



FISICA QUIMICA

2018 - 1

ECUACIÓN DE CLAPEYRON.

ECUACIÓN DE CLAPEYRON-CLAUSIUS. RELACIONES DEL PUNTO DE EBULLICIÓN. TENSION SUPERFICIAL. VISCOSIDAD

ECUACION DE CLAPEYRON

Esta ecuación es fundamental para una relación de **equilibrio entre dos fases de una sustancia pura** y expresa la **dependencia cuantitativa de la temperatura de equilibrio con la presión o la variación de la presión de equilibrio con la temperatura.**

Considérese una sustancia pura de la cual existen en equilibrio dos de sus fases (α y β), para la cual la condición de equilibrio a temperatura y presión constantes es:

$$\overline{G}_{\alpha} = \overline{G}_{\beta}$$

De modo que:

$$d\bar{G}_\alpha = d\bar{G}_\beta$$

Si se expresa $d\bar{G}$ en términos de dP y dT para relacionar estos dos estados de equilibrio y se obtiene:

$$d\bar{G}_\alpha = \bar{V}_\alpha dP - \bar{S}_\alpha dT = d\bar{G}_\beta = \bar{V}_\beta dP - \bar{S}_\beta dT$$

$$(\bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha) dT = (\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha) dP$$

Si la transformación se expresa: $\alpha \rightarrow \beta$, entonces:

$$\Delta S = \bar{S}_\beta - \bar{S}_\alpha \quad \text{y} \quad \Delta V = \bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha$$

Obteniendo la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad \circ \quad \frac{dT}{dP} = \frac{\Delta V}{\Delta S}$$

Como en el equilibrio:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

La **ecuación de Clapeyron** se transforma en:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

que es **otra forma de la ecuación de Clapeyron**.

Partiendo de la ecuación anterior y reordenando se obtiene:

$$\frac{dT}{T} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta H} \right) dP$$

e integrando

$$\frac{dT}{T} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta H} \right) dP$$

Esta expresión sencilla proporciona **la relación del cambio de presión al cambio de temperatura** en términos de magnitudes fácilmente medibles tales como el volumen y el cambio de entalpía en el proceso.

Se aplica a la fusión, la vaporización y la sublimación, así como a los equilibrios entre dos formas alotrópicas como el grafito y el diamante.

Empleando esta ecuación, podemos representar de forma esquemática la presión de equilibrio en relación con la temperatura para cualquier transformación de fase.

Ejemplo

La densidad del hielo es $0.917 \times 10^3 \frac{Kg}{m^3}$ y la del agua es $0.9998 \times 10^3 \frac{Kg}{m^3}$ a $0^\circ C$

Suponga que $\Delta H_{fusion}^0 = 6.0095 \frac{KJ}{mol}$ es independiente de la presión.

- Expresar la dependencia del punto de fusión con la presión.
- Calcular la presión a la que fundirá el hielo a $-1.0^\circ C$.

Solución

a) A partir de la ecuación $\ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) = \left(\frac{\Delta V}{\Delta H}\right)(P_2 - P_1)$ se reemplazan los datos y se obtiene:

$$\ln\left(\frac{T_2}{273.15 K}\right) = \left(\frac{\frac{1.0 m^3}{0.9998 \times 10^3 Kg} - \frac{1.0 m^3}{0.917 \times 10^3 Kg}}{6009.5 \frac{J}{mol} \times \frac{1.0 m^3 \cdot Pa}{1.0 J} \times \frac{1.0 atm}{1.01325 \times 10^5 Pa}} \right) \left(18.015 \frac{g}{mol} \times \frac{1.0 Kg}{1000 g} \right) (P_2 - 1.0 atm)$$

Es decir,

$$\ln T_2 = -2.74322 \times 10^{-5} P_2 + 5.61005$$

en donde la presión

está en atmósferas y la temperatura en grados Kelvin.

b) Para $-1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, es decir 272.15 K . Reemplazando en la ecuación

$$\ln(272.15\text{ K}) = -2.74322 \times 10^{-5} P_2 + 5.61005$$

y despejando la presión se obtiene

$$P_2 = 134.75\text{ atm}$$

Esta es la presión a la cual es necesario aplicar para fundir el hielo que se encuentra a $-1.0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

APLICACIÓN EN EL EQUILIBRIO SÓLIDO – LÍQUIDO

Aplicando la ecuación de **Clapeyron** a la transformación Sólido - Líquido, se tiene:

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{liquido}} - \bar{S}_{\text{sólido}} = \Delta S_{\text{fusion}}$$

y
$$\Delta V = \bar{V}_{\text{liquido}} - \bar{V}_{\text{sólido}} = \Delta V_{\text{fusion}}$$

A la temperatura de equilibrio, la

transformación es reversible, entonces:

$$\Delta S_{\text{fusion}} = \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{T}$$

Expresión de la cual se puede concluir que:

- $\Delta H_{\text{fusión}}$ (+) : Porque esta transformación de sólido a líquido siempre va acompañada de una absorción de calor.
- $\Delta S_{\text{fusión}}$ (+) : Para todas las sustancias porque $\Delta H_{\text{fusión}}$ es (+).
- $\Delta V_{\text{fusión}}$ (+) : Para sustancias cuya densidad sea mayor en estado sólido, que en estado líquido, (esto es para la mayoría de las sustancias).
- $\Delta V_{\text{fusión}}$ (-) : Para sustancias cuya densidad sea menor en estado sólido, que en estado líquido,

(para algunas sustancias, como el agua).

Las magnitudes ordinarias de estas cantidades son:

$$\Delta S_{fusion} = 8 \text{ a } 25 \frac{J}{mol.K}$$

$$\Delta V_{fusion} = \pm \left(1.0 \text{ a } 10 \frac{cm^3}{mol} \right)$$

A continuación se presenta un diagrama que muestra lo que sería el espacio geométrico de todos los puntos (T, P) en los cuales el sólido y el líquido pueden coexistir en equilibrio.

De acuerdo con la figura 3, ¿A qué estado corresponden los puntos que se ubican al lado izquierdo de la línea azul?, ¿A qué estado corresponden los puntos que se ubican al lado derecho? ¿En qué estado se encuentran los puntos ubicados sobre la línea?

