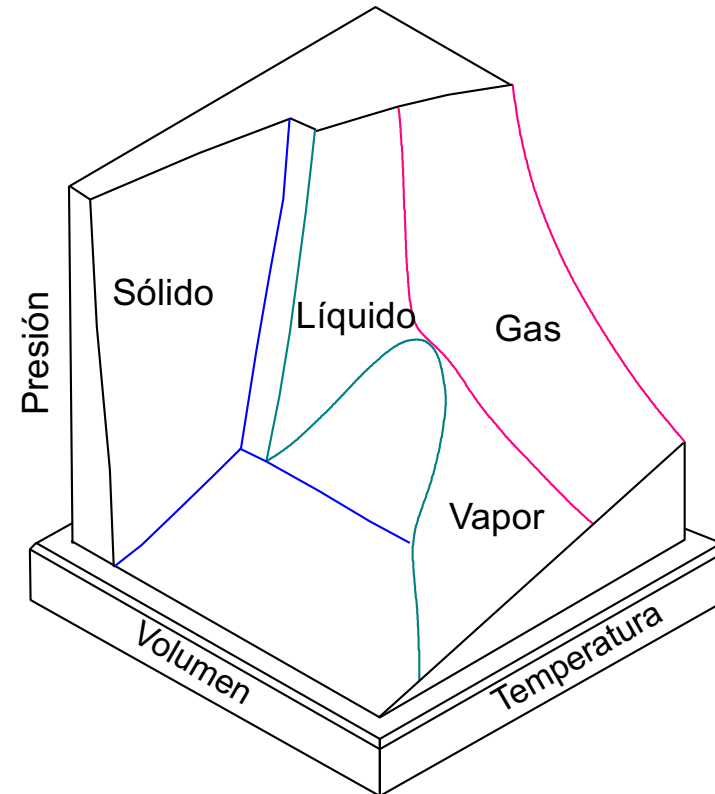


Sustancias puras

- características generales
- cambios de fase



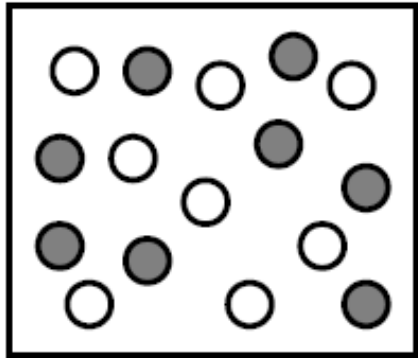
Sustancias Puras

Sistema hidrostático: cualquier sistema de masa constante que ejerce sobre el medio que lo rodea una presión uniforme. Se dividen en las siguientes categorías:

- Sustancias puras
- Mezclas homogéneas
- Mezclas heterogéneas

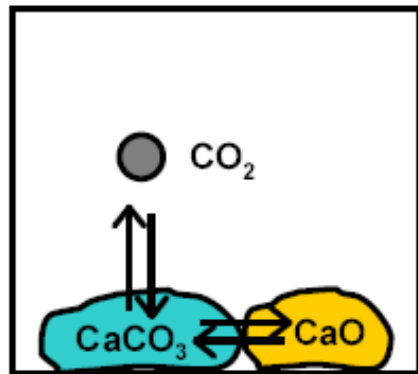
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Mezclas homogéneas de distintas componentes



- mezclas de gases inertes
- de gases químicamente activos
- soluciones líquidas

Mezclas heterogéneas



- mezcla de diferentes gases en contacto con mezcla de diferentes líquidos
- mezcla de un gas con dos sólidos

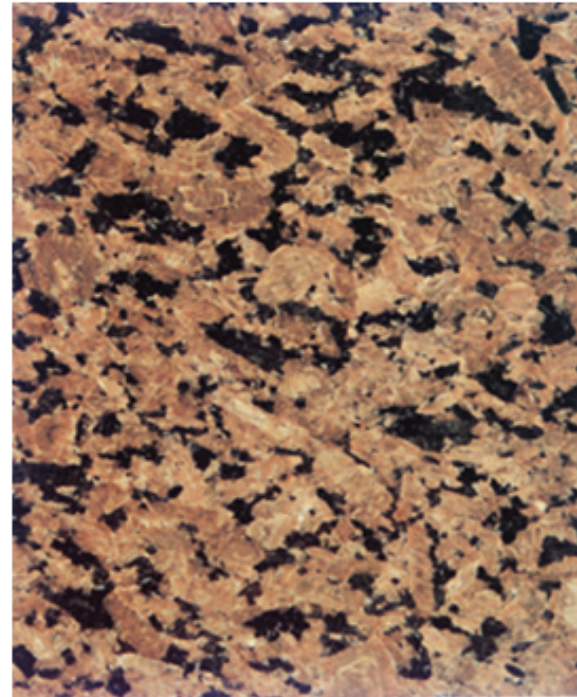
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Homogéneas.



Agua con azúcar

Heterogéneas.



Granito

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Sustancias puras: → sistemas con una composición química uniforme

Pueden presentarse en:

- estado sólido, líquido o gaseoso;
- estado de equilibrio como mezcla de dos o más estados.

Pueden ser de:

- un elemento → H_2 , O_2
- varios elementos → H_2O

Cuando el sistema presenta más de una componente, con la característica de que las componentes no interactúan químicamente entre sí, y además la composición permanece invariable: →

el sistema puede ser tratado como si fuese de una sola componente.

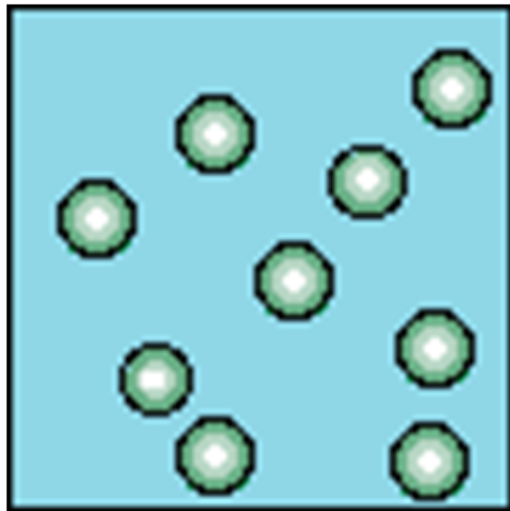
Características de las sustancias puras:

- homogéneas en su composición química: cada porción del sistema debe tener los mismos constituyentes químicos, combinados del mismo modo y en proporciones idénticas;
- invariables en su composición química, la misma no debe variar en el tiempo;
- no tienen que ser física o macroscópicamente homogéneas.

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Las sustancias puras pueden ser:

Elementos. Formados por un solo tipo de átomos.



Compuestos. Formados por diferentes átomos.



Diagramas de equilibrio en cuerpos puros



cristales de azúcar




cristales de sal

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

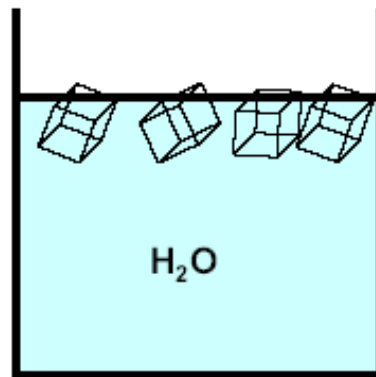
Fase: sistema o una porción de sistema constituido por cualquier número de componentes.

- homogeneidad → uniformidad física y química a nivel macroscópico.
- límite definido → se le puede asignar un volumen, una masa ⇒ todas las propiedades termodinámicas extensivas.

Fases de un **cuerpo puro** → un solo constituyente.

Cuerpo puro  **una sola fase** → **sistema homogéneo.**
dos o más fases en equilibrio → **sistema heterogéneo.**

Mezcla de agua y hielo en equilibrio



2 fases



- tendrá el mismo valor para casi todas las propiedades del sistema;
- la densidad del hielo no será la misma que la del agua;
- físicamente no homogénea;
- químicamente homogénea.

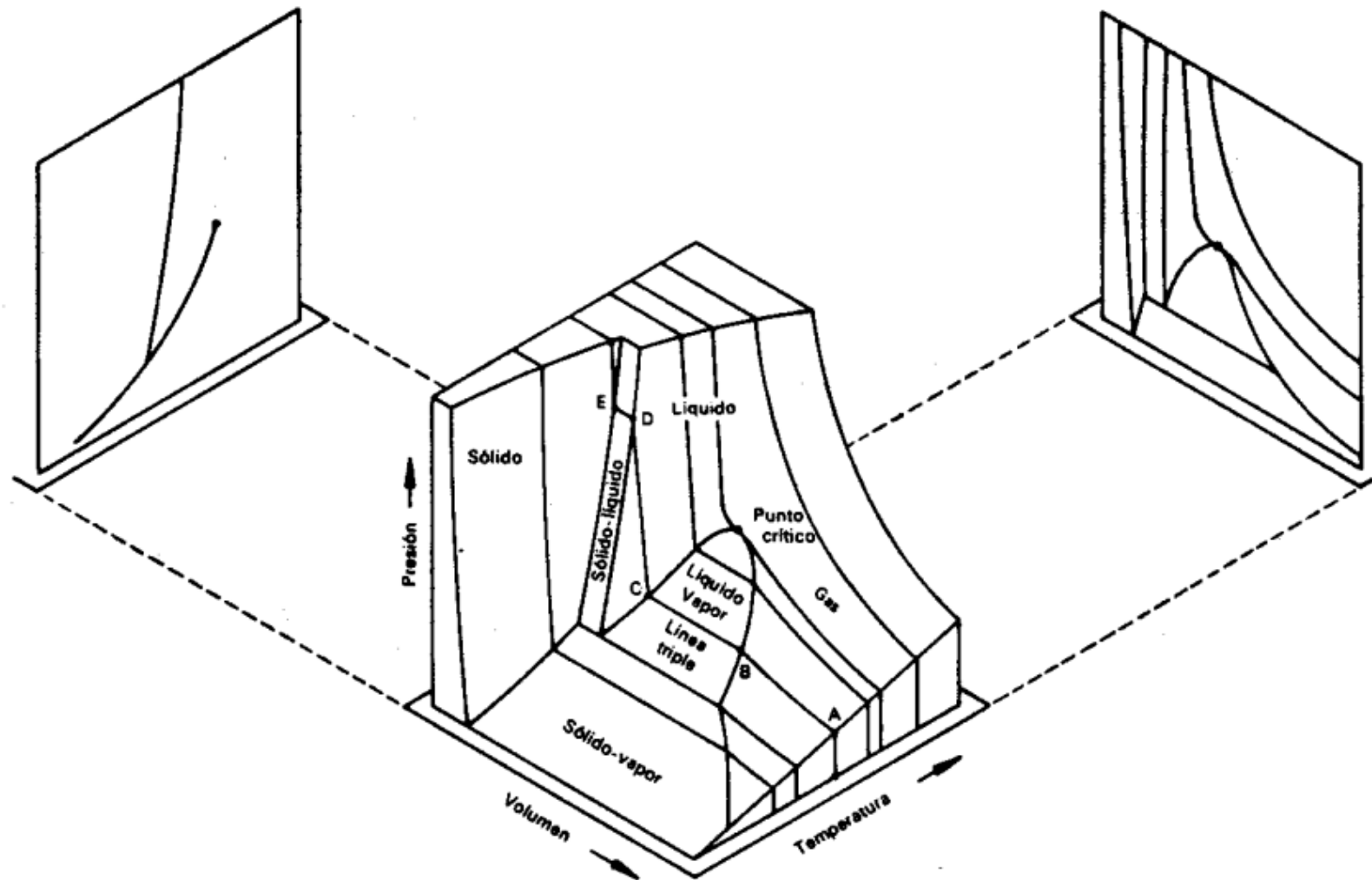
Conclusiones:

