

CONSTRUCCIÓN DEL DIAGRAMA DE FASES DEL DIÓXIDO DE CARBONO

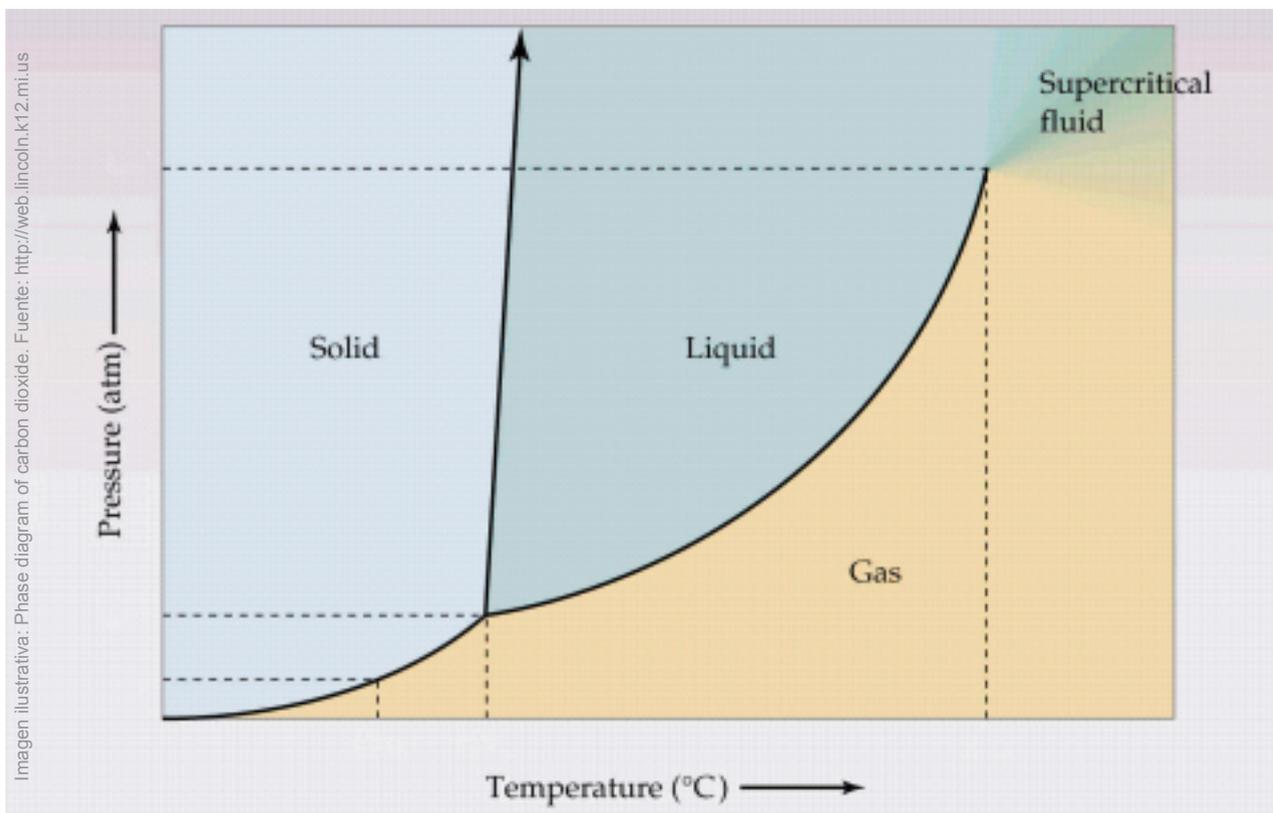
Robert A. Cazar^{1,2}

¹ Escuela Superior Politécnica de Chimborazo

² Grupo Ecuatoriano para el Estudio Experimental y Teórico de Nanosistemas -GETNano

Autor para correspondencia: robert.cazar@gmail.com

Fecha de recepción: 15 de marzo de 2013 - Fecha de aprobación: 25 de julio de 2013



Resumen

El diagrama de fases de una sustancia pura muestra las regiones de presión-temperatura en las que las varias fases de una sustancia (típicamente sólido, líquido y gas) son estables. En este trabajo se detalla la construcción del diagrama de fases del dióxido de carbono a partir de sus valores de punto triple, punto crítico y otras propiedades termodinámicas usando las ecuaciones de fronteras de fases sólido-líquido, líquido-gas y sólido-gas de una sustancia pura. El ejercicio provee una simple e interesante actividad en clase para un curso de química física o de termodinámica.

