experimentales y calculados.

# DEBERAS RESPONDER EL SIGUIENTE CUESTIONARIO PREVIO.

- ▶ **1.** Expresar la regla de las fases de Gibbs. y explicar qué información proporciona en la construcción del diagrama de fases.
- ▶ **2.** Definir los conceptos de componente, fase y grado de libertad.
- ▶ **3.** Escribir las ecuaciones de Clapeyron y Clausius-Clapeyron, indicar el significado de los términos que aparecen en ellas y explicar en qué casos de equilibrio de fases se aplica cada una.
- ▶ **4.** Explicar qué representa el punto triple en un diagrama de fases. Proporcionar dos ejemplos.
- ▶ **5.** Definir los términos siguientes:
  - temperatura de fusión
  - temperatura de ebullición
  - temperatura crítica
  - presión crítica
  - Entalpía de fusión
  - Entalpía de vaporización.

# REGLA DE LAS FASES



Josiah W. Gibbs

- ▶ Para describir el estado de equilibrio de un sistema de varias fases y diversas especies químicas se debe conocer el número de variables intensivas independientes que definen el sistema.
- ▶ Para conocer este número se aplica la **regla de las fases:**

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

$$L = 1 - 3 + 2 = 0$$

L es número de variables intensivas independientes (grados de libertad)

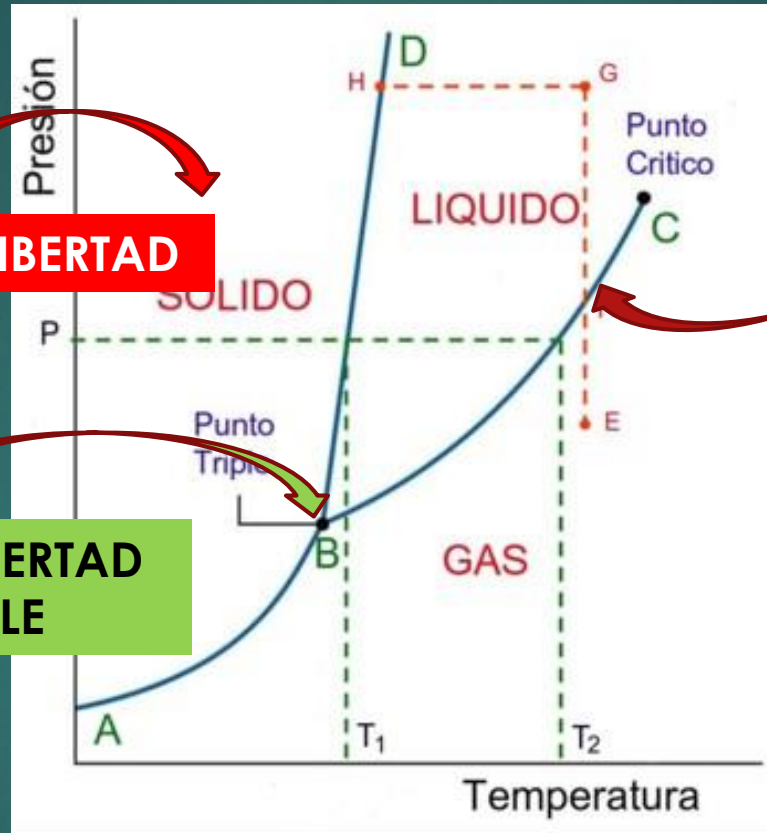
C el número de componentes químicos del sistema

F el número de fases presentes en el sistema

## DIAGRAMA DE FASES PARA SISTEMAS DE UN COMPONENTE- Regla de las fases

- ▶ Para especificar el estado termodinámico de un sistema formado por una sustancia pura el número variables intensivas independientes que hay conocer (grados de libertad) es:
- ▶ Si hay presente una fase:
  - ▶  $L = 1 \text{ componente} - 1 \text{ fase} + 2 = 2 \text{ variables}$ , es necesario especificar, por ejemplo la P y la T.
- ▶ Si hay presente dos fases
  - ▶  $L = 1 \text{ componente} - 2 \text{ fases} + 2 = 1 \text{ variable}$ , es necesario especificar sólo P o T.
- ▶ Si hay presente tres fases,  $L = 1 \text{ componente} - 3 \text{ fases} + 2 = 0 \text{ variables}$ .