- 1- Hay un comportamiento **cualitativo** que es común a todos los cuerpos puros, lo que permite estudiarlos bajo un esquema general. Esto surge del hecho de que las causas que determinan los comportamientos son las mismas para todos los cuerpos puros.
- 2- Dentro de este esquema cualitativo se establecen diferencias específicas que hacen que la descripción **cuantitativa** de cada cuerpo puro sea distinta.
Todos los cuerpos puros reales presentan los fenómenos determinados por la existencia del punto crítico, pero la posición de dicho punto en el espacio p - v - T y las particularidades de los fenómenos asociados, son propiedades inherentes a cada sustancia pura.

Diagramas p - v y p - T de las sustancias puras

- Las sustancias poseen una ecuación de estado, y aunque su forma general sea demasiado complicada para ser expresada matemáticamente, sí puede ser representada en forma gráfica por una superficie.
- La ecuación de estado de un sistema p v T define una superficie en un sistema de coordenadas rectangulares en el cual se representa p , v y T según los tres ejes.

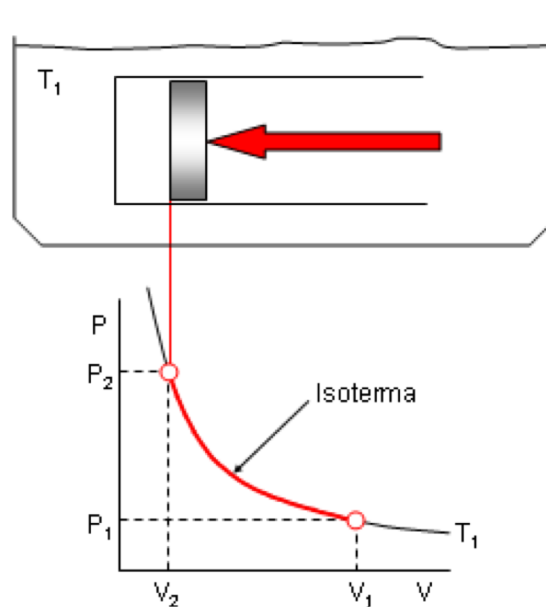
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros



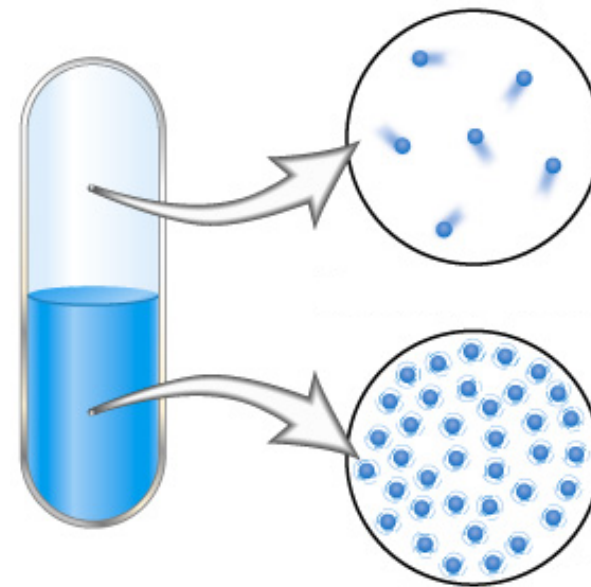
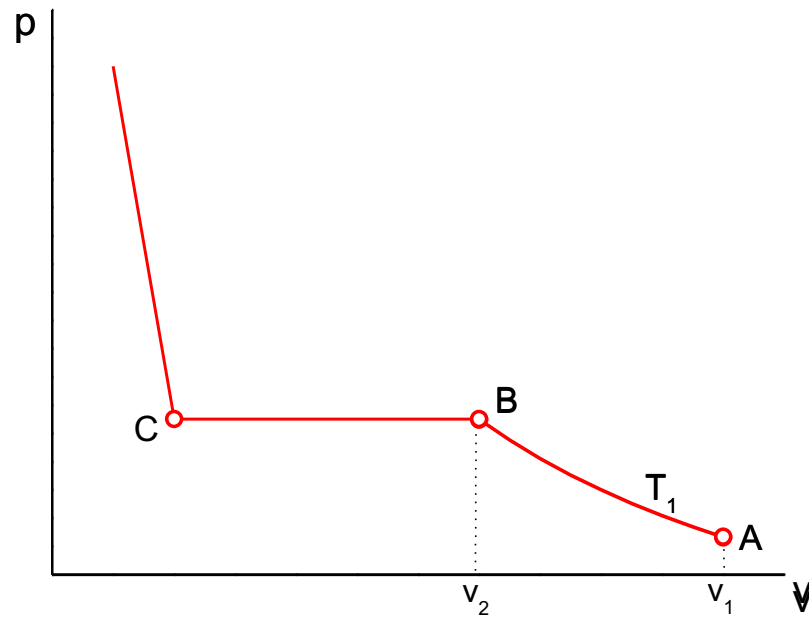
- Los diagramas **p-v** y **p-T** son las proyecciones de la superficie **p-v-T** sobre los planos correspondientes.

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Comportamiento de una sustancia pura en estado gaseoso cuando se la comprime isotérmicamente

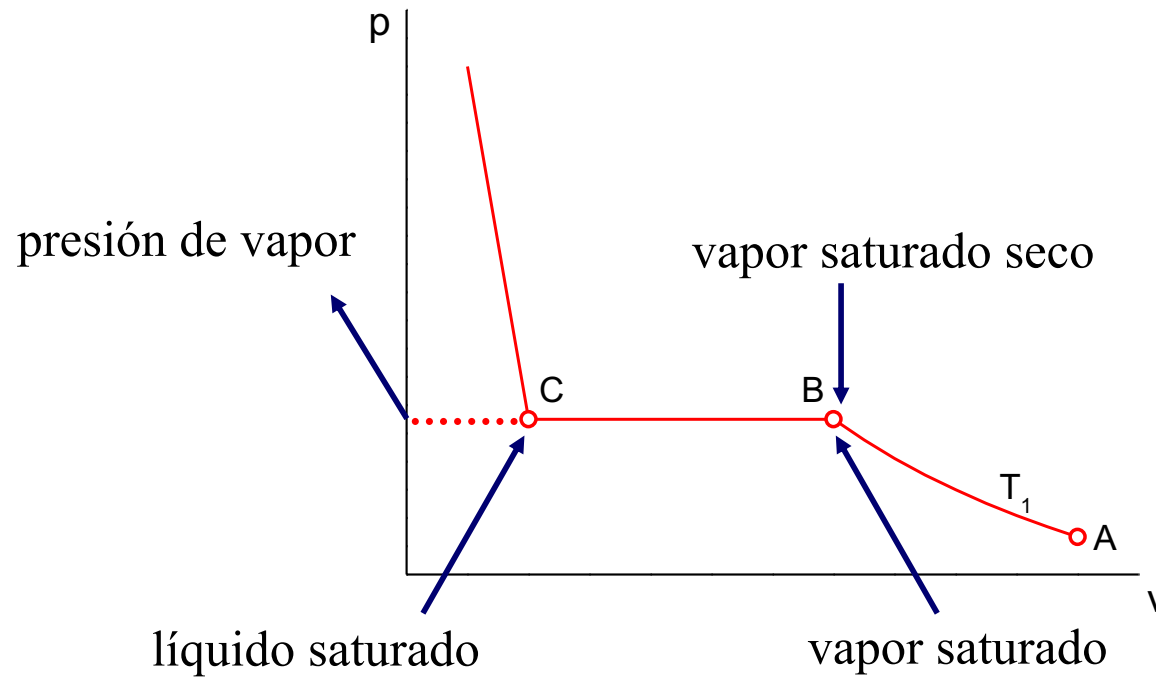


Diagramas de equilibrio en cuerpos puros



Equilibrio líquido-vapor (de B \rightarrow C)

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros



$B \rightarrow C$ mezcla de líquido y vapor en equilibrio

A partir de C, la sustancia pura se encuentra en estado líquido a T_1 .

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Qué ocurre si se repite la experiencia de compresión a una temperatura superior T_2 ?