APLICACIÓN EN EL EQUILIBRIO LÍQUIDO – GAS

Al igual que en el caso anterior se aplica la ecuación de Clapeyron, ahora a la transformación Líquido - Gas, y se obtiene:

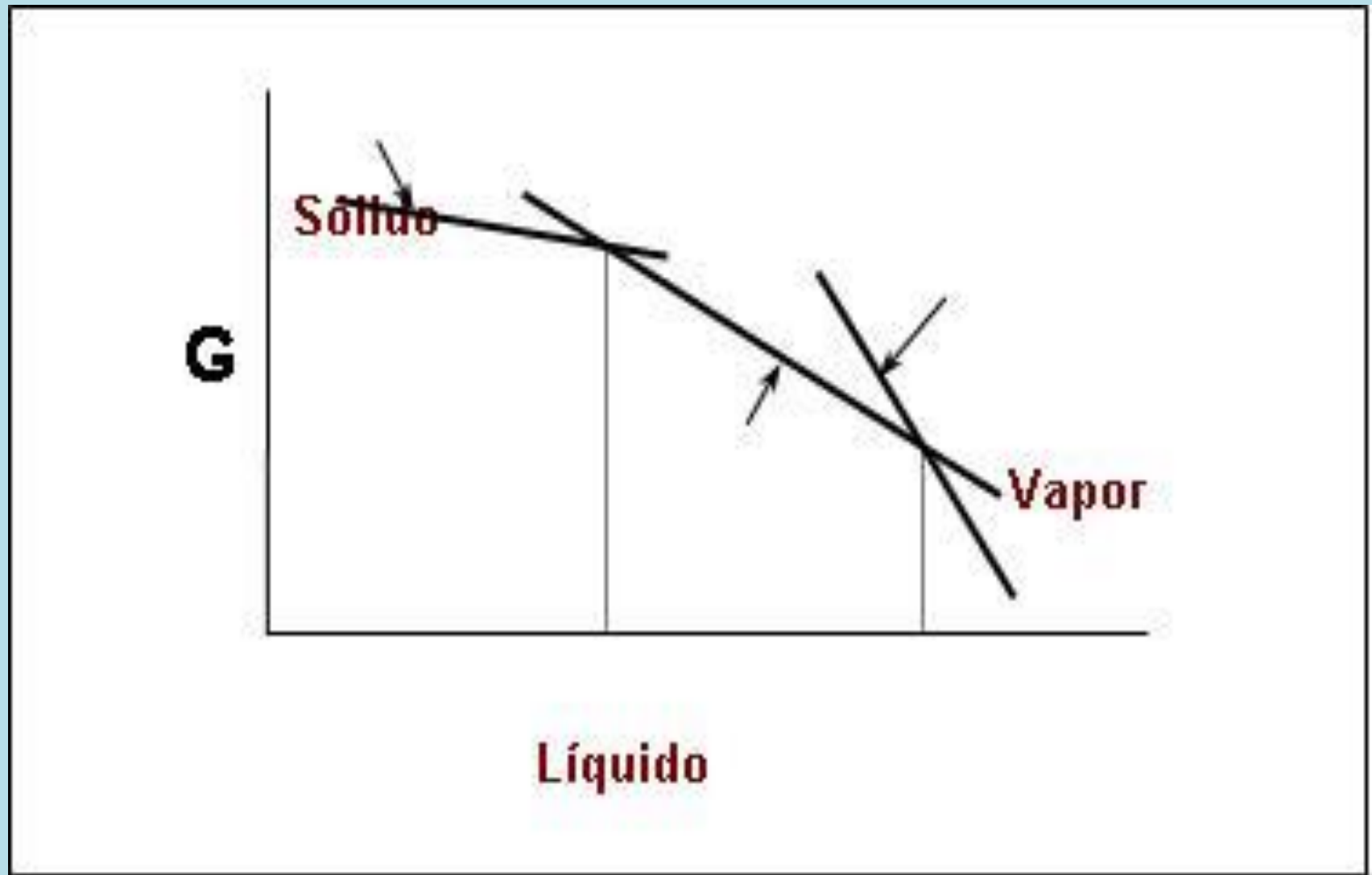


Figura 3. Dependencia de la energía molar de Gibbs con la temperatura, a presión constante.