# Regla de las faces



**2 GRADOS DE LIBERTAD**

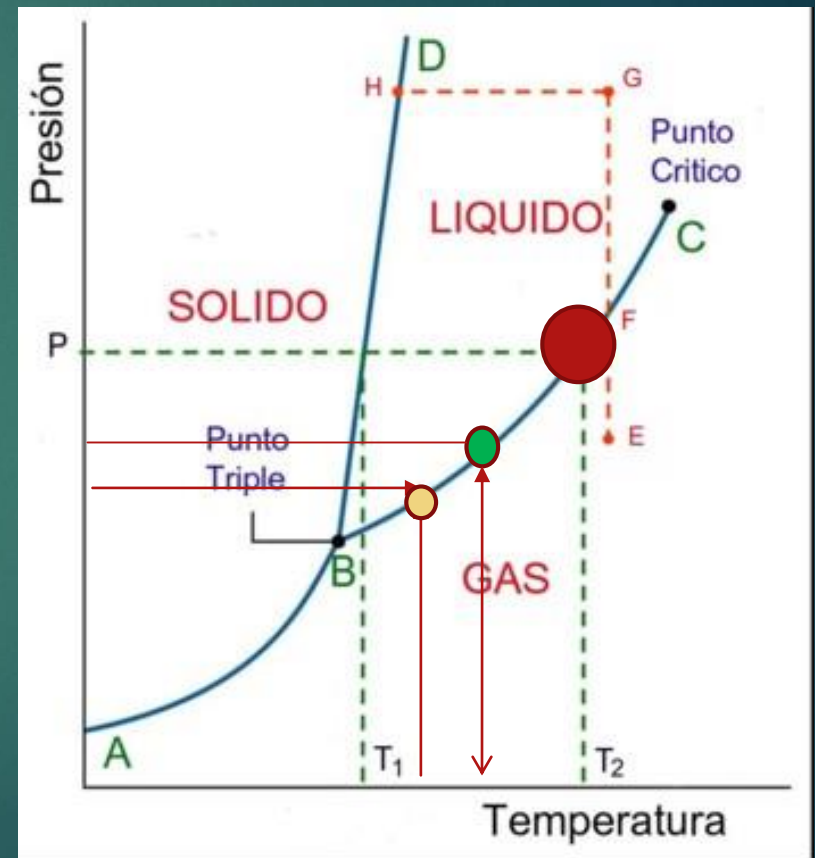
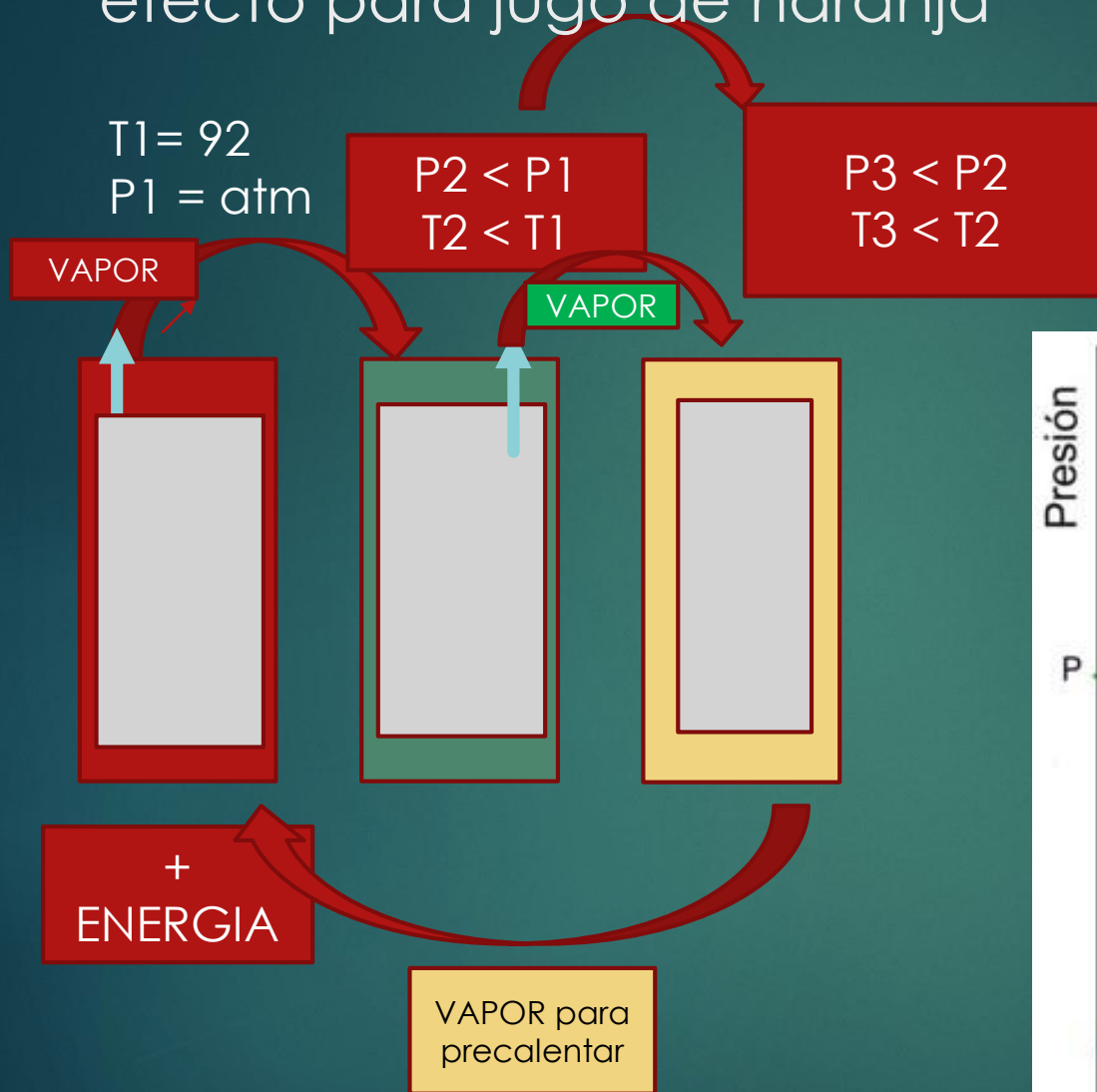
**0 GRADOS DE LIBERTAD EN EL PUNTO TRIPLE**

**1 GRADOS DE LIBERTAD SOBRE LA LINEA DE EQUILIBRIO**

# INVESTIGAR EN LA LITERATURA LOS DATOS SIGUIENTES PARA EL CICLOHEXANO:

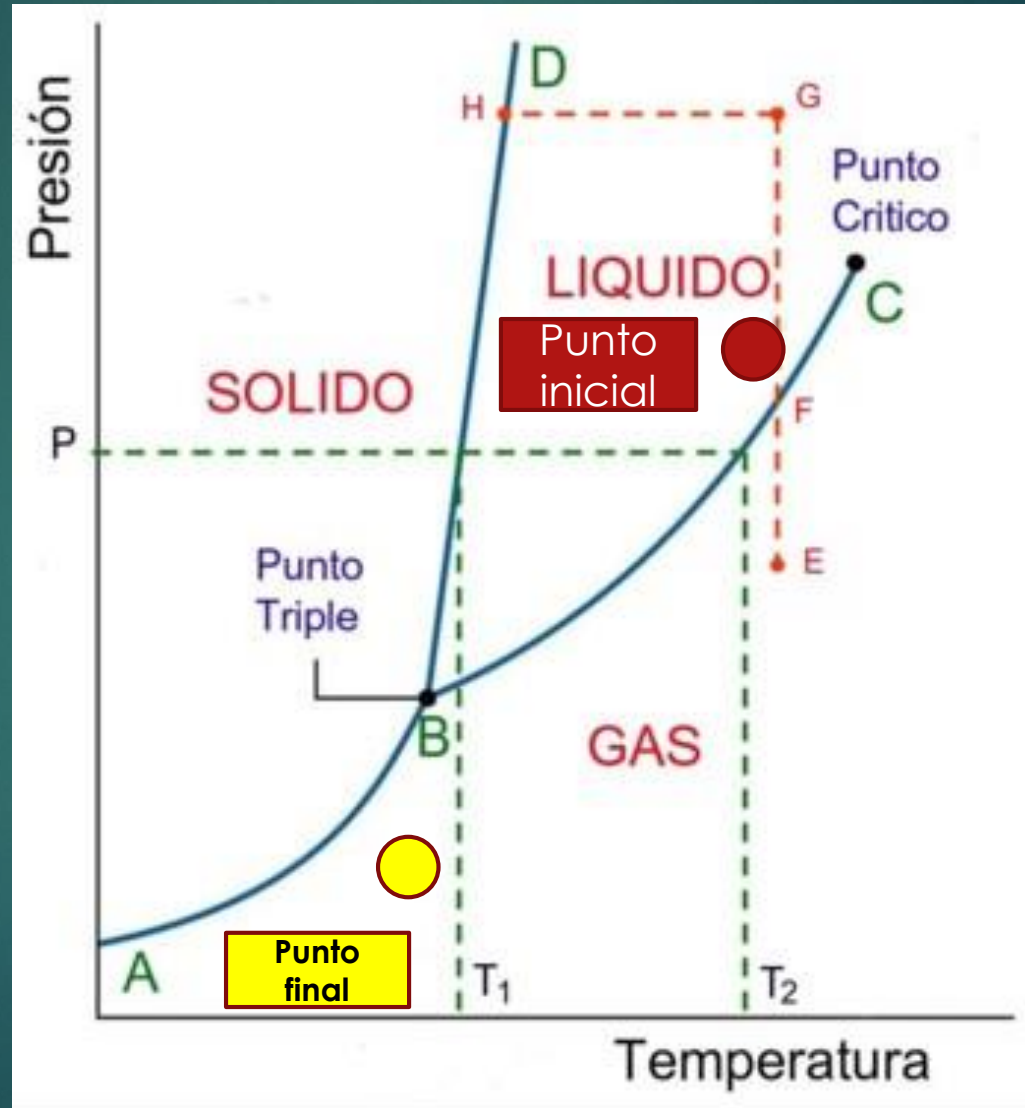
▶ Temperatura de fusión normal	280 K
▶ Temperatura de ebullición normal.	353.85 K
▶ Temperatura crítica	554 K
▶ Presión crítica	40.17 atm
▶ entalpía de fusión $\Delta H_f$ :	2666.7 Jmol <sup>-1</sup>
▶ entalpía de vaporización $\Delta H_v$ :	33001.3 Jmol <sup>-1</sup>