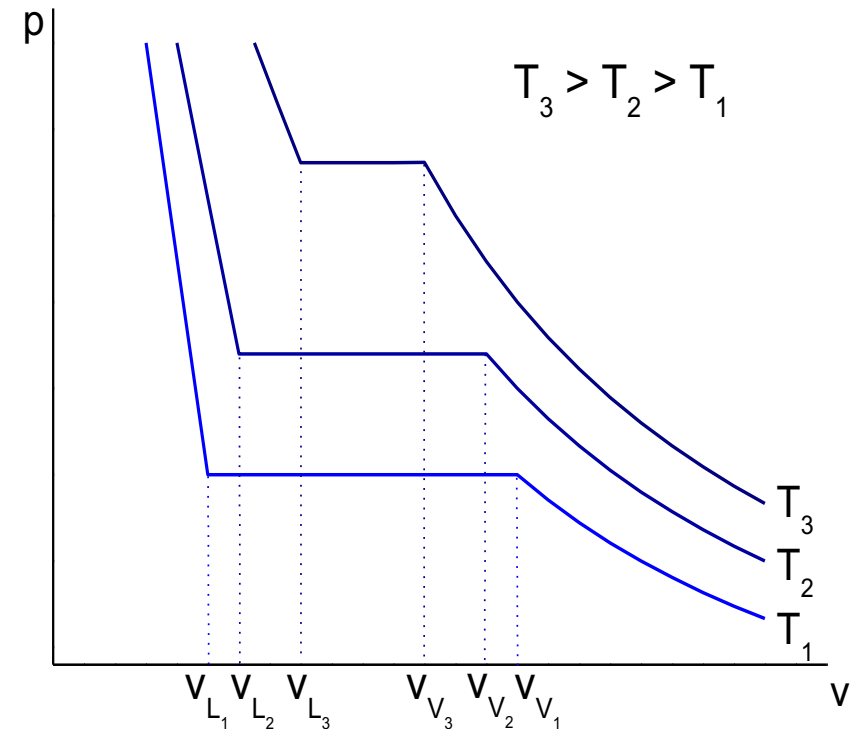
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Para $T_2 > T_1$:

- la isoterma correspondiente a T_2 está por encima de la correspondiente a T_1
- $v_{V_2} < v_{V_1}$; $v_{L_2} > v_{L_1}$
- la presión constante durante el cambio de estado a T_2 es mayor que la correspondiente a T_1

A medida que T aumenta:

- la **presión de vapor aumenta**
- la diferencia $v_V - v_L$ **disminuye**



Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Existe una temperatura llamada **temperatura crítica T_c**

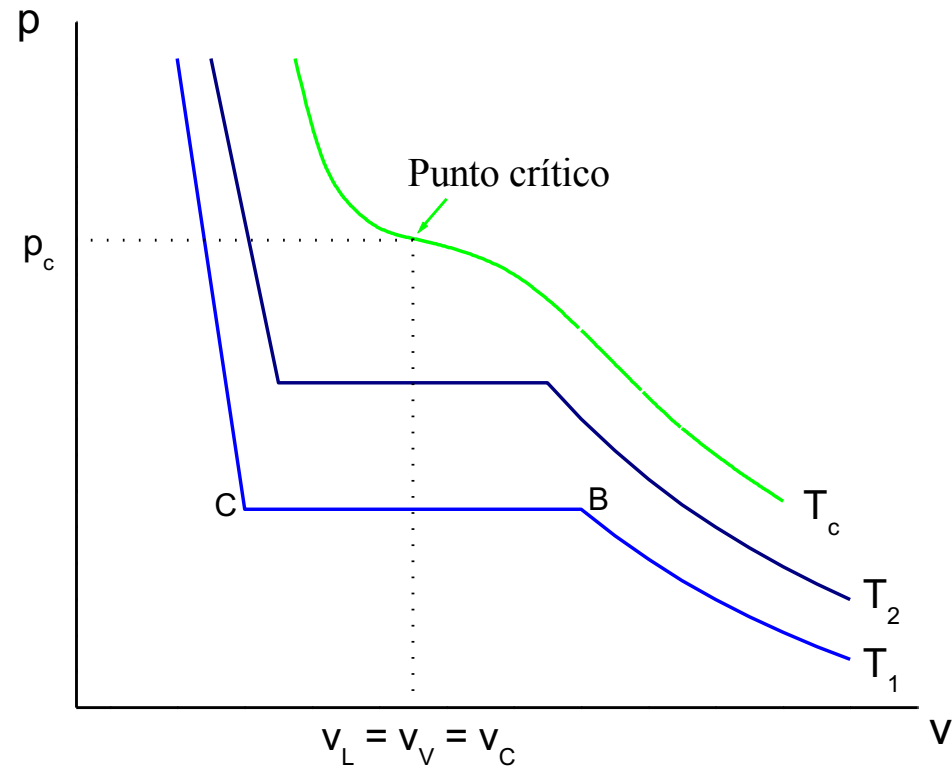
$$v_V = v_L = v_c$$

Los valores críticos

$$p_c, v_c, T_c$$



Punto crítico

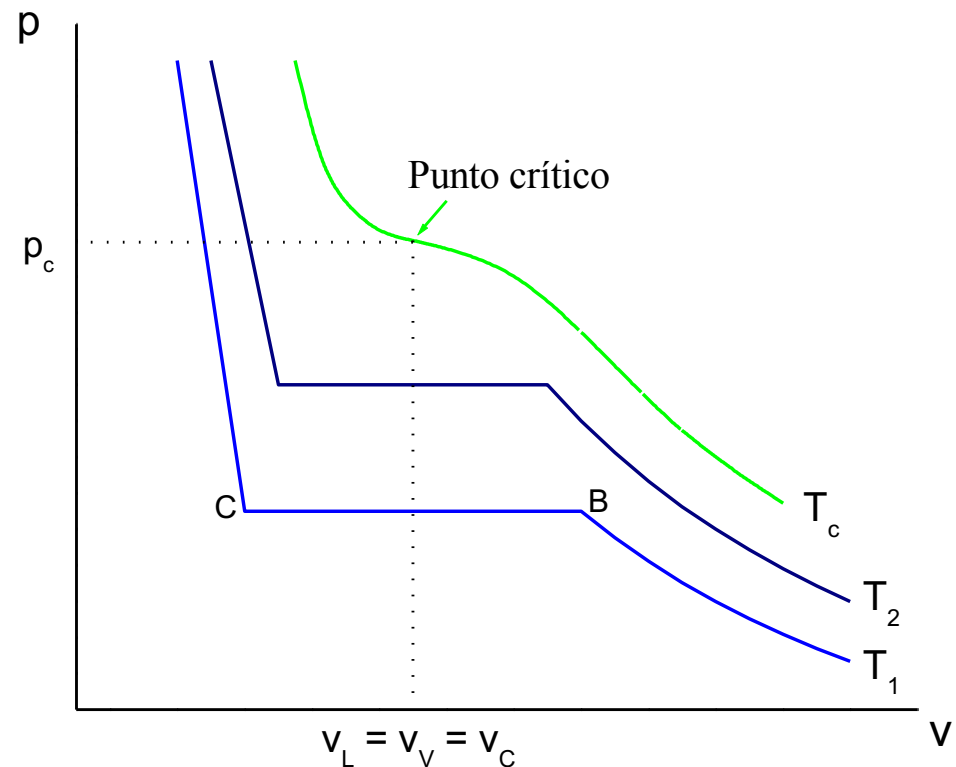


- a la temperatura crítica T_c la condensación se produce sin cambio de volumen

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Para $T > T_c$:

- **no** es posible licuar de modo **isotérmico** un gas.
- el cuerpo puro no puede existir en estado líquido.
- no se puede obtener la separación de volumen en dos fases de densidades diferentes mediante simple compresión isotérmica.



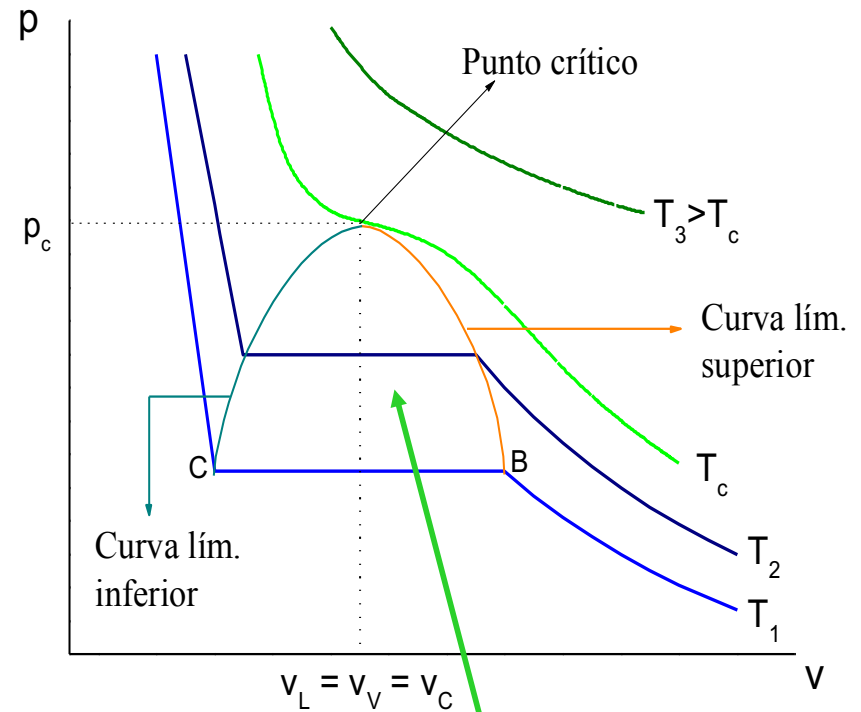
Las temperaturas críticas muy bajas del hidrógeno (33,3 K) y del helio (3,34 K) explican porque estos gases resistieron durante años los intentos de licuarlos.