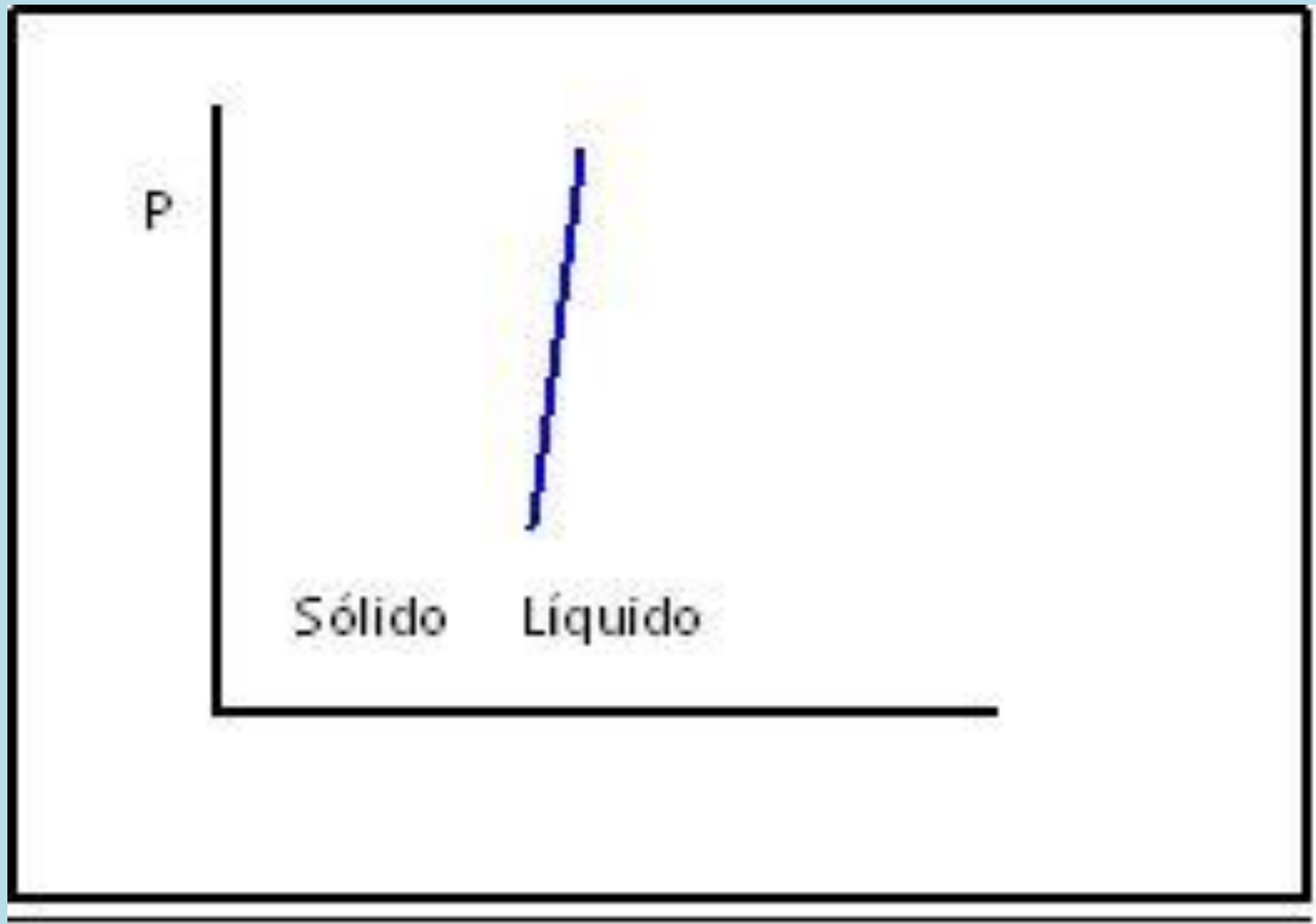


Figura 4: Equilibrio entre la fase sólida y la líquida para una sustancia de un componente.

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{gas}} - \bar{S}_{\text{liquido}} = \Delta S_{\text{vaporización}}$$

y

$$\Delta V = \bar{V}_{\text{gas}} - \bar{V}_{\text{liquido}} = \Delta V_{\text{vaporización}}$$

$$\Delta S_{\text{vaporización}} = \frac{\Delta H_{\text{vaporización}}}{T}$$

Expresión de la cual se puede concluir que:

- $\Delta S_{\text{vaporización}}$ (+) : Para todas las sustancias porque es $\Delta H_{\text{vaporización}}$ (+)
- $\Delta V_{\text{vaporización}}$ (+) : Para todas las sustancias. Tiene una fuerte dependencia de T y P porque $\bar{V}_{\text{gas}}$ depende fuertemente de T y P .
- $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ (+) : Para todas las sustancias.

Para valores ordinarios de P y T , las magnitudes son:

$$\Delta S_{\text{vaporización}} \approx 90 \frac{\text{J}}{\text{mol.K}}$$

$$\Delta V_{\text{vaporización}} \approx 20000 \text{cm}^3 = 0.02 \text{m}^3$$

La línea de equilibrio líquido – gas siempre tiene una pendiente positiva y más pequeña comparada con la de la curva sólido – líquido, ver figura 5.

De acuerdo con la figura 5, ¿a qué estado corresponden los puntos que se ubican en medio de las dos líneas de equilibrio graficadas?

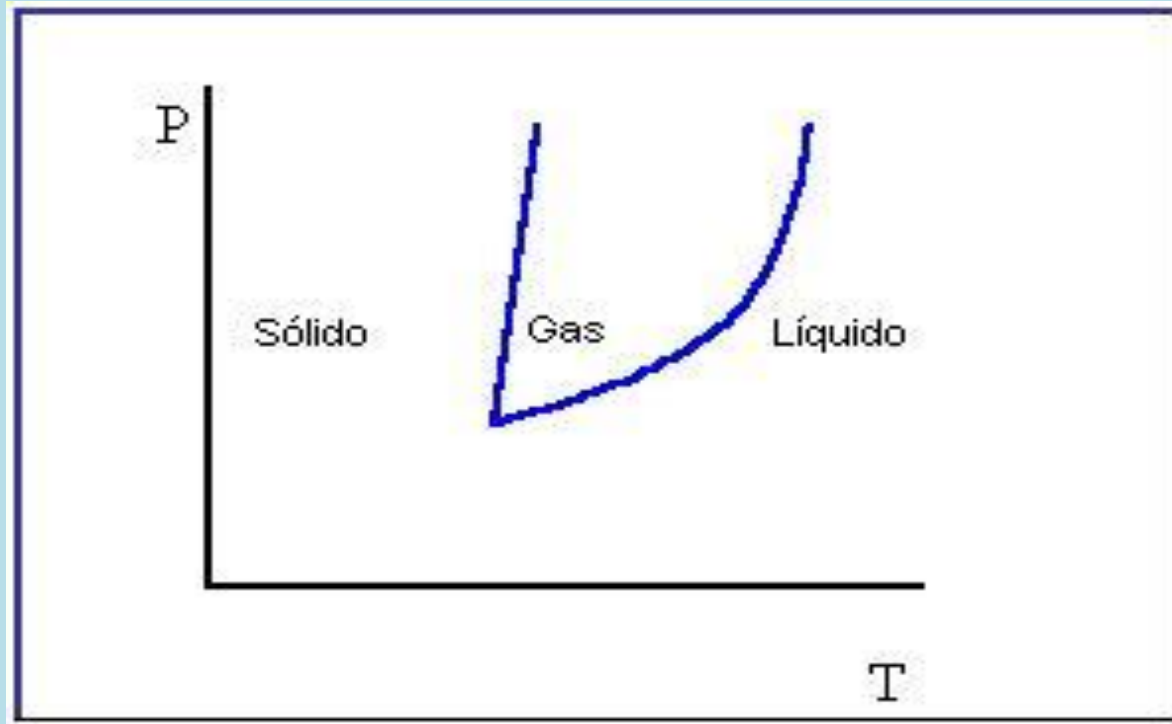


Figura 5. Equilibrio entre la fase sólida y la líquida y la fase líquida con la gaseosa para una sustancia de un componente.

