

CAPITULO 6. TRANSFORMACIONES Y EQUILIBRIO DE FASES.

6.1 Superficies termodinámicas.

Constituye un hecho de la experiencia el que sistemas termodinámicos consistentes en una substancia única de composición química constante (conocidos comúnmente como "sistemas simples" o "sistemas de una componente" o simplemente como "sustancias puras"), se presentan en estados de equilibrio homogéneos en que la substancia está en su totalidad bajo la forma de una sola fase o estado de agregación - ya sea éste sólido, líquido o gaseoso - o en estados no-homogéneos en que coexisten en equilibrio dos o más de dichas fases. Esto depende en última instancia de las condiciones de temperatura y presión a las que la substancia se encuentre en equilibrio, algo con lo que ya nos hemos encontrado en el capítulo anterior al estudiar el comportamiento de los gases reales bajo su temperatura crítica.

La abundante información experimental disponible para algunas de estas sustancias puras ha permitido en algunos casos construir, punto a punto, las superficies de estado termodinámicas correspondientes, en un espacio (P, V, T) , tal como se indica en el centro de la figura (6.1). Estas superficies son de gran ayuda para visualizar el comportamiento de estos sistemas

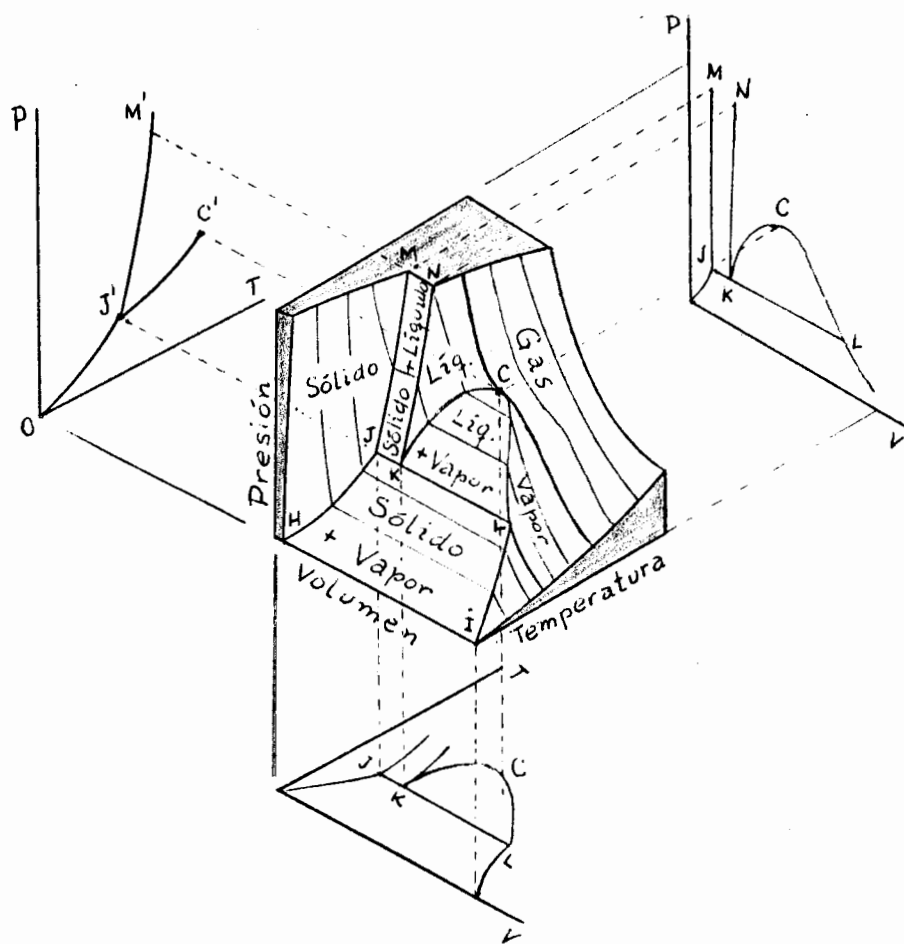


Fig. 6.1

Sobre la superficie representada en la figura se han indicado los distintos dominios en que la sustancia se

encuentra en fase única, así como también aquellos que corresponden a situaciones de equilibrio en que coexisten dos y tres fases diferentes.