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Curva lím. superior
(línea de vapor saturado)

Curva límite inferior
(línea de líquido saturado)

Equilibrio L-V



Región saturada de líquido-vapor

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

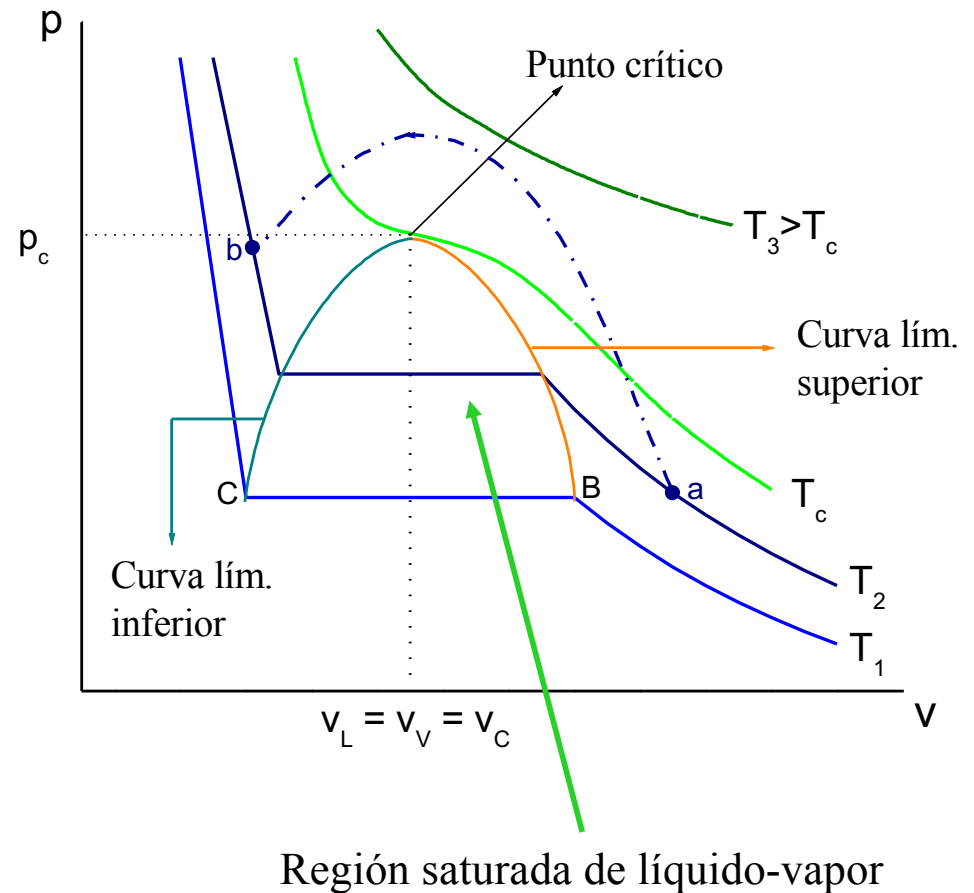
Curva lím. superior
(línea de vapor saturado)

Curva límite inferior
(línea de líquido saturado)

↙ ↘
Equilibrio L-V

Es posible pasar del punto **a** al punto **b** rodeando al punto crítico:
proceso no isotérmico!!

El estado final es el mismo en ambos procesos, pero en el último el cuerpo **no** se separa en dos fases.



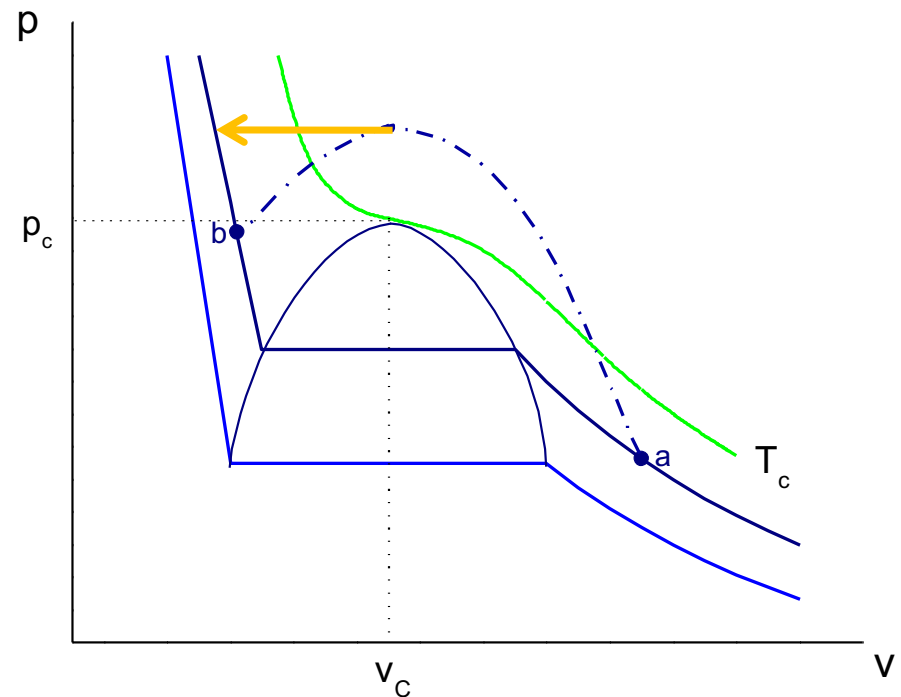
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Un gas a presión *mayor* que la crítica no se separa en dos fases cuando se enfría, por ejemplo a presión constante .

Sus propiedades cambian gradual y continuamente:

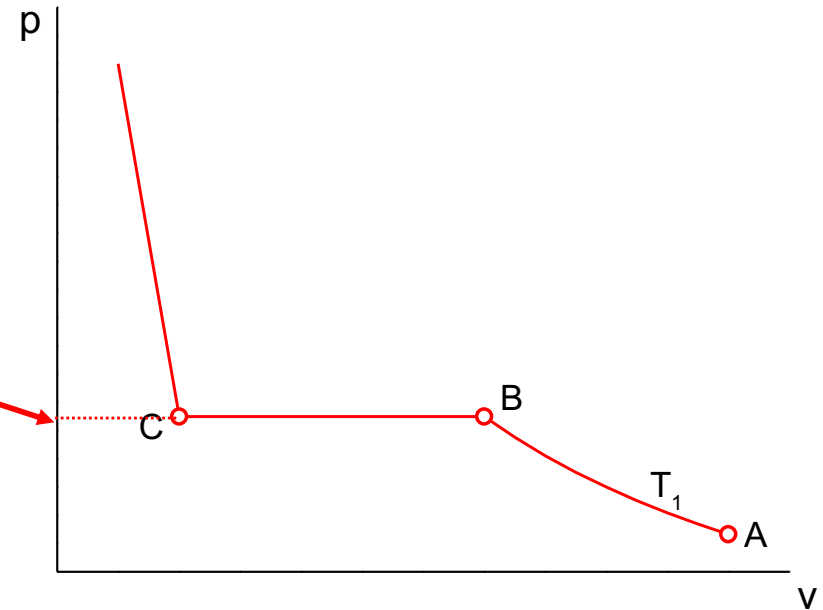
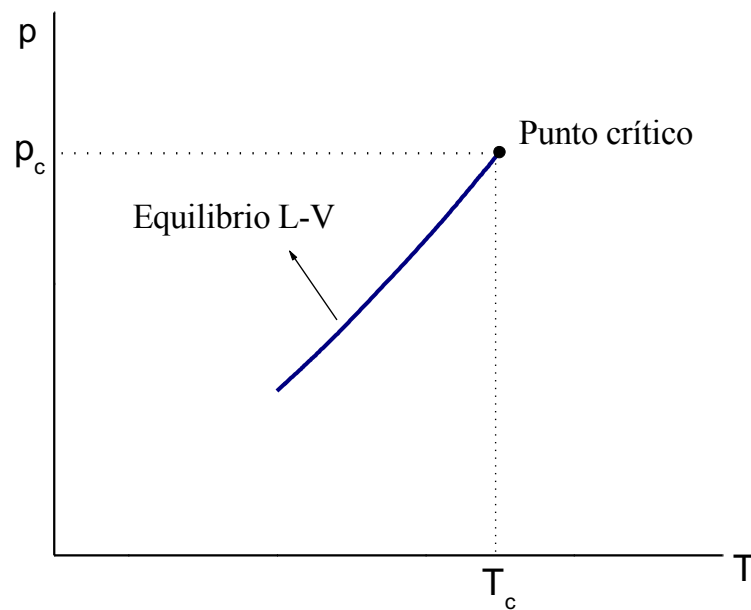
- baja densidad y alta compresibilidad
- alta densidad y baja compresibilidad
- es posible convertir vapor en líquido sin pasar por el proceso de condensación.

Para la mayoría de los materiales conocidos, las presiones críticas son mucho mayores que la atmosférica, y por ello no observamos este comportamiento en la vida diaria.



Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Presión de vapor: presión a la cual tiene lugar la condensación a temperatura constante.



Es función sólo de la T , para una dada temperatura depende de la naturaleza del cuerpo puro.

Qué es temperatura de saturación y presión de saturación del agua?

A una dada presión, la temperatura a la cual una sustancia pura entra en ebullición se denomina temperatura de saturación.

A una temperatura dada, la presión a la cual una sustancia pura entra en ebullición recibe el nombre de presión de saturación.

- si la presión es igual a 101.3 kPa $\rightarrow T_{sat} = 100^\circ\text{C}$,

- si la temperatura es igual 100°C $\rightarrow P_{sat} = 101.3 \text{ kPa}$.

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Ejemplo:



Temperatura (°C)	Presión de vapor (mm Hg)
$T_t = 0,016$	$P_t = 4.58$
10	8.94
20	17.5
40	55.1
60	149
80	355
100	760
200	11650
300	64300
$T_c = 374$	$P_c = 225\text{kg/cm}^2$

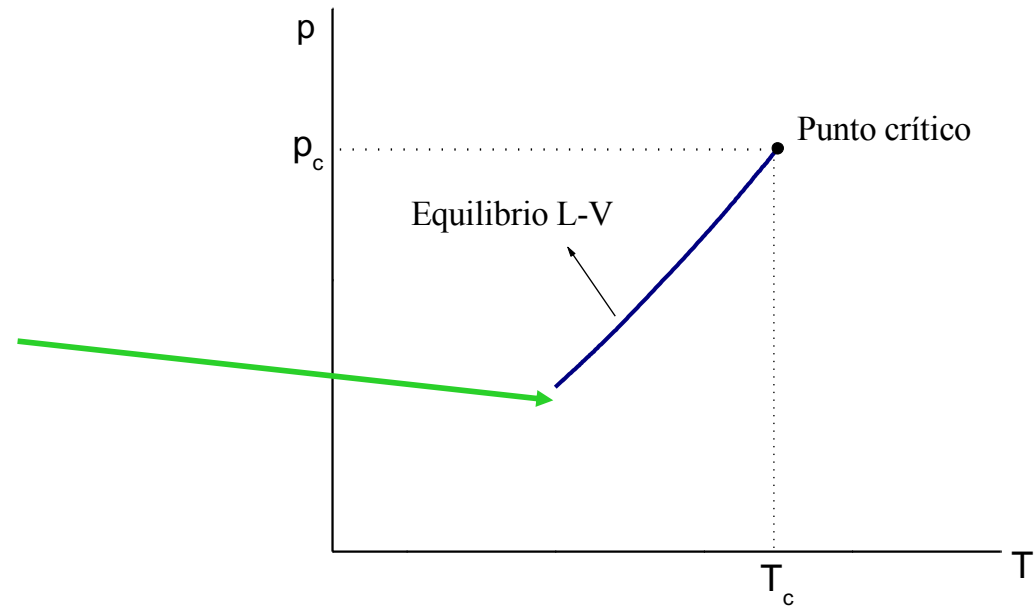
Monte Kilimanjaro (Tanzania)
5895 m de altitud, $P = 350$ mmHg



T_{eb} (agua) = 79 °C

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Donde nace la curva p-T ???