APLICACIÓN EN EL EQUILIBRIO SÓLIDO – GAS

Nuevamente aplica la **ecuación de Clapeyron**, para la transformación **Sólido - Gas**, y se obtiene:

$$\Delta S = \bar{S}_{\text{gas}} - \bar{S}_{\text{sólido}} = \Delta S_{\text{sublimación}} \quad \text{y} \quad \Delta V = \bar{V}_{\text{gas}} - \bar{V}_{\text{sólido}} = \Delta V_{\text{sublimación}}$$

$$\Delta S_{\text{sublimación}} = \frac{\Delta H_{\text{sublimación}}}{T}$$

Expresión de la cual se puede concluir que:

- $\Delta S_{\text{sublimación}}$ (+) : Para todas las sustancias.
- $\Delta V_{\text{sublimación}}$ (+) : Para todas las sustancias.
- $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ (+) : Para todas las sustancias.

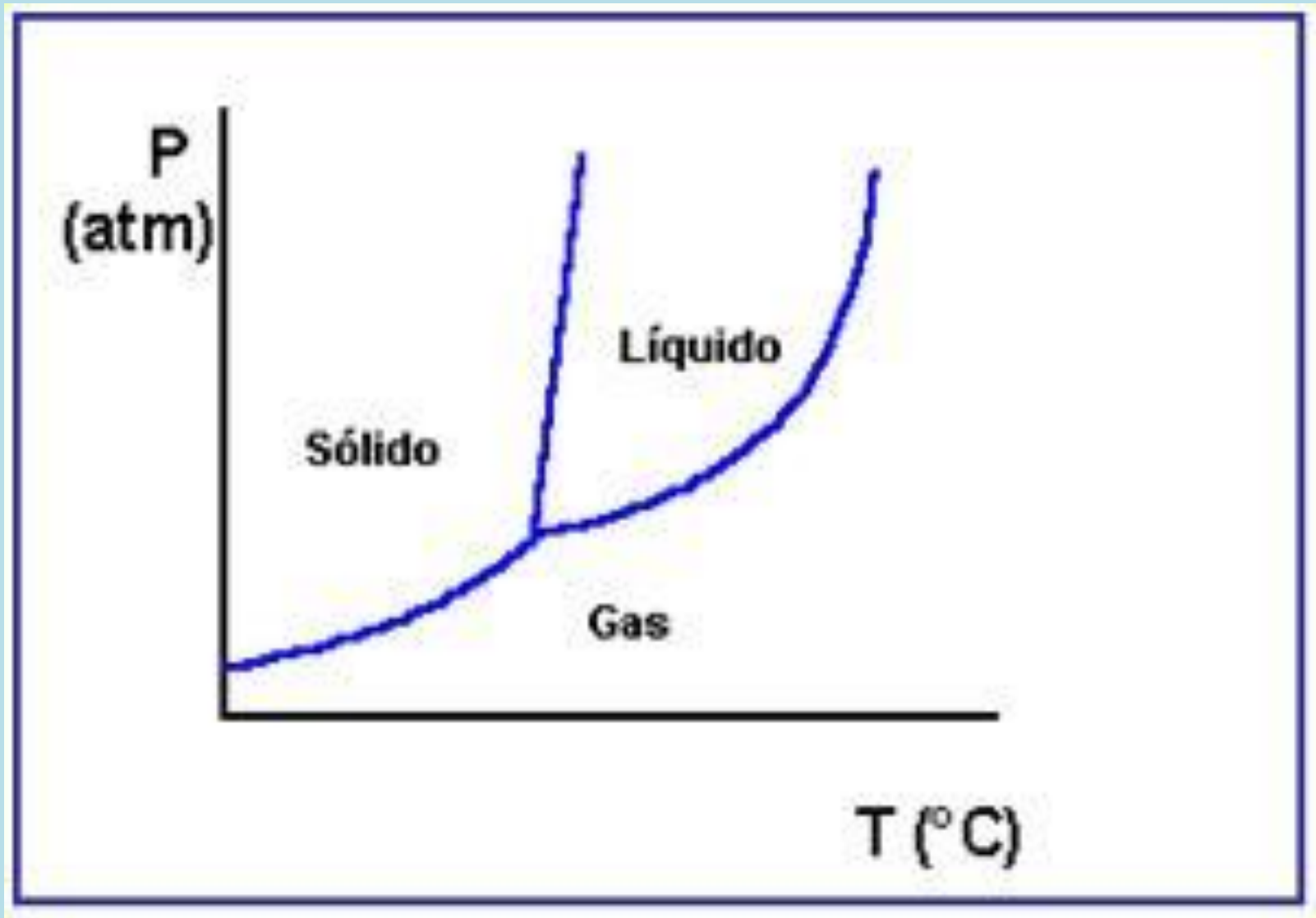


Figura 6. Equilibrios posibles de las fases sólida, líquida y gaseosa del sistema

La curva de equilibrio Sólido – Gas tiene una pendiente mayor que la pendiente de la curva Líquido – Gas en el punto común para las tres curvas de equilibrio (llamado punto triple), así:

De acuerdo con la figura 6, responda: ¿a qué corresponde el punto ubicado donde se cruzan las tres curvas?

Ejemplo

El dióxido de Carbono (CO_2), es sin duda uno de los gases de mayor utilidad en el ámbito industrial y en especial en el área de alimentos y bebidas, por eso se presenta a manera de ejemplo el diagrama de fases para este gas de forma esquemática en la siguiente figura:

Observe que la **línea sólido-líquido** se inclina ligeramente hacia la derecha, ya que $\bar{V}_{\text{líquido}} > \bar{V}_{\text{sólido}}$

Obsérvese también que el CO_2 líquido no es estable a presiones menores de 5 atm.