En particular, los dominios en que coexisten dos fases resultan ser superficies cilíndricas (regladas), de generatrices normales al plano P-T de coordenadas, mientras que el correspondiente a la coexistencia de tres fases, se reduce a una recta, intersección de las superficies anteriores.

De esta manera, al proyectar sobre el plano P-T todos los estados de igual presión y temperatura, pero distintos volúmenes, que son precisamente aquellos de coexistencia de fases en equilibrio, se obtiene una proyección única. El conjunto de estos puntos se ubican sobre tres curvas que se cortan en un punto, el punto triple, y conforman el llamado diagrama P-T de la sustancia o diagrama de fases.

En figura (6.1), la región sólido + líquido se proyecta en consecuencia sobre el plano P-T según la línea J'M' que denominamos curva de fusión. La región líquido + vapor se proyecta asimismo como la curva de vaporización J'C' y finalmente la región sólido + vapor da origen en igual forma a la curva de sublimación J'O.

Para una sustancia como la representada en la figura (6.1), con una sola fase sólida y cuyo volumen en fase líquida es mayor que el correspondiente volumen en fase sólida, las tres superficies de coexistencia se cortan según una recta como la JKL cuyos puntos representan estados en que coexisten en equilibrio tres fases de la misma sustancia: sólido+líquido+vapor. Esta última situación se da para un valor bien determinado tanto de la temperatura (temperatura del punto triple), como de la presión y que dependen de la naturaleza de la sustancia. En el diagrama P-T correspondiente esta línea se proyecta en el punto triple J'. Finalmente el punto C' sobre este mismo diagrama representa el punto crítico de la sustancia.

En la figura (6.2) se ha representado una sustancia cuyo volumen en fase líquida es menor que en fase sólida (se contrae al fundirse). Un ejemplo característico lo constituye el agua.

Se acostumbra también a considerar como fases bajas las que puede presentarse la materia, a las diferentes formas estructurales - cristalinas o magnéticas - que exhiben mu-

chos sólidos y algunos líquidos bajo determinadas condiciones de temperatura y presión.

Estas formas corresponden a nuevos estados de agregación de las moléculas que componen la sustancia, observándose en general que a medida que se baja la temperatura la materia tiende a formas más altamente organizadas. El relieve de la superficie de estado presenta en estos casos regiones adicionales correspondientes.

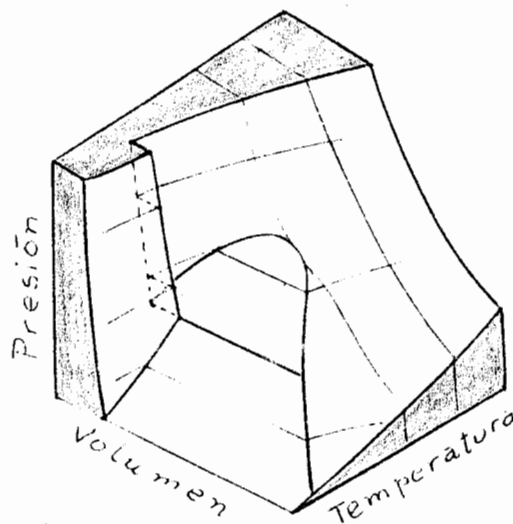


Fig. 6.2

Un ejemplo digno de mención especial lo constituye el helio con dos puntos triples o temperaturas para las que coexisten tres fases, aunque ninguna de ellas corresponde al caso sólido + líquido + vapor. En el punto triple superior coexisten la fase sólida con dos fases líquidas distintas formadas por los llamados helio líquido I y helio líquido II respectivamente, de propiedades diferentes.