# Uso de diagramas en evaporación por Triple efecto para jugo de naranja

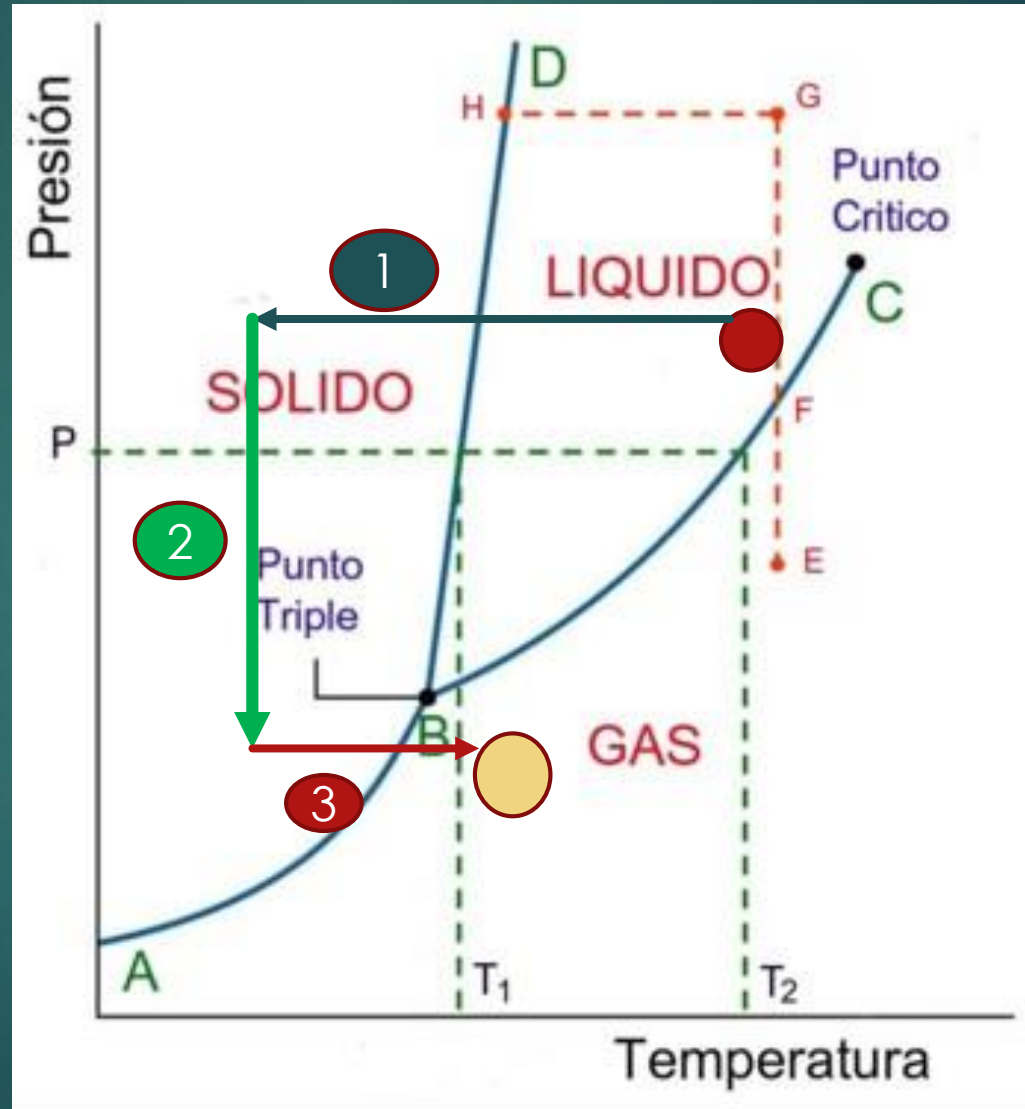




¿Cual seria un proceso para sublimar un Líquido?



Cual seria un proceso para sublimar un Líquido



# Deducción de la ecuación de Clapeyron

- ▶ A partir de la ecuación de definición de la energía de Gibbs  $G = H - TS$ , se obtiene la siguiente relación para el potencial químico :  $\mu = h - TS$  y como en el equilibrio  $\mu^S = \mu^L$  se obtiene

$$h^S - TS^S = h^L - TS^L$$

- ▶ Reordenando esta ecuación se tiene que:

$$h^L - h^S = T(S^L - S^S)$$

- ▶ Sustituyendo en la ecuación de Clapeyron

$$dP/dT = (S^L - S^S) / (V^L - V^S)$$

- ▶  $dP / dT = (h^L - h^S) / T (V^L - V^S)$

- ▶  $dp/dT = \Delta H_{fus} / T (V_{fus})$

- ▶ Del lado derecho se tienen cantidades que se pueden medir experimentalmente y por lo tanto evaluar la derivada

# Deducción de la ecuación de Clapeyron

- ▶ Por ejemplo , la cantidad  $\Delta H_{fus}$  es el calor latente del cambio de fase de S-L . Integrando la ecuación anterior entre límites llegamos a la ecuación requerida

$$P_2 - P_1 = \Delta H_{fus} / \Delta V_{fus} \ln (T_2 - T_1)$$

# Deducción de la ecuación de Clausius - Clapeyron

▶ Para el equilibrio líquido –vapor (L – V) la ecuación de Clapeyron se transforma en :

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{\Delta V_{\text{vap}}}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = T \Delta S_{\text{vap}}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \Delta V_{\text{vap}}}$$

$$\text{Donde: } \Delta S_{\text{vap}} = S^{\text{V}} - S^{\text{L}} ; \Delta H_{\text{vap}} = h^{\text{V}} - h^{\text{L}} \quad \text{y} \quad \Delta V_{\text{vap}} = V^{\text{V}} - V^{\text{L}}$$

Estos son los cambios de propiedades en el proceso de evaporación . El superíndice <sup>0</sup> en la P se debe a que la presión del equilibrio en el sistema líquido – vapor se le conoce como la presión de vapor y se denota por P<sup>0</sup>. Considerando las siguientes aproximaciones :