Las conclusiones anteriores se obtuvieron analizando una serie de procesos a temperaturas cada vez mayores.

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Compresión isotérmica a temperaturas menores:

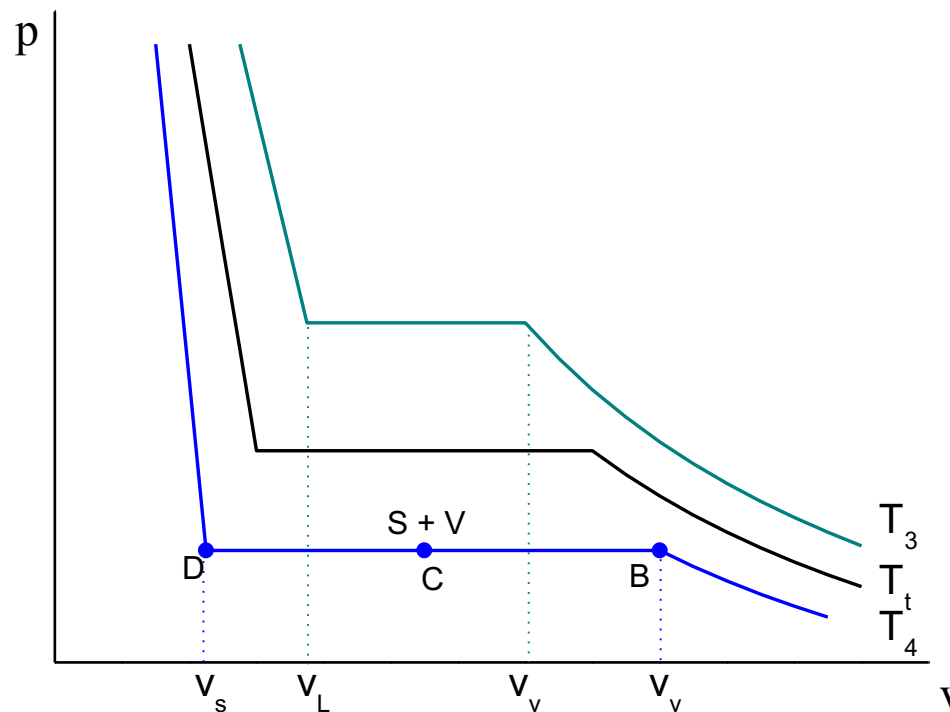
Para $T < T_t$ **temperatura triple**
vapor \rightarrow sólido a p y T constantes

A $T_4 < T_t$

B \rightarrow D Mezcla de vapor y sólido en equilibrio



Sublimación



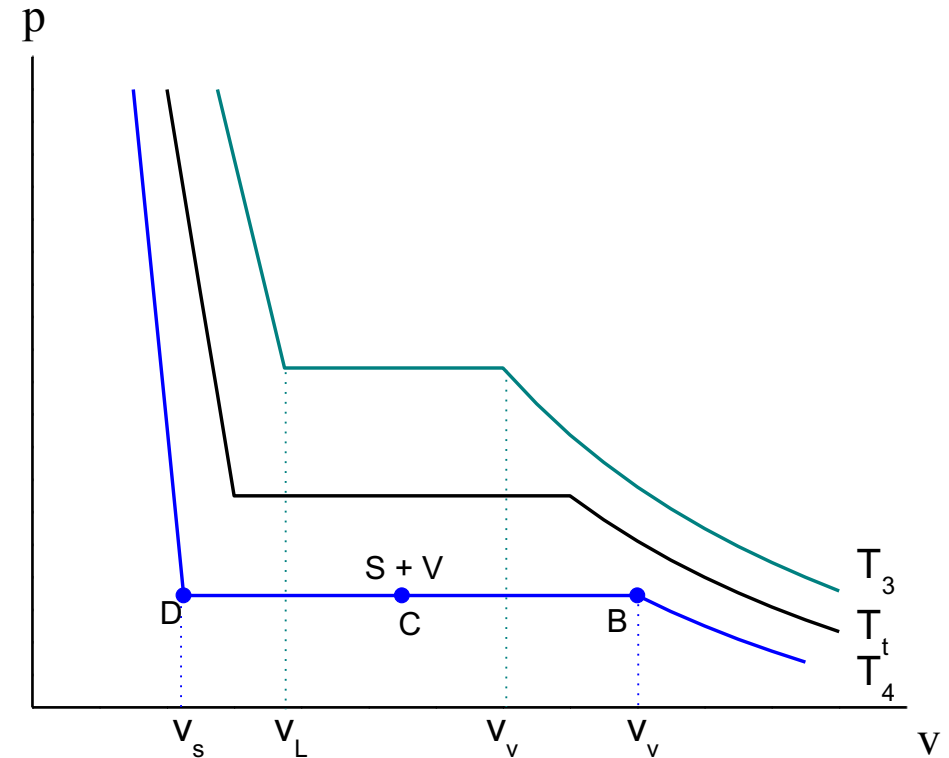
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Para $T < T_t$:

- la isoterma correspondiente a T_4 está por debajo de la correspondiente a T_t
- $v_{V_t} < v_{V_4}$; $v_{s_t} > v_{s_4}$
- la presión constante durante el cambio de estado a T_4 es menor que la correspondiente a T_t .

A medida que T disminuye:

- la **presión de vapor disminuye**
- la diferencia $v_v - v_s$ **aumenta**

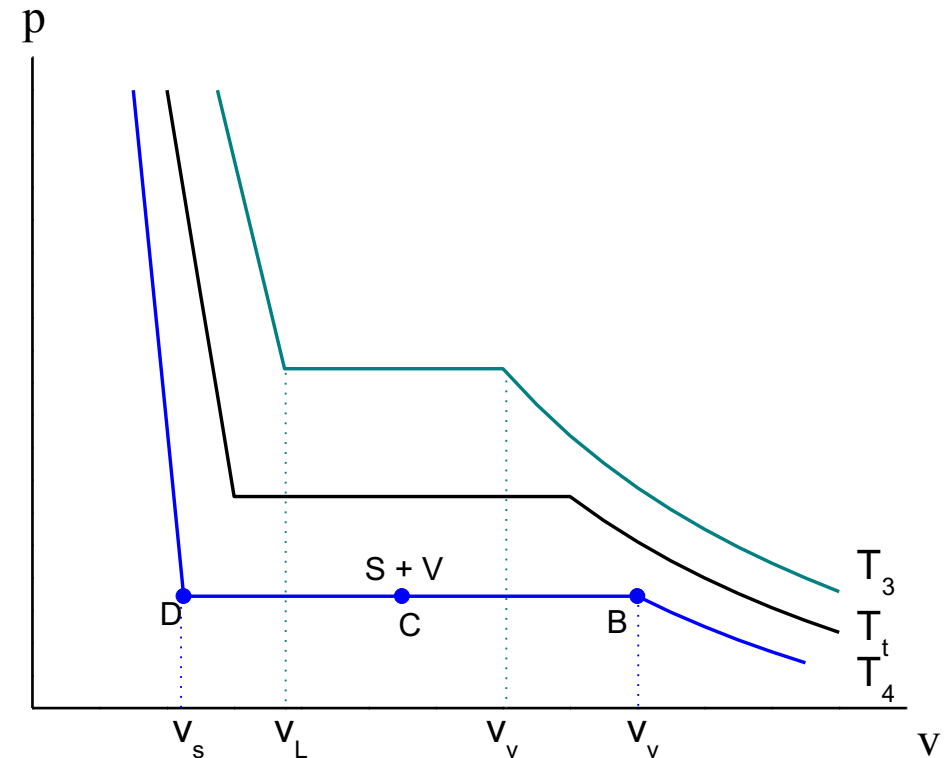


Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

El proceso puede producirse en sentido inverso, aumentando lentamente el volumen en D.

Ejemplos conocidos de sublimación a la presión atmosférica y temperatura ambiente son:

- alcanfor
- naftalina



Presión de vapor: función creciente, termina en las condiciones triples

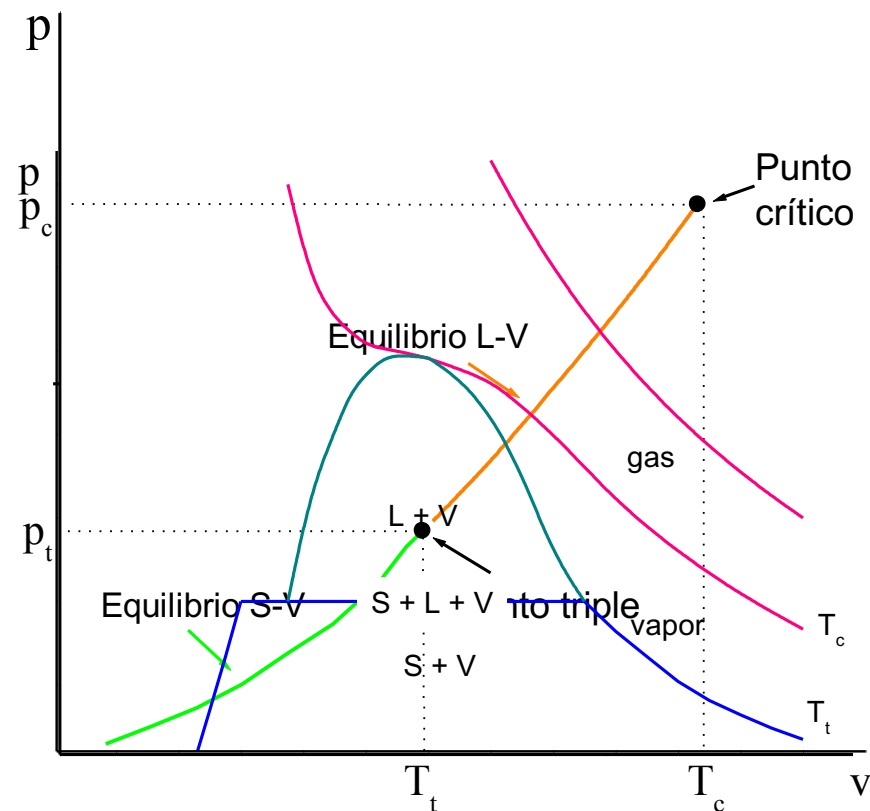
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Punto crítico **Punto triple**



valores característicos de
cada cuerpo puro

La curva p - T correspondiente al equilibrio L-V está comprendida entre las temperaturas triple y crítica.