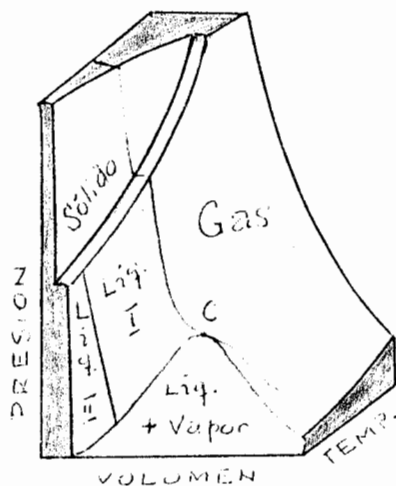


Fig. 6.3a

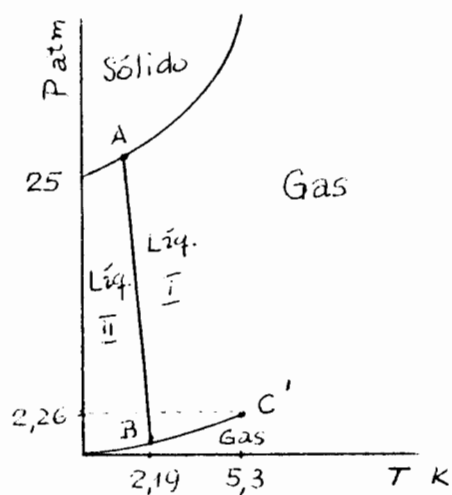


Fig. 6.3b

En el punto triple inferior, conocido mejor como punto λ , coexisten los líquidos I y III con su vapor ($T = 2,19^\circ\text{K}$; $P = 0,0508 \text{ atm}$).

Otra particularidad exhibida por el helio es que no es posible obtenerlo en fase sólida a una presión por debajo de las 25 atm, no importa cuanto se le enfríe.

6.2 Transformaciones de fase.

Estudiemos ahora en particular algunas transformaciones de fase conocidas como transformaciones de primer orden.

A los pasos de una sustancia desde la fase sólida a la líquida o directamente a la gaseosa los denominaremos *fusión* y *sublimación* respectivamente y al paso desde fase líquida a gaseosa, *vaporización*. A las transiciones en el sentido inverso, es decir desde la fase gaseosa a las fases líquida o sólida las denominaremos *condensación* a *fase líquida* o a *fase sólida*, respectivamente y finalmente a la transición desde fase líquida a la sólida, *solidificación*.

Estos pasos de uno a otro estado de agregación para una sustancia pura pueden obtenerse de diversas maneras de acuerdo a como se haga variar la temperatura y la presión de la misma.

Un procedimiento común consiste en calentar o enfriar la sustancia a presión constante, que en muchos casos suele ser la misma presión atmosférica. Para describir el comportamiento del sistema durante dicho proceso resulta conveniente valerse de los diagramas P-T y P-V correspondientes.

La fig. 6.4 corresponde al diagrama T-P o *diagrama de fases* en que las líneas llenas dividen al plano en regiones cuyos puntos corresponden a valores de presión y temperatura para los que la sustancia se encuentra completamente en fase sólida, líquida o gaseosa. Las líneas mismas representan las condiciones para las que la sustancia se descompone en dos fases en equilibrio. En esta figura, un proceso isobárico reversible como el propuesto queda representado por una recta horizontal que, de acuerdo a las regiones que atraviesa, presenta distintas características. Analizaremos por lo tanto los casos correspondientes a las rectas de trazos I, II y III.