Presión bajas ,

comportamiento de gas ideal para el vapor

$$V^{\text{V}} \gg V^{\text{L}}$$

# Deducción de la ecuación de Clausius - Clapeyron

▶ Entonces se tiene que

$$\text{▶ } V_{\text{vap}} = V^V = RT / P^0$$

▶ Sustituyendo obtenemos :

$$\text{▶ } dP/dT = P^0 \Delta H_{\text{vap}} / RT^2$$

▶ Y pasando  $P^0$  del lado izquierdo al lado derecho de la ecuación y reorganizando la derivada se obtiene:

$$\text{▶ } d \ln P / dT = \Delta H_{\text{vap}} / RT^2$$

Esta ecuación se conoce como ecuación de Clausius-Clapeyron . Se aplica a la línea de equilibrio líquido . Vapor y sólido vapor a presiones bajas

$$\ln (P_2 / P_1) = - (\Delta H_{\text{vap}} / R) ( 1/T_2 - 1/T_1 )$$

# Deducción de la ecuación de Clausius - Clapeyron

- ▶ esta ecuación se conoce como ecuación de Clausius-Clapeyron . Se aplica a la línea de equilibrio líquido . Vapor y solido vapor a presiones bajas

$$\ln (P_2/P_1) = (-\Delta H_v / R)(1/T_2 - 1/T_1)$$



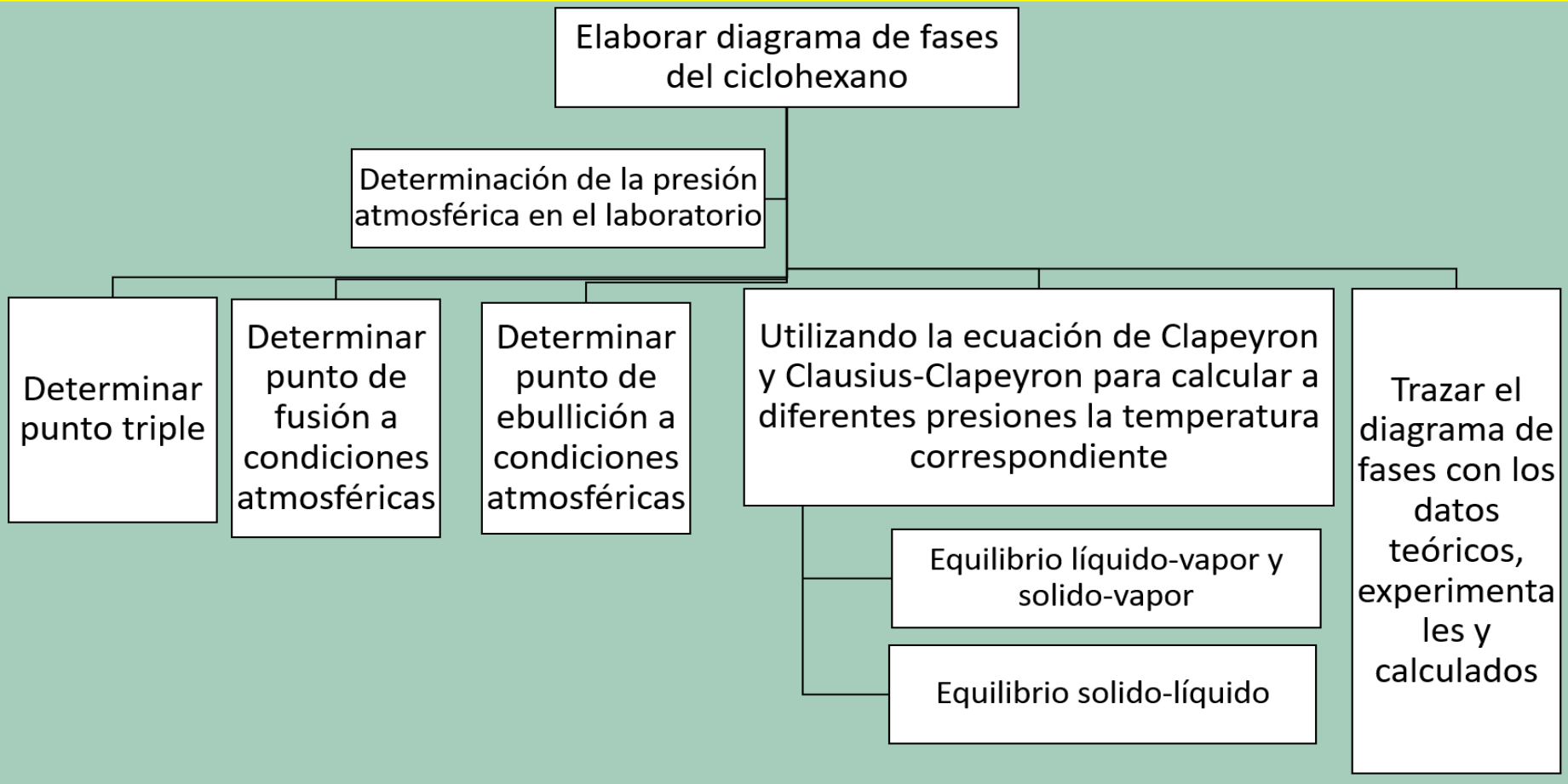
# PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