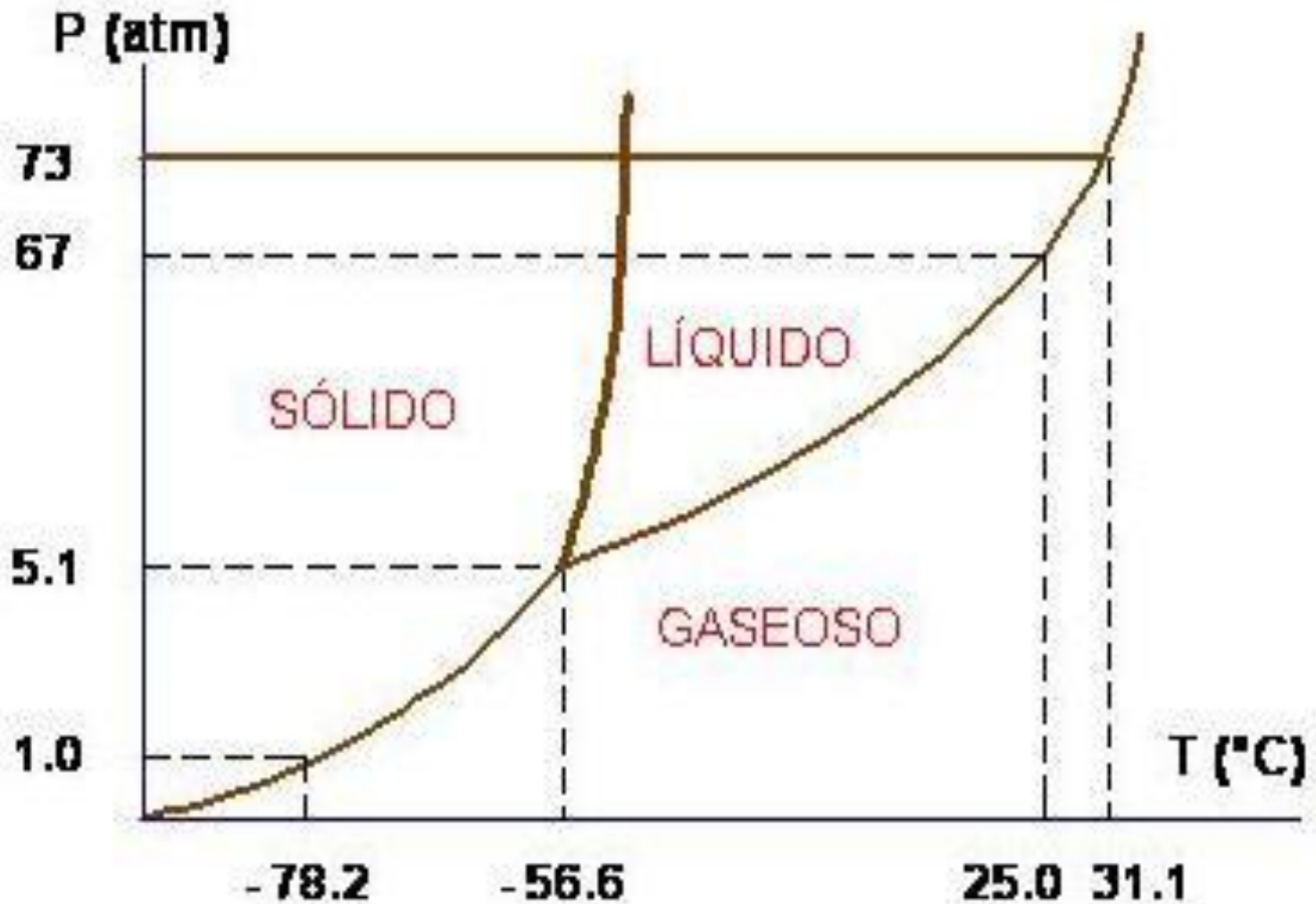


Figura 7: Diagrama de fases del CO₂

Por esta razón, el “hielo seco” (CO_2 en estado sólido), es sólido a la presión de una atmósfera. Cuando se envasa CO_2 en un cilindro presurizado, a 25°C , el diagrama muestra que si la presión alcanza 67 atm, parte del CO_2 alcanza a pasar del estado gaseoso al estado líquido. Las botellas comerciales con CO_2 suelen contener líquido y gas en equilibrio; la presión en el cilindro es de 67 atm a 25°C .

ECUACION DE CLAUSIUS – CLAPEYRON

Esta ecuación relaciona la dependencia de la temperatura y la presión de vapor de un líquido con el calor de vaporización.

Clausius introdujo esta modificación de la ecuación de **Clapeyron** luego de aproximadamente 30 años con el fin de mejorar la versatilidad de la expresión.

Así pues, la ecuación de Clapeyron puede expresarse en una forma aproximada conveniente cuando se trata de los equilibrios de vaporización y sublimación. En estos casos, el volumen molar del gas

$\bar{V}_{\text{gas}}$ es mucho mayor que el de la fase condensada $\bar{V}_{\text{condensado}}$, siendo

pues prácticamente igual a $\bar{V}_{gas}$

Con esta aproximación se establece que:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{vaporización o sublimación}}}{T\bar{V}_{gas}}$$

A esta ecuación es a la que se le llama de **Clausius – Clapeyron**, pero si además se supone comportamiento de gas ideal, entonces:

$$\bar{V}_{gas} = \frac{RT}{P}$$

Al sustituir V , conduce a:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\Delta\bar{H}}{RT^2}$$

la cual puede ser modificada a la forma de una ecuación diferencial que es la de empleo más difundido de la ecuación de **Clausius – Clapeyron**:

$$\frac{d(\ln P)}{d(T)} = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización o sublimación}}}{RT^2}$$

o

$$\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización o sublimación}}}{R}$$

La cual da por integración:

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

Ejemplo

El fósforo blanco tiene un punto de fusión de 44.2 °C y la presión de vapor del fósforo blanco líquido es la siguiente:

	1.0	10.0	100.0
T °C	76.6	128.0	197.3

Calcular:

a) $\Delta H_{\text{vaporización}}^0$

b) La temperatura de ebullición del fósforo líquido.

c) La presión de vapor a la temperatura de fusión.

d) Suponiendo que el fósforo blanco gaseoso, líquido y sólido se encuentre en equilibrio a la temperatura de fusión, calcular la presión de vapor a 25 °C.