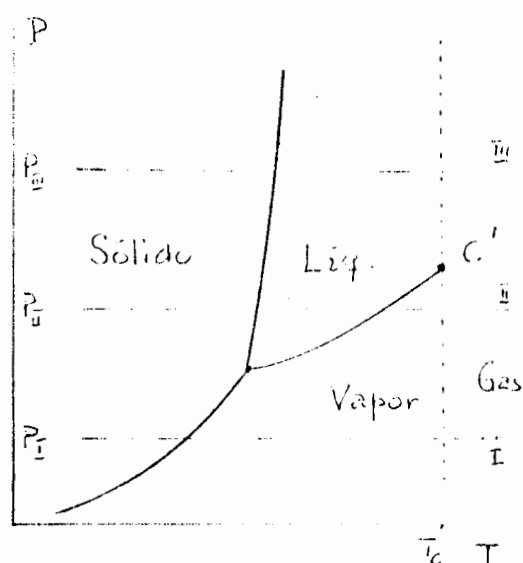


Fig. 6.4

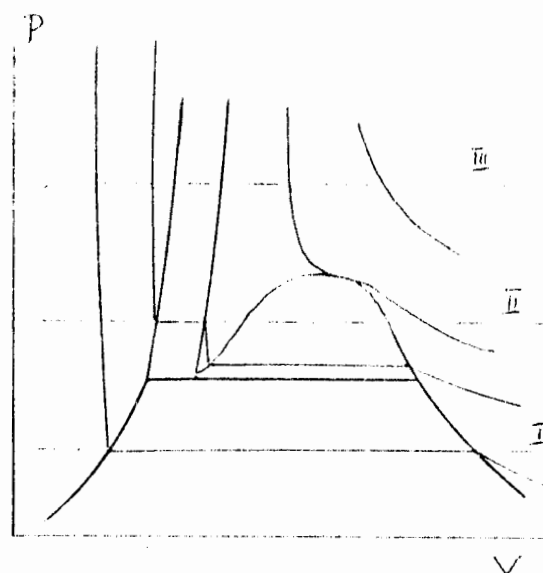


Fig. 6.5

En el primer caso, para calentar isobáricamente el sólido que se encuentra inicialmente a baja temperatura, debe entregársele calor a la presión constante P_I . Como consecuencia de esto, el sólido se dilata y su temperatura asciende gradualmente a medida que se le entrega calor para estabilizarse posteriormente en un valor bien determinado, conocido como punto de sublimación, temperatura para la cual parte del sólido comienza a vaporizarse. Al continuar agregando calor al sistema se consigue que una mayor proporción de la masa del sólido sublime y la temperatura sólo vuelve a ascender una vez que la totalidad de la masa del sistema se encuentra en fase vapor (gaseosa). Esta situación corresponde en el diagrama de fases al punto en que la isóbara $P = P_I = \text{cte}$ corta a la curva de sublimación.

El calor entregado a la unidad de masa de sustancia para transformarla de fase sólida a gaseosa recibe el nombre de *calor de sublimación* y es característico de ella, tal como su punto de sublimación.

Si ahora, por el contrario, procedemos a enfriar isobáricamente la misma sustancia, el proceso es el inverso: el vapor se condensa a fase sólida y el calor de condensa-

ción correspondiente, es decir, el calor que es necesario extraerle por unidad de masa para pasar de la fase vapor a la fase sólida, es igual en magnitud a su calor de sublimación. La temperatura a que se realiza esta transformación es también la misma que para el caso inverso.

En el diagrama P-V (Fig. 6.5) se observa claramente la constancia de la temperatura durante la transición de fase para este proceso isobárico. En este diagrama las líneas gruesas delimitan las áreas de existencia y coexistencia de fases y en líneas delgadas se han representado algunas isotermales.

Al igual que en el caso anterior examinemos el proceso isobárico a la presión $P = P_{II}$ sobre el diagrama de fases. Notamos que el sólido se calienta al entregarle calor hasta alcanzar una temperatura para la cual comienza a licuarse (punto de fusión). Mientras dura la fusión, esta temperatura permanece constante y sólo una vez que la totalidad de la sustancia se encuentra en fase líquida comienza nuevamente a ascender. Llega posteriormente un momento en que un nuevo cambio de fase tiene lugar - el líquido comienza a vaporizarse - lo que ocurre a una temperatura constante, que depende de la presión, conocida como *punto de vaporización*, o más comunmente como *punto de ebullición*.

En lo que va de esta discusión, los procesos se han supuesto reversibles. En estas condiciones, durante la vaporización por ejemplo, tanto el líquido como su vapor deben encontrarse a igual temperatura y la vaporización se lleva a cabo lentamente en la superficie de separación entre ambas fases. Cuando, por el contrario, el calor se suministra al líquido con rapidez, el proceso se torna turbulento, con formación de burbujas y durante el cual el líquido se encuentra a mayor temperatura que su vapor (líquido sobrecalentado), estado no predicho en figura 6.5. Dicho fenómeno se denomina *ebullición* y el punto de ebullición mencionado más arriba corresponde en este caso a la temperatura del vapor.

En conexión con los cambios de fase descritos se definen los correspondientes calores de fusión y de vaporización como así mismo los calores de condensación y solidificación de los procesos inversos.