Palabras clave: Diagrama de fases, CO₂, Punto triple, Punto crítico, Ecuaciones de frontera

Abstract

The phase diagram of a pure substance shows the regions of pressure-temperature in which the several phases of a substance (typically solid, liquid and gas) are stable. In this work, the construction of the carbon dioxide phase diagram from its values of triple point, critical point, and other thermodynamic properties is detailed. The exercise provides a simple, interesting class activity for a physical chemistry or thermodynamics course.

Keywords: Phase diagram, CO₂, Triple point, Critical point, Frontier equations

1. INTRODUCCIÓN

El diagrama de fases de una sustancia pura es sumamente informativo de su comportamiento. Permite, entre otras cosas, visualizar la estabilidad relativa de las diversas fases de la sustancia como función de la temperatura y presión además de predecir y controlar las transiciones entre fases variando aquellas propiedades (Atkins & De Paula, 2008). La Figura 1 muestra el diagrama de fases de una sustancia pura típica.

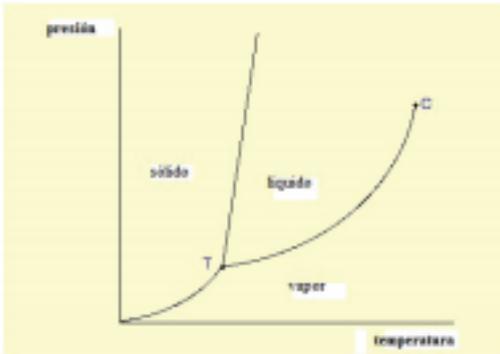


Figura 1. Diagrama de fases de una sustancia pura típica. Los puntos rotulados T y C corresponden al punto triple y al punto crítico, respectivamente.

En el gráfico, las líneas que separan a las fases se denominan fronteras de fases y ellas contienen los valores de presión y temperatura a las que dos fases coexisten en equilibrio. Dos puntos fundamentales del diagrama de fases son el punto triple, combinación de valores de presión y temperatura a los cuales las tres fases coexisten en equilibrio, y el punto crítico, conjunto de valores de presión y temperatura por encima de los cuales desaparece la frontera de fase entre líquido y vapor dando lugar a una sola fase fluida denominada fluido supercrítico (De Voe, 2010). Tanto el punto triple como el punto crítico son únicas para cada sustancia y no pueden ser manipuladas por el observador. Para el agua, por ejemplo, el punto triple ocurre a temperatura de 273.16 K y presión de 0.00611 bar, en tanto que su punto crítico aparece a 647.15 K y 220.89 bar. La presión del punto triple marca la presión más baja a la cual la sustancia puede existir como líquido, por debajo de ella solamente la fase sólida o la fase gaseosa pueden ser encontradas (Levine, 2008).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

La ubicación de las curvas de frontera de fases se calcula aprovechando el hecho que sobre ellas un par de fases coexisten en equilibrio y en consecuencia sus potenciales químicos son iguales (Atkins & De Paula, 2008):

$$\mu_a(p, T) = \mu_b(p, T) \quad (1)$$

En la ecuación (1), a y b son las fases en equilibrio. Solucionando tal ecuación para p como función de T se producen las ecuaciones para las tres

fronteras de fase. Así, la ecuación de la interfase sólido-líquido es:

$$p = p^* + \frac{\Delta H_{fus}}{\Delta V_{fus}} \ln\left(\frac{T}{T^*}\right) \quad (2)$$

En la ecuación (2), ΔH_{fus} y ΔV_{fus} son la entalpía de fusión y el cambio de volumen molar debido a la fusión, respectivamente. Los valores de p^* y T^* corresponden a los del punto triple.

La ecuación de la interfase sólido-vapor es:

$$p = p^* e^{-\frac{\Delta H_{sub}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)} \quad (3)$$

En esta ecuación, ΔH_{sub} es la entalpía de sublimación de la sustancia y R es la constante universal de los gases. Los valores de p^* y T^* nuevamente corresponden a los del punto triple.

La ecuación de la interfase líquido-vapor es muy similar a la anterior:

$$p = p^* e^{-\frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*}\right)} \quad (4)$$

En ella, ΔH_{vap} es la entalpía de vaporización de la sustancia. Puesto que esta curva se extiende desde el punto triple hasta el punto crítico para p^* y T^* se usan dos sets de valores, esto es, los del punto triple para la región de la curva en la vecindad de este punto y los del punto crítico para la región de la curva en las proximidades de este punto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para construir el diagrama de fases del dióxido de carbono se usaron los datos que se listan en la tabla I (Atkins & De Paula, 2008).