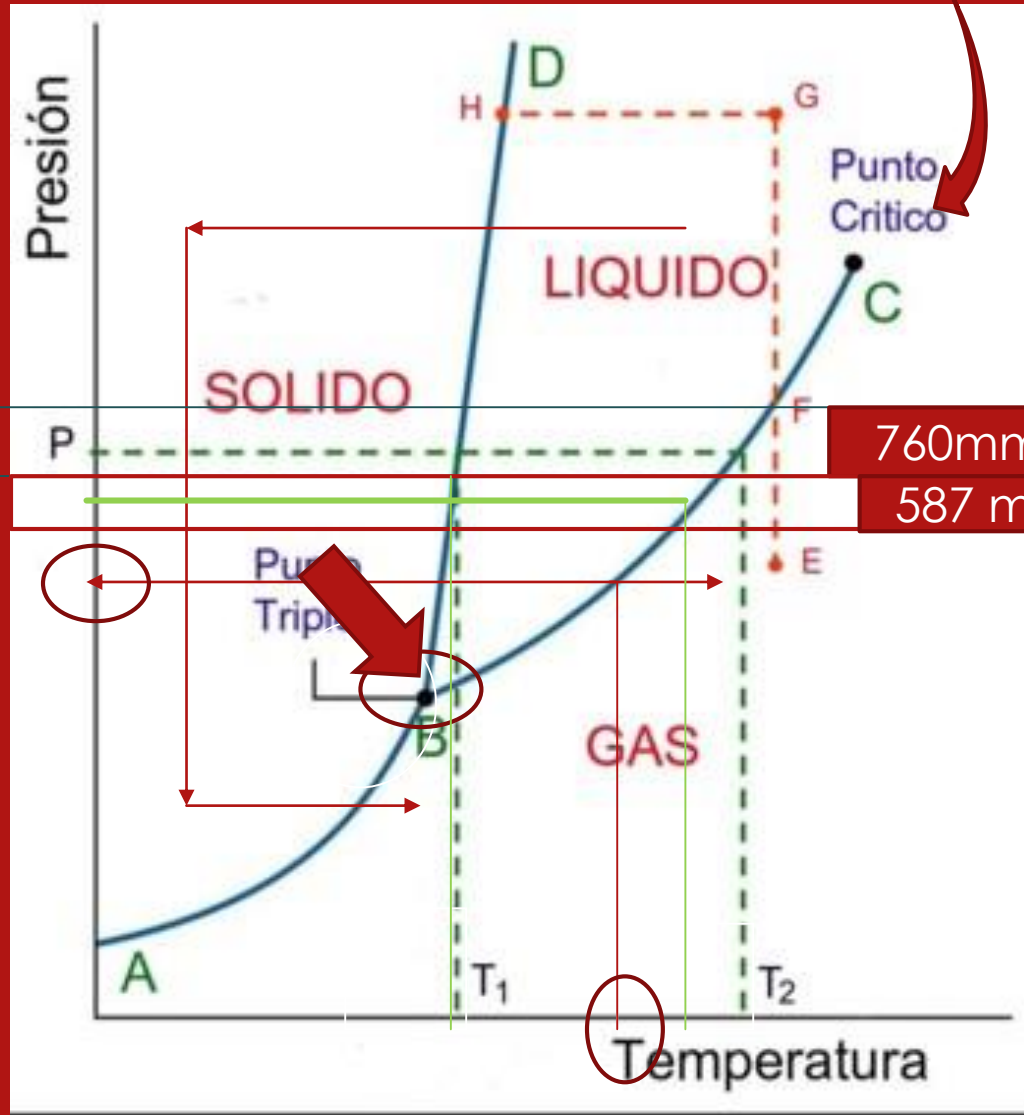
### A3. MATERIALES Y REACTIVOS

Manómetro de mercurio	1	Soporte universal con pinza	1
Bomba de vacío con trampa	1	Recipiente para baño de hielo	1
Sistema de destilación fraccionada o simple	1	Charola de plástico de 30 cm x 20 cm x 15 cm	1
Termómetro de mercurio de -1 a 101 °C	1	Hielo Sal de cocina en grano	
Tubo de ensaye de 12 x 150 mm ó 15 mL con tapón y termómetro	1	Ciclohexano	
Matraz bola 1 L con tapón trihoradado, varilla de vidrio y mangueras de látex	1		