Solución

a) Al analizar la ecuación

$$\frac{d(\ln P)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta \overline{H}_{\text{vaporización o sublimación}}}{R}$$

se observa

que la división del lado derecho corresponde a un valor constante, en intervalos pequeños de temperatura. La forma general de esta ecuación se parece al de una recta con pendiente b , igual a $-\frac{\Delta \overline{H}_{\text{vaporización}}}{R}$

en donde la variable independiente es $\frac{1}{T}$ y la variable dependiente es el $\ln P$. Es decir, es la ecuación de la recta

$\ln P = a + b\left(\frac{1}{T}\right)$. Por lo tanto se construye la tabla:

	0.0	2.30259	4.60517
--	------------	----------------	----------------

Se va a utilizar la ecuación de una recta de la forma

$$y = a + bx$$

Ahora,

$$b = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$a = \frac{1}{n} (\sum y - b \sum x)$$

Se construye la siguiente tabla:

1/T	lnP		
x	y	x ²	xy
2.85919E-03	0.0	8.17497E-06	0.00000E+00
2.49283E-03	2.30259	6.21420E-06	5.73997E-03
2.12562E-03	4.60517	4.51826E-06	9.78884E-03
7.47764E-03	6.90776	1.89074E-05	1.55288E-02
Total			

Al reemplazar se obtiene

$$b = \frac{3(1.55288 \times 10^{-2}) - (7.4764 \times 10^{-3})(6.90776)}{3(1.89074 \times 10^{-5}) - (7.47764 \times 10^{-3})^2} = -6267.844$$

y

$$a = \frac{1}{3} \left(6.90776 - (-6267.844)(7.47764 \times 10^{-3}) \right) = 17.9255$$

Como la pendiente es igual a

$$-\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{R} = -6267.844 = b$$

Entonces

$$\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}} = 6267.844 R = 6267.844 \left(1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{1.0 \text{ Kcal}}{1000 \text{ cal}} \right) = 12.454 \frac{\text{Kcal}}{\text{mol}}$$

b) Utilizando la ecuación
valores de a y b se obtiene

$$\ln P = a + b \left(\frac{1}{T} \right)$$

y reemplazando los

$$\ln P = 17.9255 + (-6267.844) \left(\frac{1}{T} \right)$$

Con esta ecuación se halla la temperatura para una presión de 760 mmHg . Entonces

$$\ln(760) = 17.9255 + (-6267.844) \left(\frac{1}{T} \right)$$

de donde se despeja la temperatura:

$$T = 555.06 \text{ K} = 281.9 \text{ } ^\circ\text{C}$$

c) La presión de vapor se halla con la ecuación

$$\ln P = 17.9255 + (-6267.844) \left(\frac{1}{T} \right)$$

en donde se reemplaza

$$T = 44.2 + 273.15 = 317.35 \text{ K}$$

Por lo tanto:

$$\ln P = 17.9255 + (-6267.844) \left(\frac{1}{317.35} \right)$$

De donde se despeja la presión:

$$P = 0.161 \text{ mmHg}$$

d) Suponiendo que aún es válida la ecuación:

$$\ln(760) = 17.9255 + (-6267.844) \left(\frac{1}{T} \right)$$

para

$$T = 25 + 273.15 = 298.15 \text{ K}$$

Entonces

$$\ln P = 17.9255 + (-6267.844) \left(\frac{1}{298.15} \right)$$

y

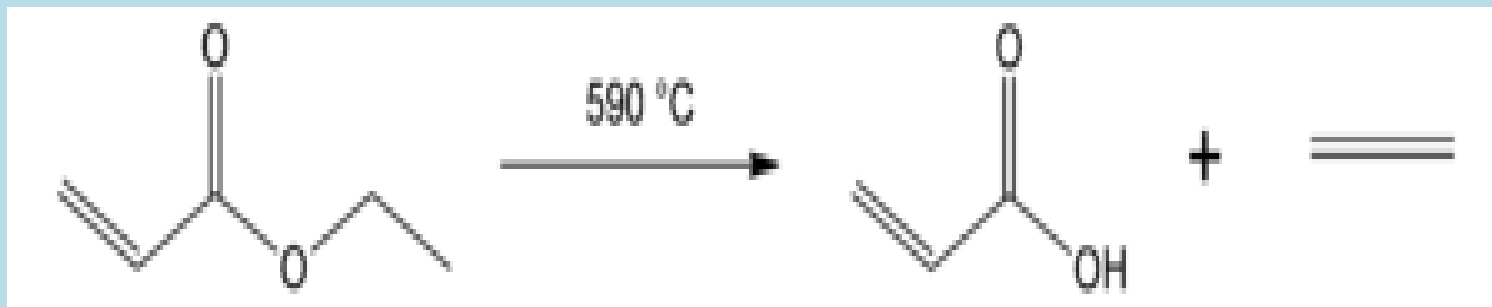
$$P = 0.045 \text{ mmHg}$$

Relaciones del punto de Ebullición

Existen cuerpos que, al ser calentados, **se descomponen antes de experimentar la fusión o la ebullición**. En estos casos, la descomposición puede confundirse con la **fusión** o la **ebullición**. No es lo mismo la temperatura de fusión (o **intervalo de fusión para sustancias impuras**) que la **temperatura de descomposición**. En el caso de una fusión verdadera, no se produce ningún cambio o alteración química en la sustancia. Pero **cuando se calientan algunas sustancias**, se producen **descomposiciones antes o durante la fusión o la ebullición**, y por tanto la temperatura medida no constituye su verdadero punto de fusión (o ebullición) sino su **punto de descomposición** o el punto de fusión (o ebullición) de la mezcla con los productos de descomposición que se van formando.

Punto de descomposición

El **punto de descomposición** o **temperatura de descomposición** es la **temperatura** a la cual un **compuesto químico** sufre una **termolisis**, es decir, se descompone en otros más simples, sin llegar necesariamente a dividirse en los **elementos químicos** que lo constituyen. Se calcula a partir de la primera lectura termométrica a la que se observan signos de **descomposición térmica**, como la presencia de humos, cambios de coloración o variaciones erráticas de temperatura.



Descomposición del acrilato de etilo en ácido acrílico y etileno, a 590 °C

Estos procesos suelen ser **endotérmicos** (descomposición de **hidratos**, **carbonatos...**) pues se requiere energía para romper los **enlaces químicos** entre los **átomos**. En el caso de que la descomposición fuese **exotérmica**, podría producirse una **reacción autoacelerada**, de consecuencias peligrosas. Esto ocurre por ejemplo en la descomposición del **peróxido de hidrógeno** que libera unos 23 kcal/mol y que, por tanto, debe ser manejado y almacenado siguiendo las normas de seguridad.