Tabla 1. Datos requeridos para construir el diagrama de fases del dióxido de carbono.

Volumen molar del sólido: 28.765 cm ³ /mol
Volumen molar del líquido: 56.423 cm ³ /mol
$\Delta H_{sub} = 25.2$ kJ/mol
$\Delta H_{fus} = 8.3$ kJ/mol
Punto triple: 216.15 K, 5.2 bar
Punto crítico: 304.15 K, 74 bar

Algunos puntos que representan la interfase sólido-líquido del CO₂, obtenidos aplicando la ecuación 2, se muestran a continuación:

Tabla 2. Puntos de la interfase sólido-líquido del CO₂

T(K)	p (bar)
216.15	5.2
218.15	32.8
220.15	60.2
222.15	87.4
223.15	100.8

La siguiente tabla recoge algunos puntos que corresponden a la interfase líquido-gas del CO₂.

Tabla 3. Puntos de la interfase líquido-gas del CO₂

T(K)	p(bar)
216.15	5.2
223.15	7.0
233.15	10.3
243.15	14.8
-	-
-	-
283.15	45.1
293.15	57.6
304.15	74.0

Tabla IV se listan algunos puntos de la interfase sólido-gas del CO_2 :

Tabla 4.: Puntos calculados de la interfase sólido-gas del CO_2

T(K)	p(bar)
203.15	2.1
208.15	3.0
213.15	4.3
216.15	5.2

El gráfico generado al representar los puntos calculados sobre papel milimetrado se muestra en la Figura 2.

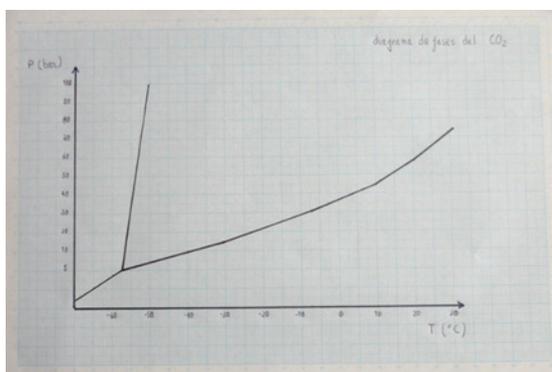


Figura 2. Diagrama de fases del CO_2 obtenido a partir de los cálculos efectuados.

Del diagrama se observa que la curva sólido-vapor tiene pendiente positiva, por tanto la temperatura de fusión del CO_2 , al igual que la de la mayoría de sustancias, aumenta cuando se incrementa la presión a la que está sometido. Muy pocas sustancias, entre

ellas el agua, muestran un comportamiento opuesto al descrito, esto es, una curva sólido-vapor con pendiente negativa. Para tales sustancias el punto de fusión disminuye cuando aumenta la presión a la que están sometidas.

Este comportamiento explica también el hecho que el H_2O , al contrario de la mayoría de sustancias, se expande al congelarse; normalmente, una sustancia se contrae al congelarse (Cengel & Boles, 2009), éste es el caso del CO_2 .

El diagrama de fases del CO_2 también evidencia que a presión ambiental esta sustancia no puede existir en fase líquida, esto se debe a su muy alta presión de punto triple (5.2 bar). Ello explica por qué en condiciones normales de presión la única transición de fase observable en el CO_2 es la sublimación, esto es, el cambio directo de sólido a gas (Atkins & De Paula, 2008).

4. CONCLUSIONES

En este artículo se ha descrito la construcción del diagrama de fases del CO_2 usando las ecuaciones de fronteras de fases y ciertos datos termodinámicos de esta sustancia. El diagrama obtenido permite visualizar las regiones p - T en las que son estables las fases líquida, sólida y gaseosa del CO_2 y entender cómo se puede controlar aquellas variables para producir transiciones entre estas fases. El trabajo provee una actividad en clase simple y atractiva para un curso de química física o termodinámica.

Referencias

- Atkins, Peter. & De Paula, Julio. Physical Chemistry, 8th edition. New York: W. H. Freeman, 2006.
 Cengel, Yunius. & Boles, Michael. Termodinámica, 6ta edición. México: McGraw Hill, 2009
 De Voe, Howard. Thermodynamics and Chemistry, 2nd edition. Maryland: Creative Commons, 2010
 Levine, Ira. Physical Chemistry 6th edition. Boston: McGraw Hill, 2008.