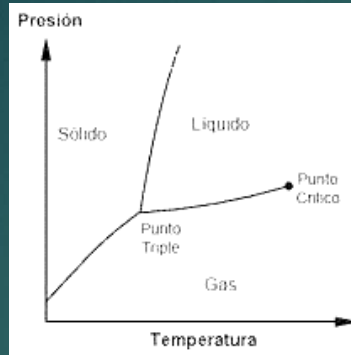
# Resumen de la metodología



$$\ln P_2/P_1 = - H v/ R [ 1/T_2 - 1/T_1 ] + C$$

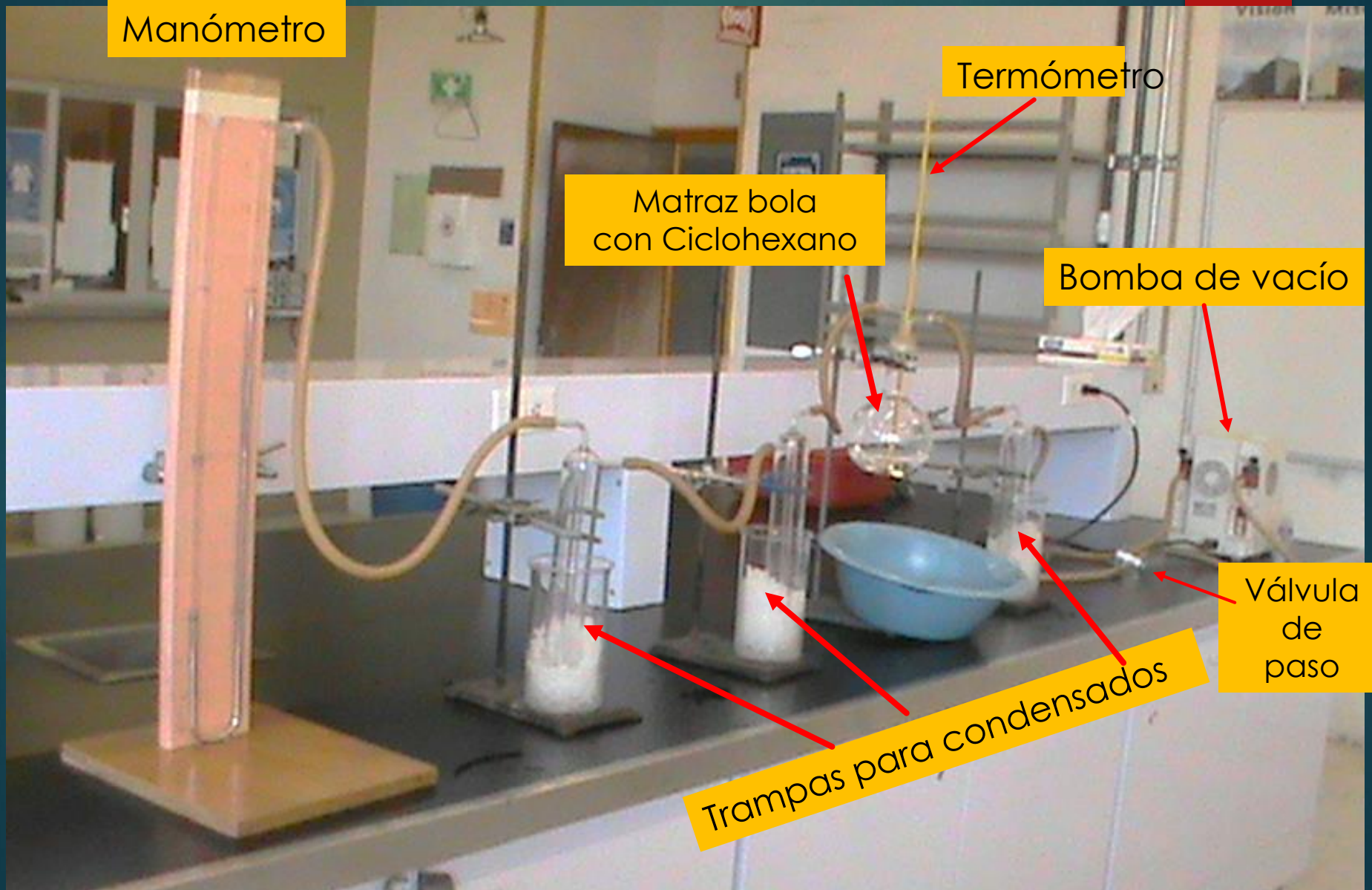


# Punto triple



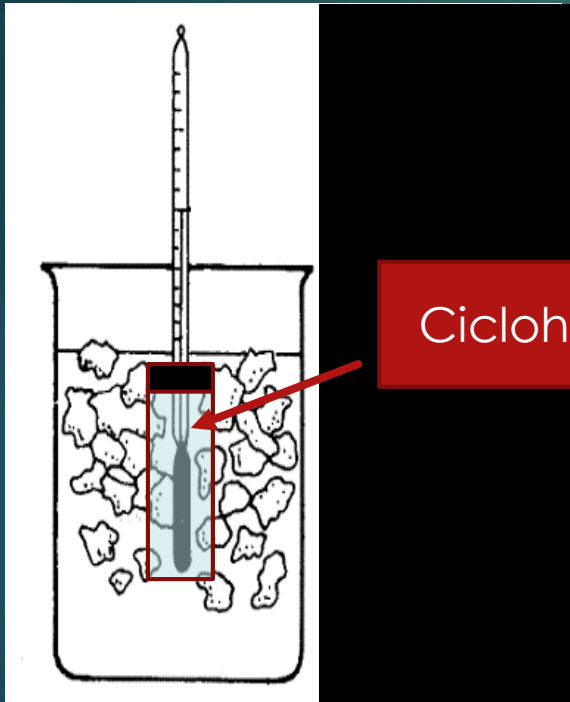
- ▶ **a.** Al matraz de bola se adiciona aproximadamente 200 ml de ciclohexano y se introduce el termómetro en el tapón de tal modo que al ponerlo al matraz se encuentre sumergido en el líquido.
- ▶ **b.** Se conecta el manómetro al matraz de bola y éste a la bomba de vacío de tal manera que no se tengan fugas.
- ▶ **c.** Se determina la presión manométrica y la temperatura antes de conectar la bomba de vacío.
- ▶ **d.** Se introduce el matraz dentro del baño de hielo y se deja enfriar a  $5^{\circ}\text{C}$ .
- ▶ **e.** Se conecta la bomba de vacío y se hace el vacío.
- ▶ **f.** Se determinan las condiciones de presión y temperatura bajo las cuales se presenta el equilibrio sólido-líquido-vapor (el punto

# Descripción de equipo y montaje

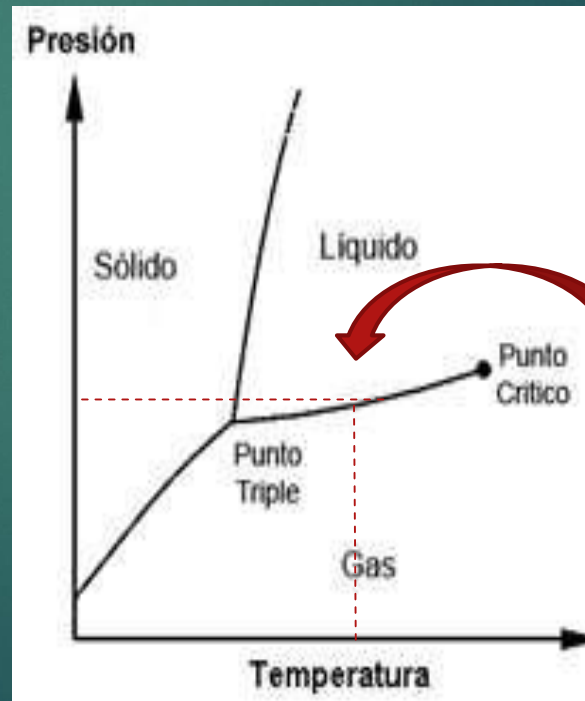


## Equilibrio líquido-sólido a Presión atmosférica

- ▶ En un tubo de ensayo se ponen 3 mL de ciclohexano, se introduce un termómetro y todo esto a su vez a un baño de hielo con agua. Se determina la temperatura de equilibrio líquido-sólido a la presión del lugar.



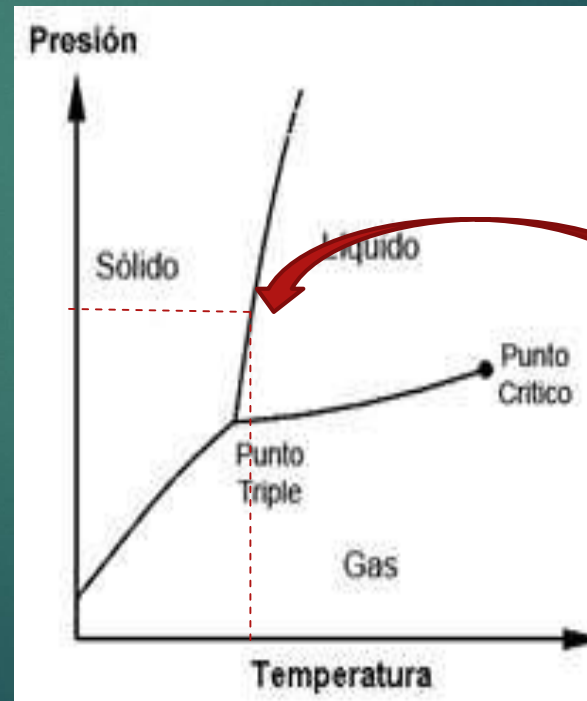
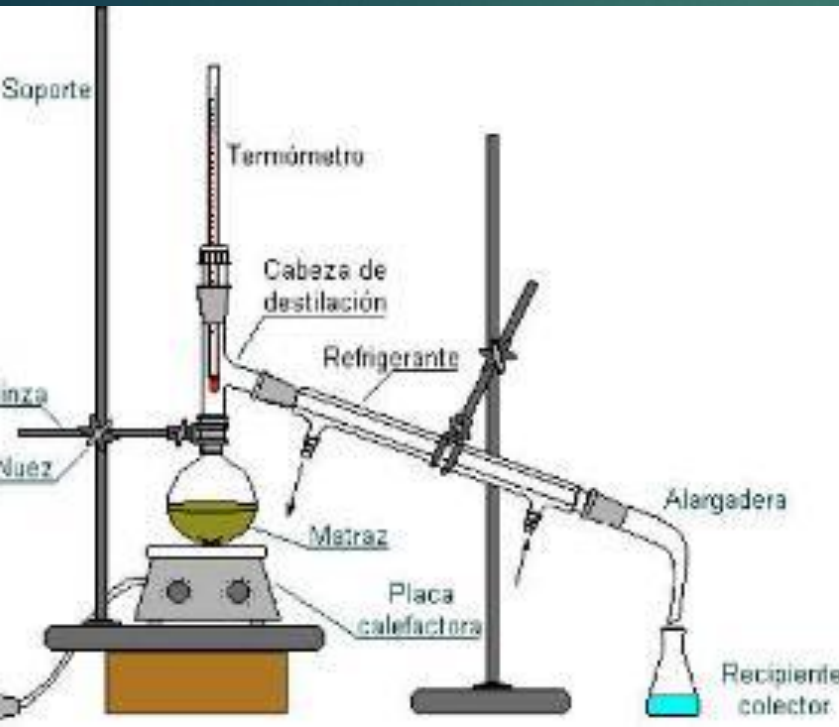
Ciclohexano




Presión  
atmosférica

# Equilibrio liquido-vapor a Presión atmosférica

- ▶ h. Se monta un sistema de destilación y se determina la temperatura de ebullición a la presión atmosférica.