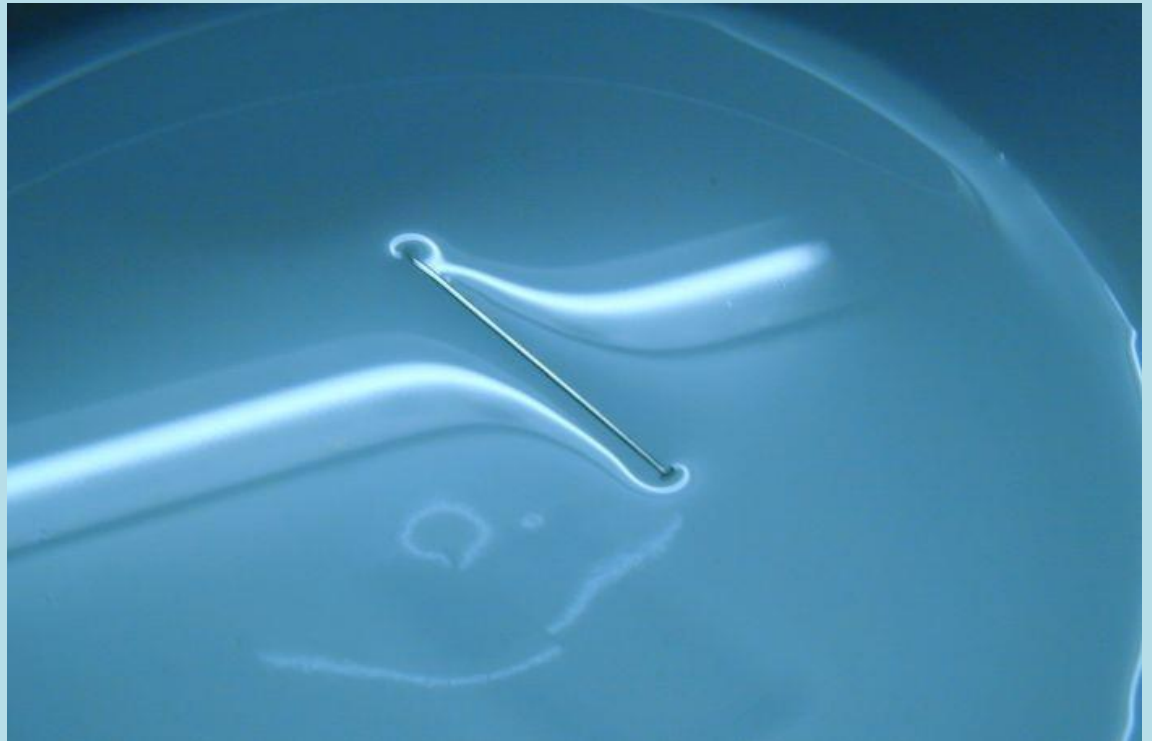
Tensión Superficial

En **física** se denomina **tensión superficial** de un líquido a la cantidad de energía necesaria para aumentar su superficie por unidad de área. Esta definición implica que el líquido tiene una resistencia para aumentar su superficie. Este efecto permite a algunos **insectos**, como el zapatero (***Gerris lacustris***), desplazarse por la superficie del agua sin hundirse. La tensión superficial (una manifestación de las fuerzas intermoleculares en los líquidos), junto a las fuerzas que se dan entre los líquidos y las superficies sólidas que entran en contacto con ellos, da lugar a la **capilaridad**.

Como efecto tiene la elevación o depresión de la superficie de un líquido en la zona de contacto con un sólido.

Otra posible definición de tensión superficial: es la **fuerza que actúa tangencialmente por unidad de longitud en el borde de una superficie libre de un líquido en equilibrio** y que tiende a contraer dicha superficie. Las fuerzas cohesivas entre las moléculas de un líquido son las responsables del fenómeno conocido como tensión superficial.

Ejemplo de tensión superficial: una aguja de acero sobre un líquido.





Este clip está debajo del nivel del agua, que ha aumentado ligeramente. La tensión superficial evita que el clip se sumerja y que el vaso rebose.