Si el vapor se comprime de modo **isotérmico** a la temperatura triple T_t y presión triple p_t coexisten en equilibrio las **tres fases**.

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Compresión del líquido

D → E Una pequeña disminución de volumen requiere un gran incremento de presión

E → F Mezcla de líquido y sólido en equilibrio

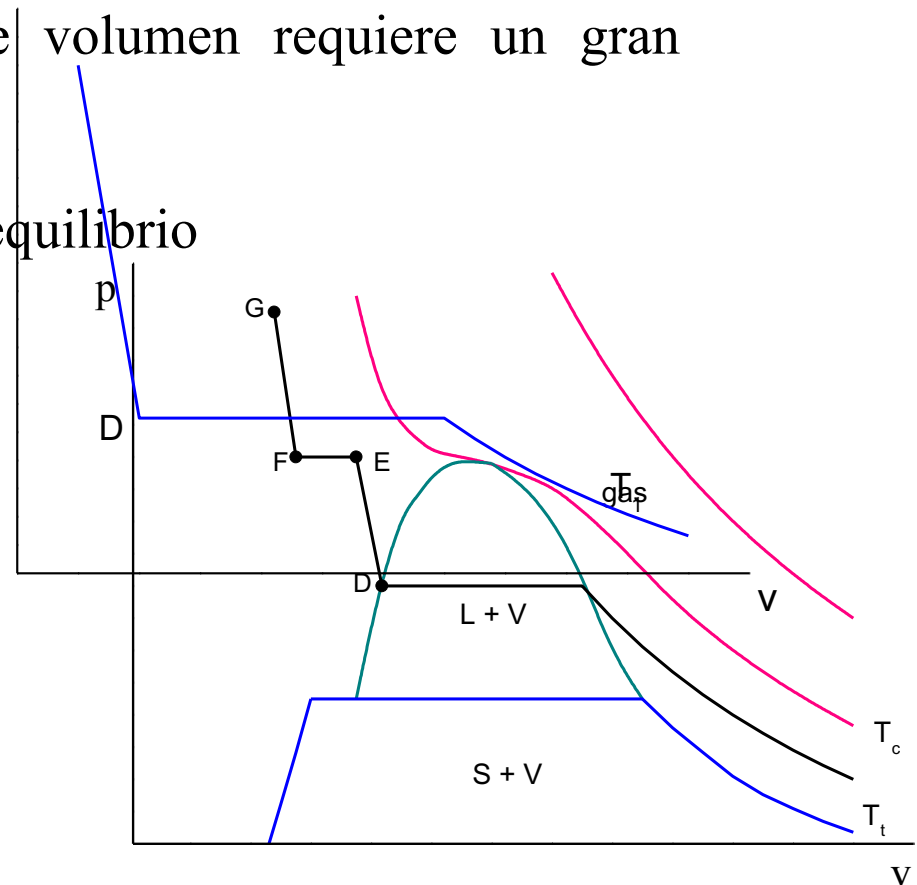
La sustancia se separa en dos fases



Solidificación

La presión y la temperatura permanecen constantes durante el proceso.

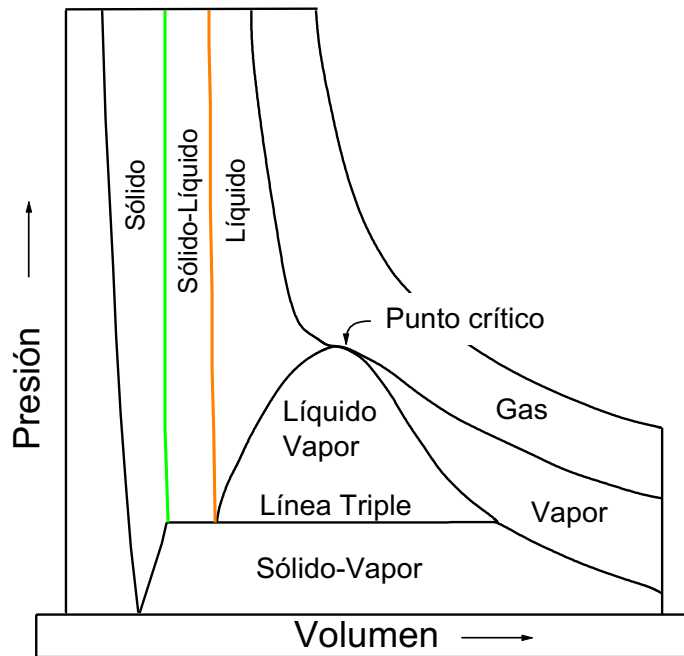
Si a partir del punto F se sigue comprimiendo isotérmicamente el sólido, se producen grandes incrementos de presión para disminuciones muy pequeñas de volumen



Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

La **presión de equilibrio** líquido-sólido es función sólo de la **T**.

Curva límite superior \searrow
Curva límite inferior \swarrow Equilibrio L-S **No** existe un punto crítico

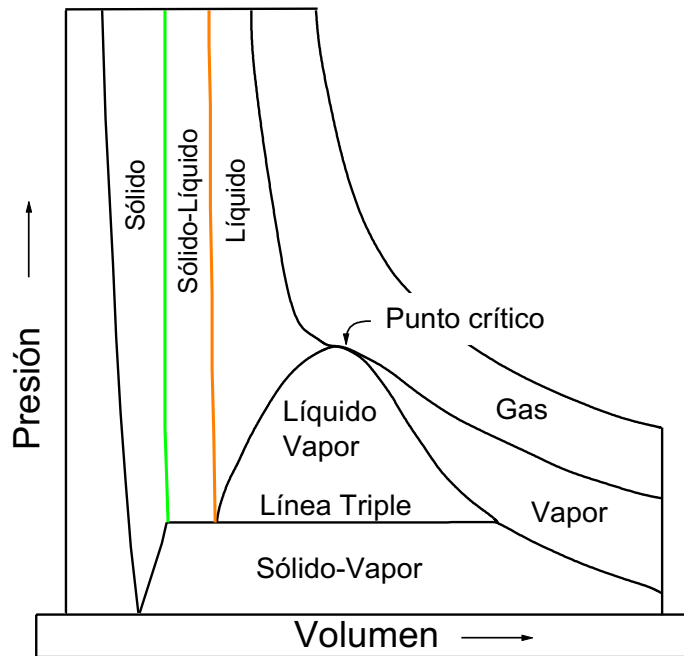


sustancia que se contrae al solidificarse

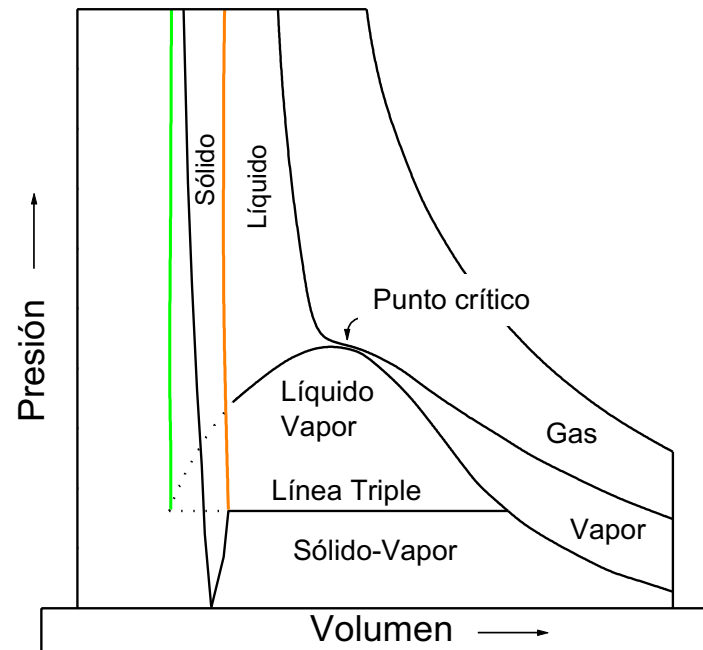
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

La **presión de equilibrio** líquido-sólido es función sólo de la **T**.

Curva límite superior \searrow
Curva límite inferior \swarrow Equilibrio L-S **No** existe un punto crítico



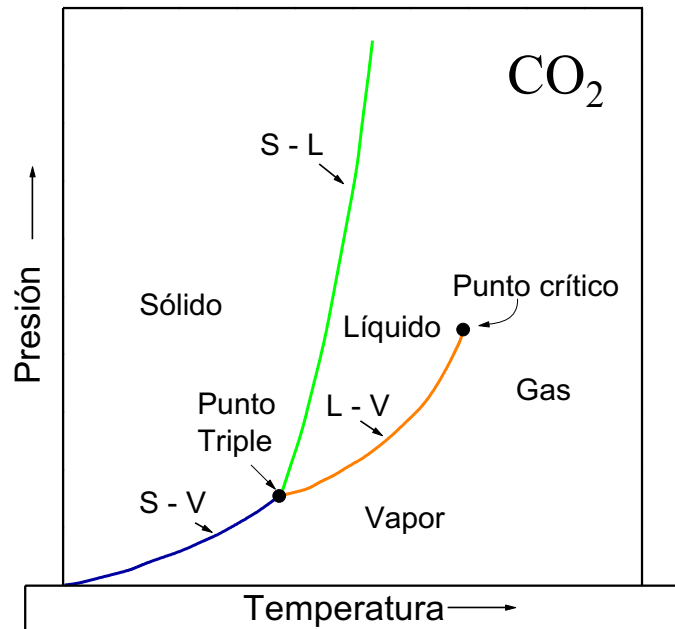
sustancia que se contrae al solidificarse