Por último, para el proceso a $P = P_{III} = \text{cte.}$, Fig. 6.4, el sólido se calienta hasta licuarse totalmente. Luego continúa calentándose el líquido, pero esta vez, al alcan-

zaese el valor de la temperatura crítica T_c de la sustancia, es decir, la temperatura más alta a que ésta puede existir como líquido, se transforma en gas en forma casi imperceptible (continuidad de los estados líquido y gaseoso).

Una discusión similar podría también realizarse, por ejemplo, para compresiones reversibles isotermales de la sustancia, procesos representados en el diagrama de fases mediante rectas verticales $T = \text{cte.}$, contemplando también distintos valores de esta temperatura.

En general hemos visto que los cambios de fase examinados se producen a una temperatura característica que depende de la presión a que se encuentra sometida la sustancia y que además, durante la transformación, se intercambia calor entre sistema y medio.

Para una transformación de fases reversible, un mol de la sustancia experimenta una variación de entropía expresable como:

$$\Delta s = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T} = \frac{\lambda_{12}}{T} \quad (6.1)$$

en que $Q \equiv \lambda_{12}$ es el calor absorbido o cedido por un mol de la sustancia, según el caso, al pasar íntegramente de una fase a otra y T la temperatura característica a que se produce dicho cambio.

De la primera ley de la Termodinámica se obtiene:

$$\begin{aligned} Q &= \Delta u + P\Delta v \\ &= \Delta u + \Delta(Pv) - v\Delta P \\ &= \Delta h - v\Delta P \end{aligned}$$

que aplicado a la transformación anterior ($P = \text{cte.}$), nos conduce a

$$Q = \Delta h \quad (6.2)$$

es decir, que el calor total intercambiado para producir el cambio de fase queda expresado mediante la variación de en-

talpía correspondiente experimentada por la substancia.

$Q - \lambda$ es el calor de cambio de fase o "calor latente de cambio de fase", teniéndose que:

$$\Delta s = \frac{\lambda}{T} = \frac{\Delta h}{T} \quad (6.3)$$

Tabla 6.1 Calores Latentes y Puntos de Fusión y Ebullición a $P = 1$ At.

Substancia	Pto. de Fusión °C.	Calor de Fusión cal/g.	Pto. de Ebullición °C.	Calor de Vaporización cal/g.	Peso Molecular.
Helio (^3He)			-269,8		3,016
Helio (^4He)	-272		-268,9	5,97	4,003
Hidrógeno	-259,1	13,9	-262,7	106,7	2,016
Oxígeno	-218,4	3,3	-183,0	51	31,999
Agua	0,0	80	100,0	359,4	18,015
Mercurio	- 38,9	2,8	359,9	69,7	200,59
Plomo	327,4	5,9	1620		207,19
Plata	960,5	26	1950	552	107,87
Cobre	1083,0	48,9	2595	1145	63,54
Hierro	1535	63,7	3200	1110	55,85
Tungsteno	3390	45,7	5900	460	183,85

El valor de λ depende en general de T y P , especialmente si una de las fases es un vapor.

Transiciones de fase para las que $\lambda \neq 0$, como la recién examinadas, reciben el nombre de transiciones de primer orden. Según (6.3), para ellas debe cumplirse entonces que

$$\Delta s = s_f - s_i \neq 0. \text{ Además se tiene que } \Delta v \neq 0. \quad (6.4)$$

Estas dos condiciones son equivalentes a afirmar que las primeras derivadas de la función de Gibbs correspondiente :

$(\frac{\partial g}{\partial T})_P = -s$ y $(\frac{\partial g}{\partial P})_T = v$, son discontinuas para la temperatura y presión del cambio de fase. Se tiene entonces,

$$(\frac{\partial g}{\partial T})_P \neq 0 \quad \text{y} \quad (\frac{\partial g}{\partial P})_T \neq 0 \quad (6.5)$$

Diversas transformaciones alotrópicas en sólidos constituyen otros tantos ejemplos de este mismo tipo de transiciones.