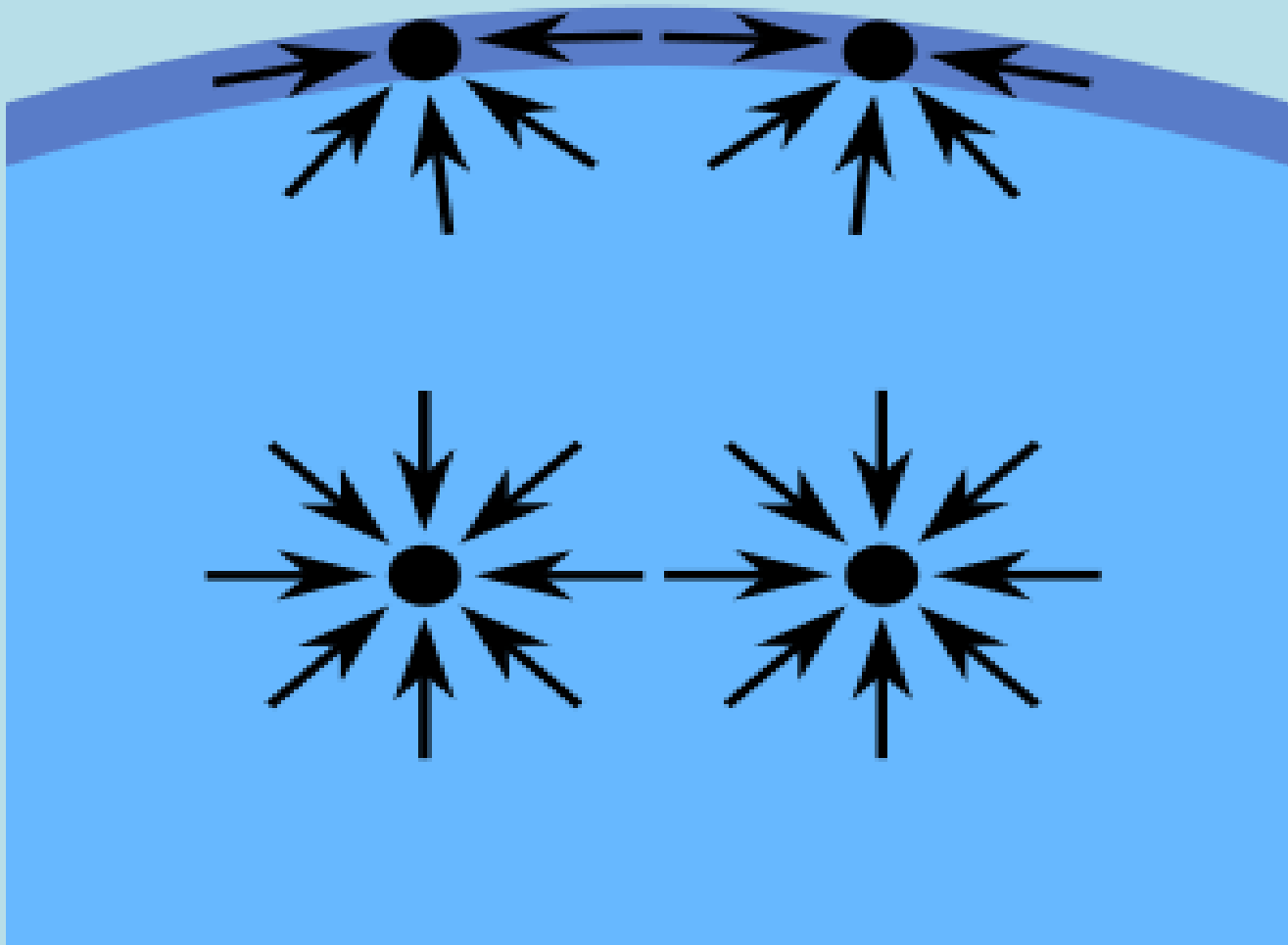


Diagrama de fuerzas entre dos moléculas de un líquido.

La tensión superficial se debe a que las **fuerzas** que afectan a cada **molécula** son diferentes **en el interior del líquido** y en la **superficie**. Así, **en el seno de un líquido cada molécula está sometida a fuerzas de atracción que en promedio se anulan**. Esto permite que la molécula tenga una **energía bastante baja**. Sin embargo, en la superficie hay una fuerza neta hacia el interior del líquido. Rigurosamente, si en el exterior del líquido se tiene un **gas**, existirá una mínima fuerza atractiva hacia el exterior, aunque en la realidad esta fuerza es despreciable debido a la gran diferencia de **densidades** entre el líquido y gas.

Otra manera de verlo es que una molécula en contacto con su vecina está en un estado menor de energía que si no estuviera en contacto con dicha vecina. Las moléculas interiores tienen todas las moléculas vecinas que podrían tener, pero las partículas del contorno tienen menos partículas vecinas que las interiores y por eso tienen un estado más alto de energía. Para el líquido, el disminuir su estado energético es minimizar el número de partículas en su superficie.

Energéticamente, las moléculas situadas en la superficie tiene una mayor energía promedio que las situadas en el interior, por lo tanto la tendencia del sistema será disminuir la energía total, y ello se logra disminuyendo el número de moléculas situadas en la superficie, de ahí la reducción de área hasta el mínimo posible.

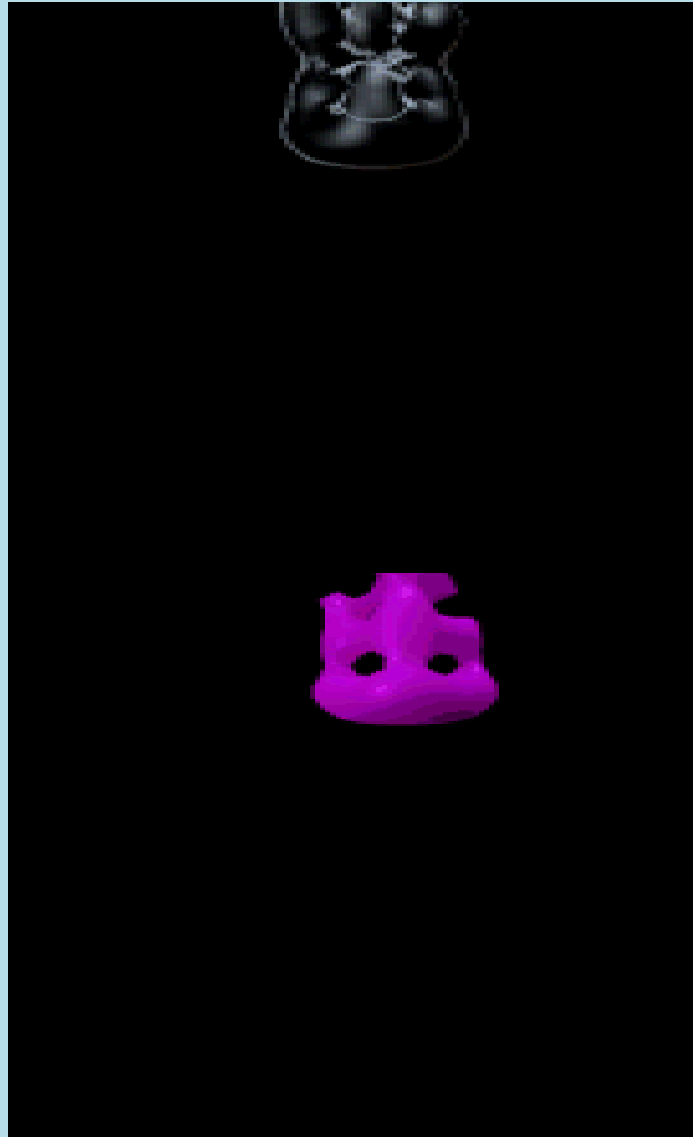
Como resultado de minimizar la superficie, esta asumirá la forma más suave que pueda ya que está probado matemáticamente que las superficies minimizan el área por la **ecuación de Euler-Lagrange**. De esta forma el líquido intentará reducir cualquier curvatura en su superficie para disminuir su estado de energía de la misma forma que una pelota cae al suelo para disminuir su potencial gravitacional.

Viscosidad

La **viscosidad** es la oposición de un fluido a las deformaciones tangenciales, es debida a las fuerzas de cohesión moleculares. Todos los fluidos conocidos presentan algo de viscosidad, siendo el modelo de viscosidad nula una aproximación bastante buena para ciertas aplicaciones. Un fluido que no tiene viscosidad se llama **fluido ideal**.

La viscosidad solo se manifiesta en líquidos en movimiento, se ha definido la viscosidad como la relación existente entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad. Esta viscosidad recibe el nombre de **viscosidad absoluta** o **viscosidad dinámica**. Generalmente se representa por la letra griega μ .

Se conoce también otra viscosidad, denominada **viscosidad cinemática**, y se representa por ν . Para calcular la viscosidad cinemática basta con dividir la viscosidad dinámica por la densidad del fluido $\nu = \frac{\mu}{\rho}$.



En la animación, el fluido de abajo es más viscoso que el de arriba.

FIN