

TEMPERATURA Y PRESION CRITICA

La condensación es lo contrario de la evaporación. En principio, un gas se puede licuar por cualesquiera de las dos técnicas siguientes. Al enfriar una muestra de gas disminuye la energía cinética e sus moléculas, por lo que éstas se agregan y forman pequeñas gotas de líquido. De manera alternativa se puede aplicar presión al gas. La compresión reduce la distancia promedio entre las moléculas de tal forma que se mantienen unidas por atracción mutua. Los procesos de licuefacción industrial utilizan una combinación de estos dos métodos.

Toda sustancia tiene una *temperatura crítica* (T_c , por arriba de la cual la fase gaseosa no se puede licuar, independientemente de la magnitud de la presión que se aplique. Ésta es también la *temperatura más alta a la cual una sustancia puede existir en forma líquida*. Dicho de otro modo, por arriba de la temperatura crítica no hay una distinción fundamental entre un líquido y un gas: simplemente se tiene un fluido. La *presión crítica* (P_c) es la *mínima presión que se debe aplicar para llevar a cabo la licuefacción a la temperatura crítica*.

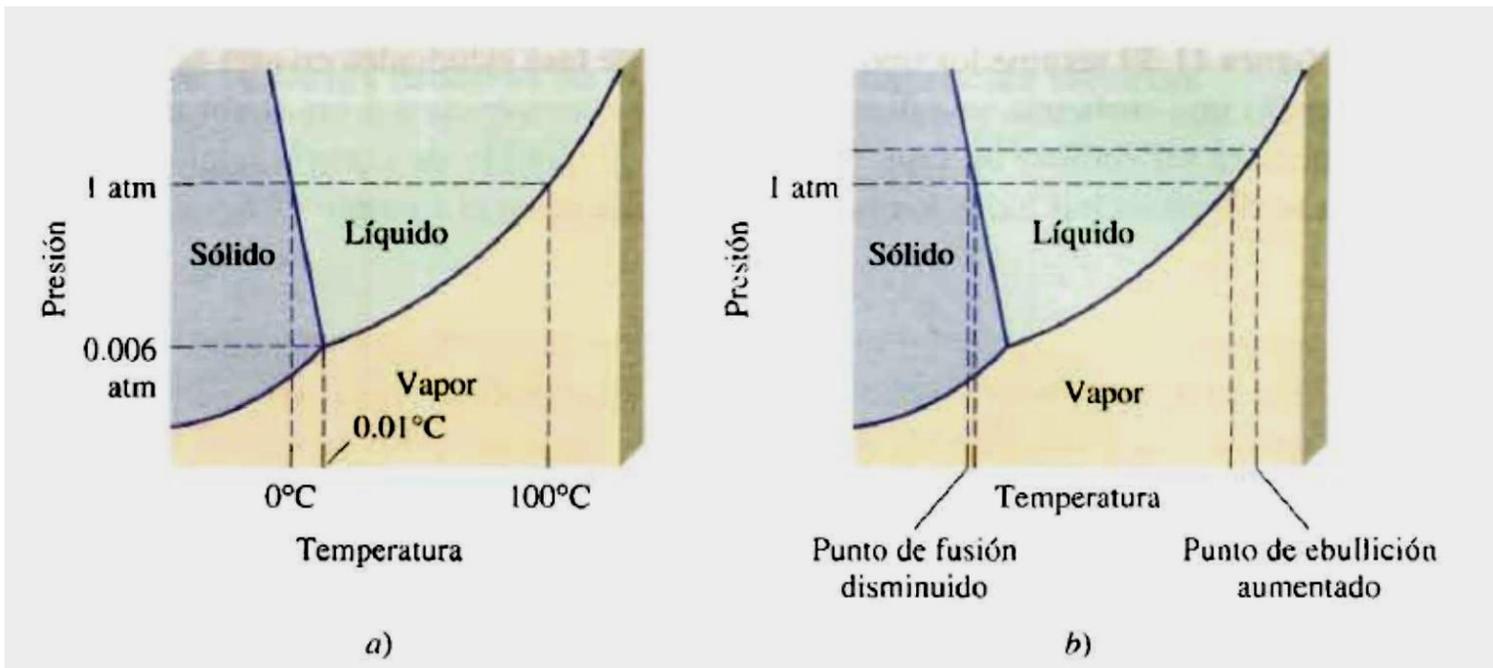
Tabla 11.7 Temperaturas y presiones críticas de sustancias selectas