6.3 Equilibrio de fases. Ecuación de Clausius-Clapeyron.

Cuando se desea establecer las condiciones de equilibrio de un sistema, la elección del criterio a emplear dependerá de la naturaleza de los vínculos a que éste se encuentre sometido. En nuestro caso particular del equilibrio de dos fases de una misma sustancia pura, supondremos que dicho equilibrio se lleva a cabo a la misma temperatura y presión constantes del medio exterior que circunda al sistema. Parece así obvio el valernos de su función de Gibbs $G(T,P)$ para esta tarea, ya que, tratándose sólo de trabajo $P\Delta V$ el que tendría lugar durante la transformación de parte del sistema de una a otra fase, resulta así según (2.112) que

$$\Delta G \leq 0 \quad (6.6)$$

y por lo tanto la situación de equilibrio estable bajo las condiciones anotadas queda caracterizada por el hecho que la función de energía libre de Gibbs del sistema debe ser mínima.

Consideremos entonces n moles de una sustancia pura en equilibrio, de modo que n_1 moles se encuentra en fase 1 y n_2 en fase 2, con la condición

$$n = n_1 + n_2 = \text{constante} \quad (6.7)$$

Llamando $g_1(T,P)$ y $g_2(T,P)$ a las funciones de Gibbs molares correspondientes a cada fase se tendrá:

$$G = n_1 g_1 + n_2 g_2 \quad (6.8)$$

que según (6.7) puede escribirse

$$G = n_1 g_1 + (n - n_1) g_2 \quad (6.9)$$

Para T y P constantes, G en (6.9) depende únicamente de n_1 y por lo tanto

$$dG = g_1 dn_1 - g_2 dn_1 = 0 \quad (6.10)$$

o

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P} = g_1 - g_2 = 0 \quad (6.11)$$

$$\text{de donde} \quad g_1 = g_2 \quad (6.12)$$

Resulta así, como condición necesaria para el equilibrio estable de dos fases de una substancia en cantidades arbitrarias n_1 y n_2 compatibles con (6.7), que las funciones de Gibbs molares g_1 y g_2 deben ser iguales. Dicho en otras palabras, a lo largo de una cualquiera de las líneas de equilibrio de fases en el diagrama P - T debe cumplirse que $g_1 = g_2$. Se sigue que en particular para el punto triple debe cumplirse que $g_{sól.} = g_{líq.} = g_{vap.}$

De (6.12) se deduce que para dos puntos muy próximos sobre una cualquiera de estas líneas de equilibrio en un diagrama P - T se cumplirá que

$$dg_1 = dg_2 \quad (6.13)$$

ésto es,

$$\left(\frac{\partial g_1}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_P dT = \left(\frac{\partial g_2}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial g_2}{\partial T} \right)_P dT$$

o sea,

$$v_1 dP - s_1 dT = v_2 dP - s_2 dT$$

de donde se obtiene finalmente, teniendo en cuenta (6.3),

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{\lambda}{T\Delta v} \quad (6.14)$$

que es la conocida ecuación de CLAUSIUS-CLAPEYRON para transiciones de primer orden.

En los procesos de sublimación, fusión y vaporización es necesario entregar calor al sistema, esto es, $\lambda > 0$. En estos términos, la entalpía del sistema aumenta. La variación de volumen $\Delta v = v_2 - v_1$ experimentada simultáneamente por la sustancia es también positiva, con algunas excepciones. Existen algunos casos para los cuales $\Delta v < 0$ para la fusión, es decir $v_l < v_s$ (se contraen al fundirse), como sucede con el agua.

En general entonces, si $\lambda > 0$ y $\Delta v > 0$, $\frac{dP}{dT} > 0$ y un aumento de la presión exterior produce un aumento en el punto de fusión.

Para las curvas de sublimación y vaporización, $\frac{dP}{dT} > 0$ y la pendiente es siempre positiva.