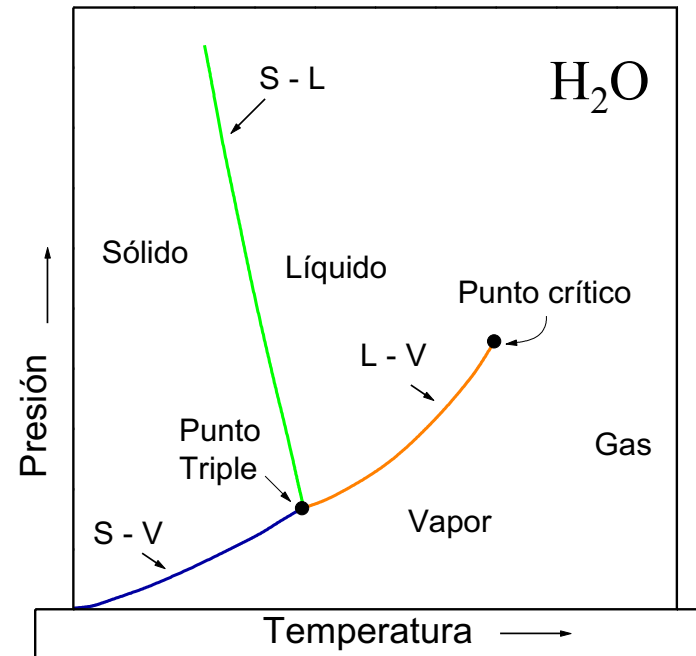
sustancia que se dilata al solidificarse

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

La presión de equilibrio líquido-sólido es una función creciente o decreciente de la temperatura



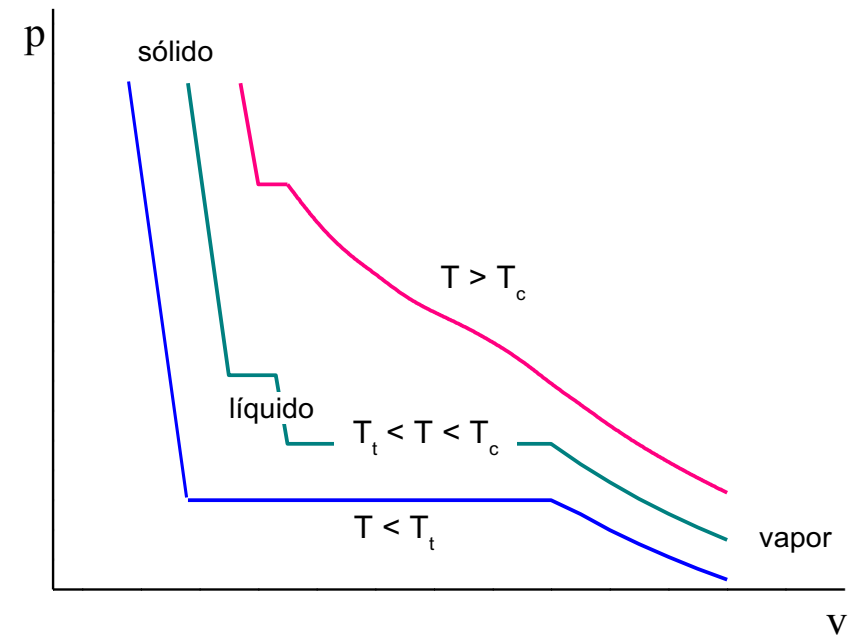
La curva pT de equilibrio L-S tiene pendiente positiva \rightarrow sustancia que se contrae al solidificarse.



La curva pT de equilibrio L-S tiene pendiente negativa \rightarrow sustancia que se dilata al solidificarse.

Conclusiones generales sobre el comportamiento de las sustancias puras

- Un cuerpo puro puede existir bajo la forma de sistema heterogéneo con la presencia de las tres fases en equilibrio: sólida, líquida y gaseosa a una determinada presión y temperatura características de cada sustancia (*línea triple*).

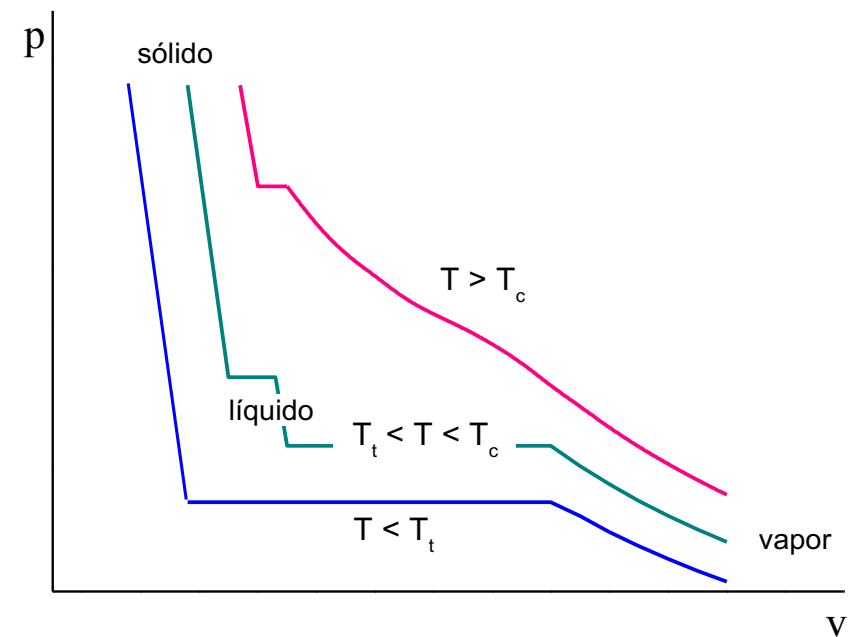


- Un gas que se encuentra a temperatura superior a la crítica no se puede licuar isotérmicamente.

Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Conclusiones generales sobre el comportamiento de las sustancias puras

- La zona de equilibrio S-V sólo existe a temperaturas inferiores a la triple. Para cada temperatura por debajo de la misma hay una presión de equilibrio entre las fases vapor y sólido, la cual es una función creciente de la temperatura.



Conclusiones generales sobre el comportamiento de las sustancias puras

- Cuando coexisten las fases líquido y vapor de un cuerpo puro se dice que el sistema se encuentra en estado de *vapor húmedo*.
- La diferencia entre el volumen específico del vapor y el del líquido, $\Delta v = v_v - v_L$ es máxima a la temperatura triple y cero a la temperatura crítica.
- La variación de volumen producida durante el cambio de fase ($v_s - v_v$) es siempre mayor que el que se produce en el cambio de fase de vapor a líquido. Esta diferencia es mínima a la temperatura triple.
- No existe punto crítico correspondiente a la zona de equilibrio S-V ni para la transición S-L.

Superficie termodinámica de un cuerpo puro

El comportamiento de las sustancias reales se aproxima al de los gases ideales a **presiones suficientemente bajas** y **temperaturas suficientemente altas**.

A presiones elevadas y bajas temperaturas se separa cada vez más del comportamiento de un gas ideal.

Para una masa fija de sustancia existe una relación definida entre la presión, temperatura y volumen

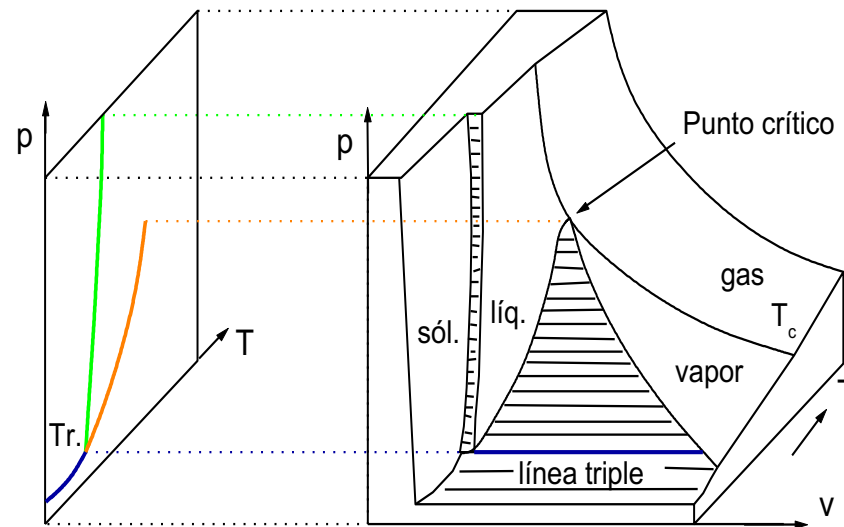
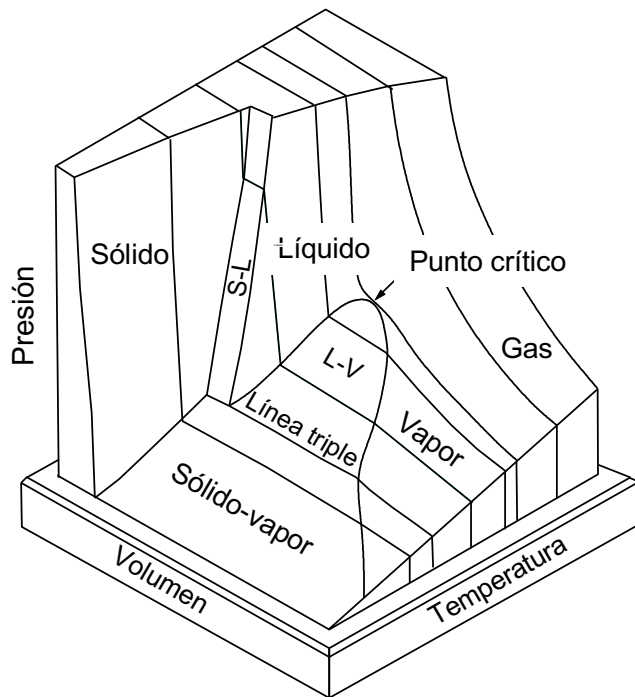


Ecuación de estado

Aunque su forma general es demasiado complicada para expresarla matemáticamente, sí es posible representarla de forma gráfica por una **superficie $p-v-T$** .