Sustancia	T_c (°C)	P_c (atm)
Amoniaco (NH ₃)	132.4	111.5
Argón (Ar)	-186	6.3
Benceno (C ₆ H ₆)	288.9	47.9
Dióxido de carbono (CO ₂)	31.0	73.0
Etanol (C ₂ H ₅ OH)	243	63.0
Éter dietílico (C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅)	192.6	35.6
Mercurio (Hg)	1 462	1 036
Metano (CH ₄)	-83.0	45.6
Hidrógeno molecular (H ₂)	-239.9	12.8
Nitrógeno molecular (N ₂)	-147.1	33.5
Oxígeno molecular (O ₂)	-118.8	49.7
Hexafluoruro de azufre (SF ₆)	45.5	37.6
Agua (H ₂ O)	374.4	219.5

DIAGRAMAS DE FASE

Las relaciones completas entre las fases sólida, líquida y de vapor se representan mejor en un solo gráfico conocido como diagrama de fases. Un *diagrama de fases* resume las condiciones en las cuales una sustancia existe como sólido, líquido o gas.

Diagrama de fase del agua: El gráfico se divide en tres regiones y cada una representa una fase pura. La línea que separa cualesquiera dos regiones indica las condiciones en las que estas dos fases pueden estar en equilibrio. Por ejemplo, la curva trazada entre las fases líquida y de vapor muestra la variación de la presión de vapor con la temperatura. Del mismo modo, las otras dos curvas indican las condiciones para que se establezca un equilibrio entre el hielo y el agua líquida, y entre el hielo y el vapor de agua. (Observe que la línea que limita las fases sólida-líquida tiene pendiente negativa.) El punto en el que se unen las tres curvas se denomina *punto triple*, y corresponde a la *única condición en la que las tres fases pueden estar en equilibrio recíproco*. Para el agua, este punto está 0,006 atm y 0,01 °C.



Los diagramas de fases permiten predecir los cambios en el punto de fusión y en el punto de ebullición de una sustancia debido a los cambios de la presión externa. También permiten anticipar las direcciones de las transiciones de las fases producidas por los cambios de temperatura y presión.

Los puntos normales de fusión y de ebullición del agua a 1 atm de presión son 0 °C y 100 °C, respectivamente. ¿Qué pasaría si el agua se fundiera o hirviera a alguna otra presión? La figura muestra que si la presión aumenta por arriba de 1 atm, aumentará el punto de ebullición y disminuirá el punto de fusión. Una disminución en la presión producirá un menor punto de ebullición e incrementará el punto de fusión.

Dióxido de carbono: El diagrama de fases del dióxido de carbono tiene mucha semejanza con el del agua, con una excepción importante: la pendiente de la curva entre las fases sólida y líquida es positiva. De hecho, esto es válido para casi todas las demás sustancias. El agua se comporta de otra forma porque el hielo es *menos* denso que el agua líquida. El punto triple del dióxido de carbono está a 5,2 atm y -57°C.

Conviene hacer una observación interesante acerca del diagrama de fases de la figura. Como se ve, toda la fase líquida está muy por arriba de la presión atmosférica; por consiguiente, es imposible que el dióxido de carbono sólido se funda a la presión de 1 atm. En cambio, cuando el CO₂ sólido se calienta a -78°C se sublima. De hecho, el dióxido de carbono sólido se conoce como hielo seco porque parece hielo y *no se funde*. Por esta propiedad, el hielo seco se utiliza como refrigerante.