Presión  
atmosférica



# CALCULOS Y RESULTADOS



Despeja  $\Delta H_v$  de la Ecuación de Clausius- Clapeyron y calcula en base a los datos teóricos y experimentales del equilibrio Líquido-Vapor

$$\ln (P_2 / P_1) = - (\Delta H_{\text{vap}} / R) ( 1/T_2 - 1/T_1)$$

d. Calcular la entalpía de vaporización.

▶ valor reportado en la literatura (33 001.3 J mol<sup>-1</sup>)

▶ Ejemplo:

▶  $\Delta H_v = [ \text{Ln} (P_2/P_1) / [1/T_2 - 1/T_1] ] (- R)$

### UTILIZANDO LOS PUNTOS DE EBULLICIÓN TÉORICO Y EXPERIMENTAL

$P_1 = P_{\text{rep}}$                       760    mm Hg                       $T_1 = T_{\text{PT}}$                       353.85    K

$P_2 = P_{\text{exp}}$                       582.8.    mm Hg                       $T_2 = T_{\text{exp}}$                       345.15    K

R                                      8.314    J mol<sup>-1</sup>

$\Delta H_{\text{vap calc}}$                       31,984    J mol<sup>-1</sup>

# De la ecuación de Clausius – Clapeyron despeja T2

$$\ln (P_2/P_1) = (-\Delta H_v / R)(1/T_2 - 1/T_1)$$

Una vez despejada T2 Aplica los datos siguientes para calcular T2 . Y se comparara con el dato experimental según el video del procedimiento equilibrio Líquido - Vapor

$$P_1 = 760 \text{ mm Hg}$$

$$T_1 = 353.85$$

$$P_2 = 585 \text{ mm Hg}$$

$$T_2 = ??$$

$$\Delta H_v = 33001.3 \text{ j/mol}$$

$$T_2 \text{ exp} = 72^\circ\text{C}$$

## A5. DATOS, CÁLCULOS Y RESULTADOS

- ▶ 1. Completar la tabla 1 con los datos experimentales, reportados y calculados.
- ▶ **2. Algoritmo del cálculo**
- ▶ Calcular la temperatura (T2) en un punto de equilibrio L-V cercano a la temperatura de ebullición normal.
- ▶ **tomar como referencia los datos reportados a P1= 760 mm Hg ( T1= 353.85 K).**
- ▶ **Ejemplo: Considerando una P2 = 582.8 mm Hg, se despeja T2 de la ecuación de Clausius-Clapeyron:**

$$\ln (P_2/P_1) = (-\Delta H_v / R)(1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\Delta H = 33001.3 \text{ j/mol}$$

Un ejemplo de despeje es el siguiente:

$$1/T_2 = \ln(P_2/P_1) / \Delta H/R ] + 1/T_1 \Rightarrow T_2 = 345.66 \text{ K} \rightarrow 72.51 \text{ } ^\circ\text{C}$$

c. Calcular una temperatura (T2) en un punto de equilibrio S-V. a partir de la ecuación de Clausius- Clapeyron

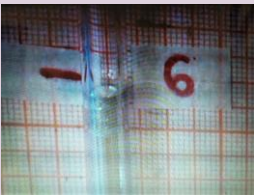
- ▶ Este punto puede calcularse utilizando como referencia el punto triple experimental (\_\_\_\_ mm Hg, \_\_\_\_ K) y el  $\Delta H$  sublimación teórico ( $\Delta H_{\text{vap}}$  teórico +  $\Delta H_{\text{fus}}$  teórico)
- ▶ Ejemplo: Considerando una presión menor a la del punto triple, como 30 mm Hg de presión absoluta, y utilizando la ecuación de C-C para despejar T2

$$\ln (P2/P1) = (-\Delta H_v / R)(1/T2 - 1/T1)$$

# Datos experimentales punto triple

- ▶  $P_{\text{atm}} 777.7 \text{ mb} = 77,770 \text{ Pa} \rightarrow P_{\text{atm}} \text{ _____ mm Hg}$
- ▶  $P_{\text{vacío}} = \text{ ___ } - \text{ ___ } = \text{ _____ cm Hg} = - \text{ _____ mm Hg}$
- ▶  $P_{\text{abs}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{vacío}} = \text{ _____ mmHg}$

Presión manométrica punto triple = 5.8  
- 60.5 = mmHg



Temperatura punto triple

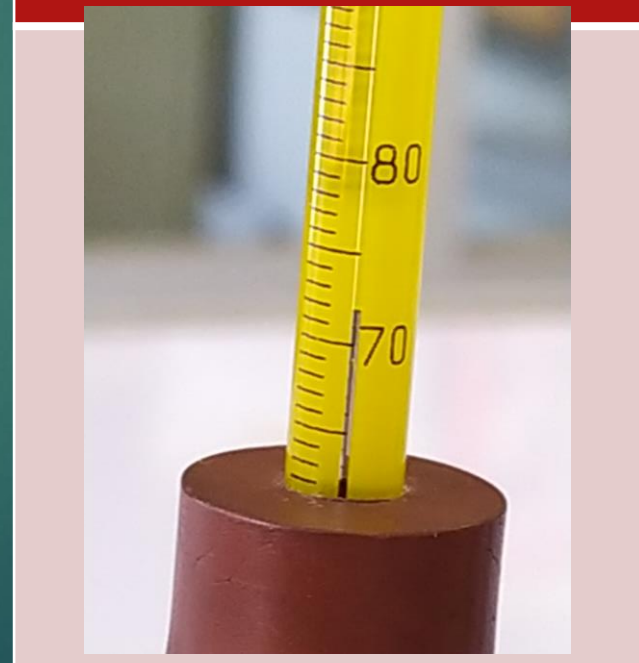
6.5 °C = 279.65 K



# Datos experimentales Equilibrio Líquido vapor a Presión de laboratorio

► P atm 777.7 mb = 77,770 Pa → Patm \_\_\_\_\_mm Hg

Temperatura equilibrio Líquido  
Vapor : \_\_\_\_\_°C



# Datos experimentales Equilibrio Sólido Líquido a Presión de laboratorio

► P atm 777.7 mb = 77,770 Pa → Patm \_\_\_\_\_mm Hg

Temperatura equilibrio Solido Líquido : \_\_\_\_\_°C





**Tabla 1.** Datos experimentales, reportados y calculados, para las diferentes transiciones de fase.

	Equilibrio	Proceso	P(mmHg)	T/ (°C)	T/ (K)
<b>Datos experimentales</b>	S-L	Punto de fusión	585	6.5	
	L-V	Punto de ebullición	585	72	
	S-L-V	Punto triple	36.32	6.5	
<b>Datos teóricos</b>	S-L ( $\Delta H_f = 2680. \text{ J mol}^{-1}$ )	Punto de fusión normal	760		279.62
	L-V ( $\Delta H_v = 27,759 \text{ J mol}^{-1}$ )	Punto de ebullición normal	760		353.85
	Condiciones críticas				
<b>Datos calculados</b>	L-V ( $\Delta H_v = 33\,334 \text{ J mol}^{-1}$ )	Evaporación			
	S-V ( $\Delta H_{\text{sub}} = 36,014 \text{ J mol}^{-1}$ )	Sublimación			
	S-L ( $\Delta H_{\text{fus}} = 2680 \text{ J mol}^{-1}$ )				