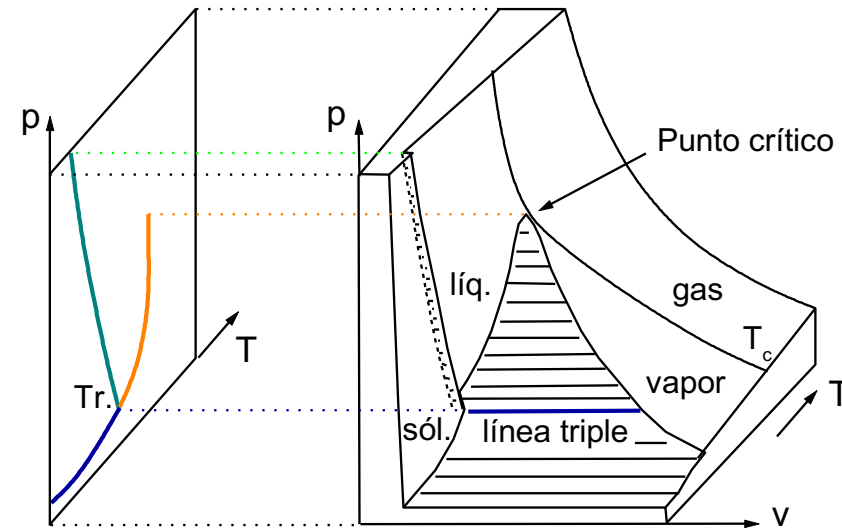
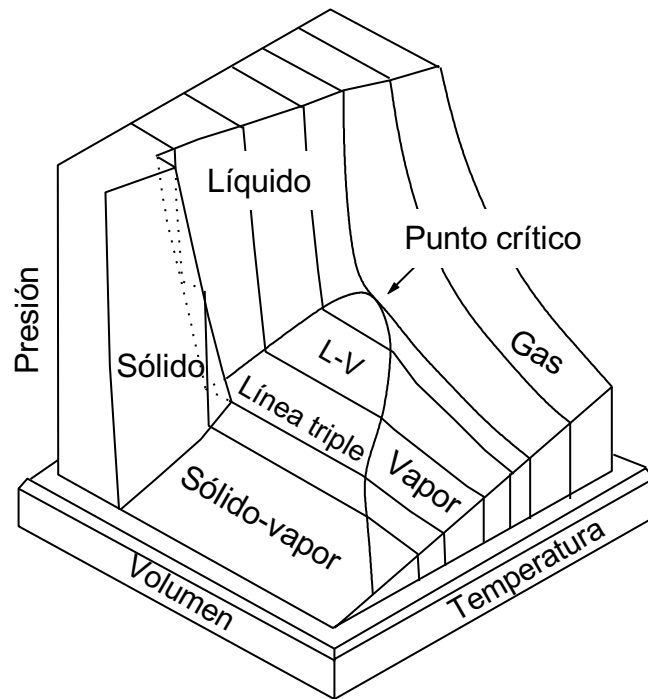
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Superficie $p-v-T$ correspondiente a una sustancia como el dióxido de carbono, que se contrae al solidificarse.

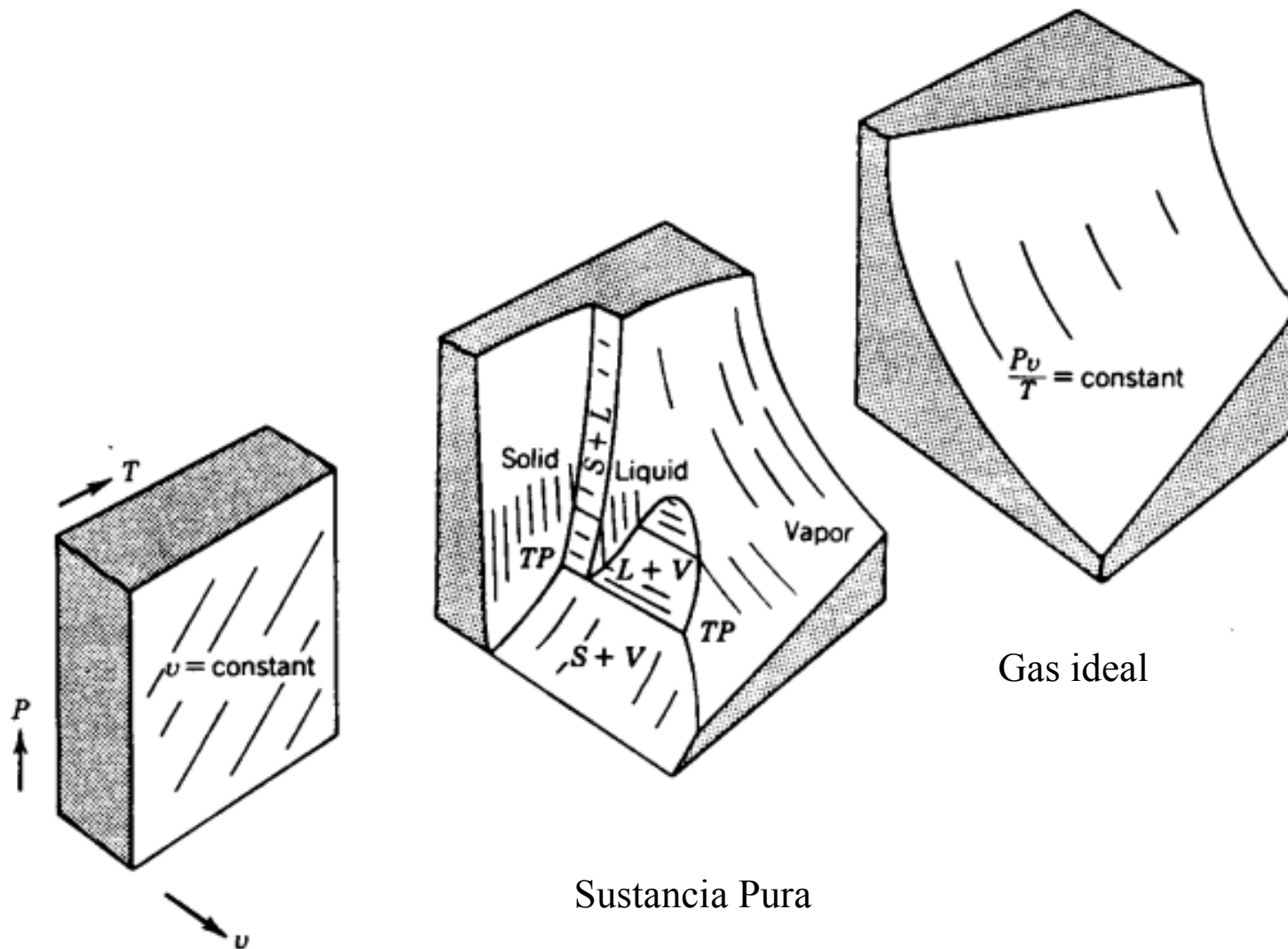


Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Superficie $p-v-T$ correspondiente a una sustancia como el agua, que se dilata al solidificarse.



Diagramas de equilibrio en cuerpos puros



Sustancia Incompresible

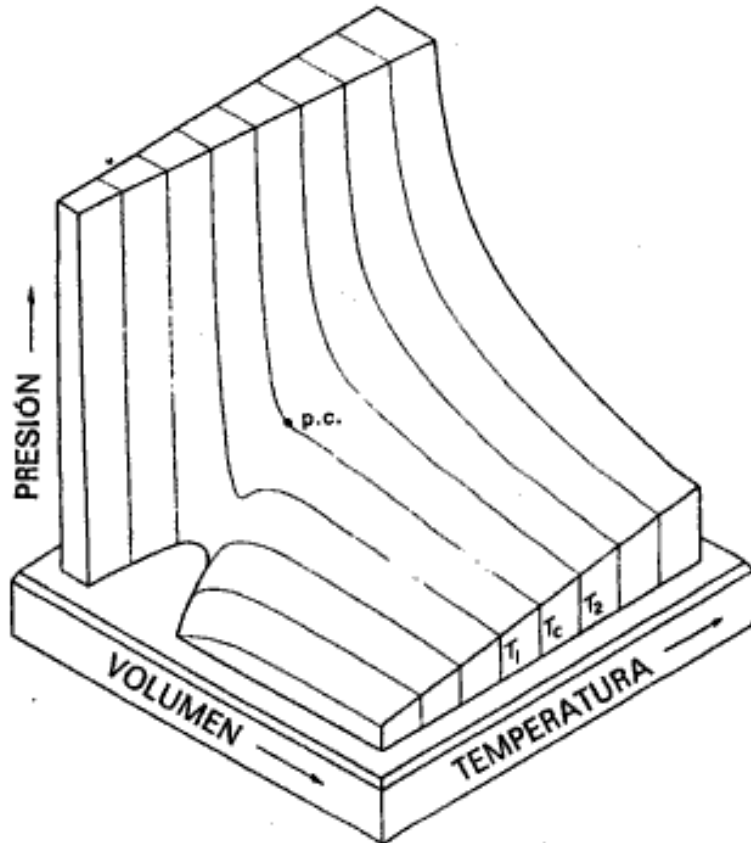
Sustancia Pura

Gas ideal

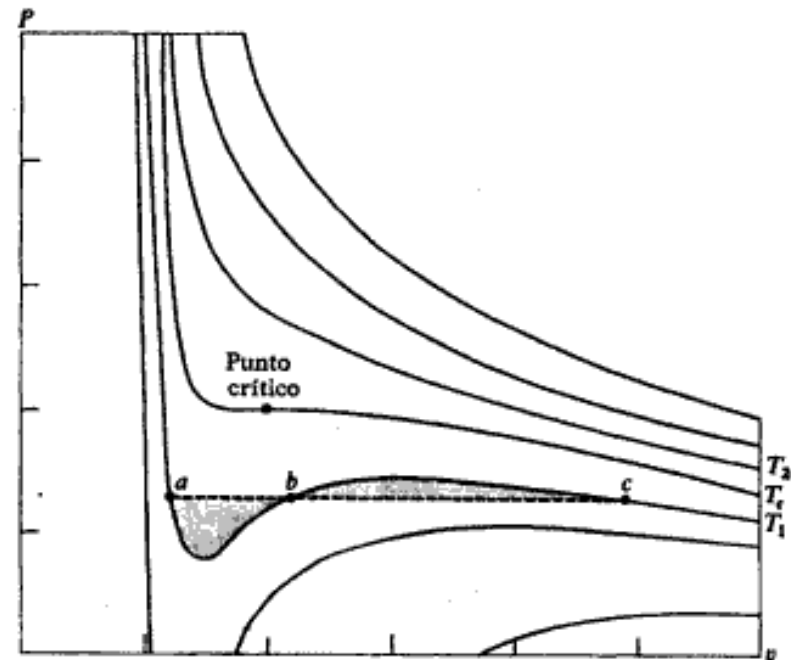
Diagramas de equilibrio en cuerpos puros

Gas de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R T$$



Superficie PVT



Isotermas