**Tabla 1.** Datos experimentales, reportados y calculados, para las diferentes transiciones de fase.

	Equilibrio	Proceso	P(mmHg)	T/ (°C)	T/ (K)
<b>Datos experimentales</b>	S-L	Punto de fusión	582.8	6.5	279.65
	L-V	Punto de ebullición	582.8	72	343.15
	S-L-V	Punto triple	36.8	6.5	279.65
<b>Datos teóricos</b>	S-L ( $\Delta H_f = 2662.6 \text{ J mol}^{-1}$ )	Punto de fusión normal	760	6.47	279.62
	L-V ( $\Delta H_v = 33,001 \text{ J mol}^{-1}$ )	Punto de ebullición normal	760	80.7	353.85
	Condiciones críticas		40.22 atm	280.49	553.64
<b>Datos calculados</b>	L-V ( $\Delta H_v = \text{ J mol}^{-1}$ )	Evaporación	31,984		
	S-V ( $\Delta H_{\text{sub}} = 35663.9 \text{ J mol}^{-1}$ )	Sublimación	35663.9		

e) **Tabla 2.** Ordenar los datos de la tabla 1 en orden decreciente de presión.

$$1/T_2 = \text{Ln}(P_2/P_1) / - \Delta H/R ] + 1/T1 \rightarrow T_2$$

$P_1 = 760 \text{ mm Hg}$   
 $T_1 = 353.85$   
 $P_2 = 585 \text{ mm Hg}$   $T_2 = ??$   
 $\Delta H_v = 33001.3 \text{ j/mol}$

Eq. L- V

**rojo: experimental**  
**Azul: teóricos**  
**Verdes: calculados**

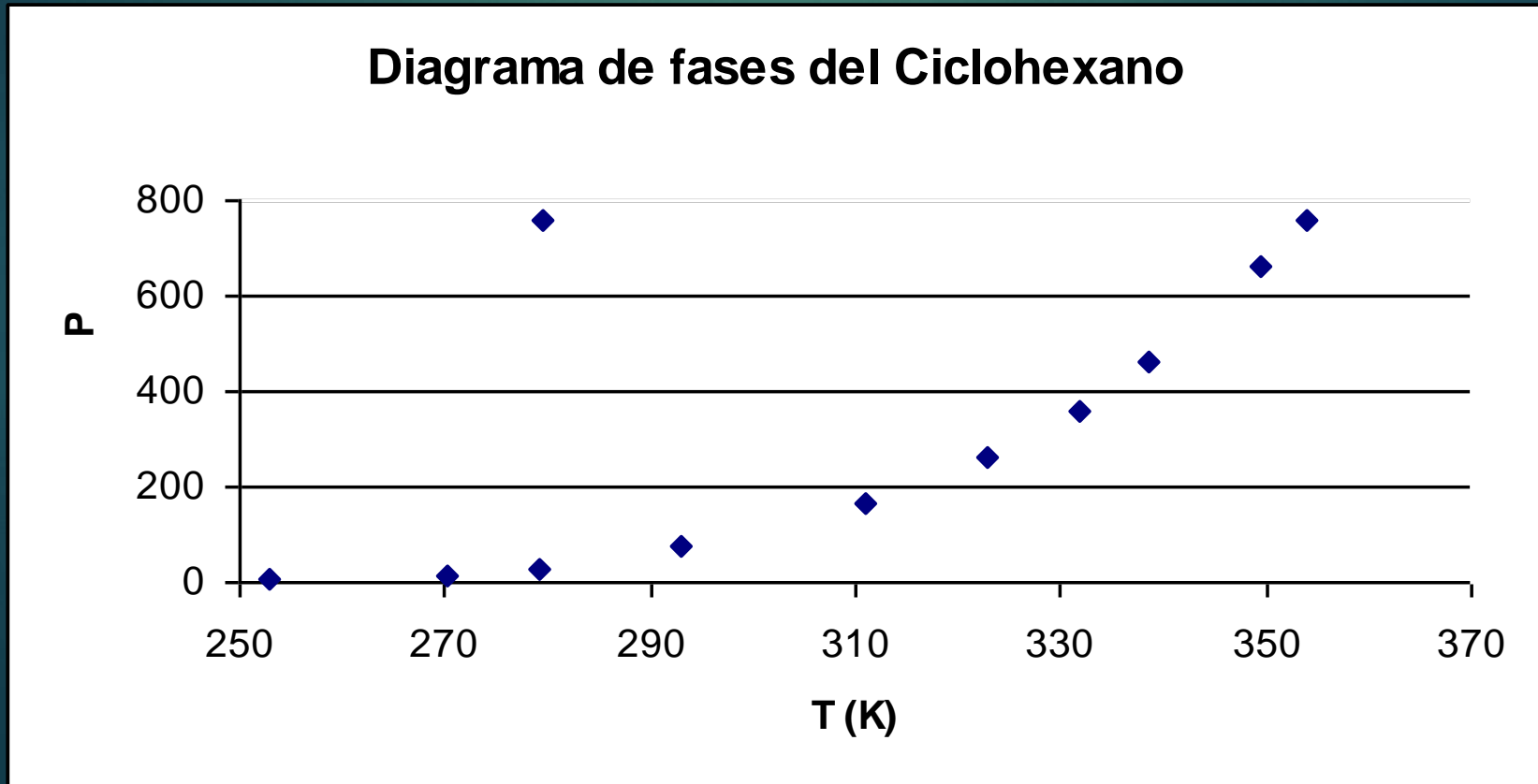
Eq. S- V

$P_1 = 36.8 \text{ mm Hg}$   
 $T_1 = 279.65 \text{ K}$   
 $P_2 = \quad \text{mm Hg}$   
 $T_2 = ??$   
 $\Delta H_s = 35663.9 \text{ j/mol}$

L-V(*1)		S-L		S-V	
P	T	P	T	P	T
825	355.78	760	280.00	36.8	279.65
760	353.89	582.8	345.15	33	277.67
625	347.82	36.8	279.65	28	274.75
582.8	345.15			23	271.33
505	341.44			18	267.19
425	336.45			13	261.88
325	328.93				
225	319.24				
125	304.83				
36.8	279.65				

# A6. ELABORACIÓN DE GRÁFICOS

- ▶ 1. Trazar el diagrama de fases presión (mmHg) en función de temperatura (K) para el ciclohexano con los datos registrados en la tabla 2.



# A7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

- ▶ **1.** Calcular el número de grados de libertad en los puntos del diagrama de fases del ciclohexano indicados en la tabla 2 y explicar su significado.
- ▶ **Tabla 2.** Grados de libertad calculados para distintas regiones del diagrama de fases del ciclohexano.

	Fases (F)	Grado de libertad (L)	Significado
Área	1		
Sobre las líneas	2		
Punto triple.	3		