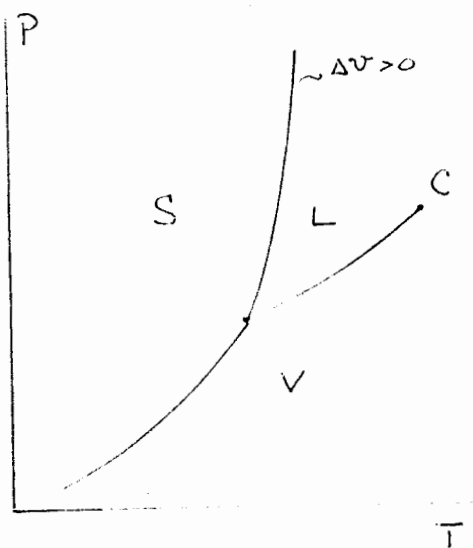


Fig. 6.7

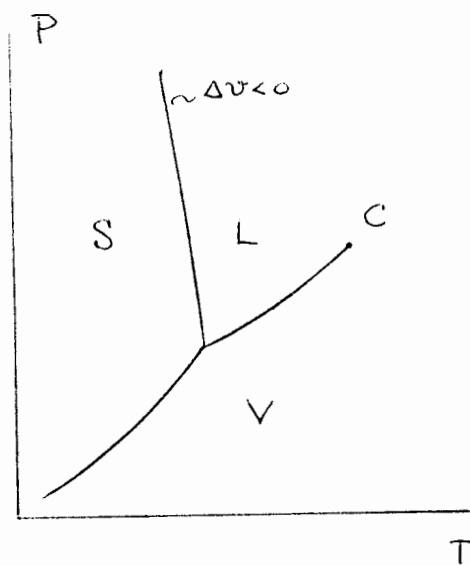


Fig. 6.8

6.4 Ecuación para la curva de vaporización.

Una ecuación aproximada para esta curva puede obtenerse luego de introducir algunas hipótesis simplificadoras. Suponiendo:

a) que el volumen molar del líquido se puede despreciar frente al volumen molar del vapor correspondiente, es decir que si

$$v_v \gg v_l, \quad \Delta v = v_v - v_l \approx v_v$$

b) que si la presión es lo suficientemente baja se puede asimilar al vapor a un gas ideal:

$$v_v \approx \frac{RT}{P}$$

entonces, de acuerdo con la ecuación (6.14) se tiene

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda P}{RT^2} \quad \text{o} \quad \frac{dP}{P} = \frac{\lambda}{R} \frac{dT}{T^2}$$

Si finalmente suponemos todavía que λ sea aproximadamente independiente de la temperatura, por integración se obtiene:

$$\text{Log } P = - \frac{\lambda}{RT} + B \quad (6.15)$$

en que B es una constante de integración.

Resulta sorprendente la excelente concordancia observada entre los valores obtenidos mediante esta relación y los valores experimentales correspondientes. En algunas tablas aparece

$$\text{Log } P = - \frac{A}{T} + B$$

en que las constantes A y B se encuentran tabuladas.

Problemas Resueltos.

1. a) Calcular la temperatura de ebullición del agua a la presión de 2 atm, sabiendo que $\lambda = 4,07 \times 10^4 \text{ Joule mol}^{-1}$ a la presión de 1 atm y 100°C .

b) Determinar la variación dT/dP del punto de fusión del agua con la presión.

A 1 atm y 0°C , las densidades correspondientes son:

$$\rho_a = 0,9997 \text{ g/cm}^3 \quad \text{y} \quad \rho_h = 0,9168 \text{ g/cm}^3$$

y el calor latente de fusión $\lambda_f = 80 \text{ cal/g}$.

Solución.

a) de (6.15) podemos escribir,

$$\text{Log } \frac{P_1}{P_2} = - \frac{\lambda}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

En nuestro caso,

$$\text{Log } \frac{1}{2} = - \frac{4,07 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left(\frac{1}{373,15 \text{ K}} - \frac{1}{T_2} \right)$$

de donde se obtiene

$$T_2 = 394 \text{ K} \approx 121^\circ\text{C}$$

b) En general, de la definición de densidad media $\rho = \frac{m}{V}$ se obtiene el volumen específico $v = \frac{V}{m} = \frac{1}{\rho}$

$$\text{Así } v_a = \frac{1}{\rho_a} = \frac{1}{0,9997} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)^{-1} = 1,00030 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{y } v_h = \frac{1}{\rho_h} = \frac{1}{0,9168} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)^{-1} = 1,09075 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{de donde } \Delta v = 1,00030 - 1,09075 = - 0,09045 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{y } \frac{dT}{dP} = \frac{80 \text{ cal/g}}{273,15 \text{ K} (-0,09045 \text{ cm}^3/\text{g})} = - 3,238 \frac{\text{cal}}{\text{K cm}^3}$$

$$1 \text{ atm} = 1012803 \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2}; \quad J = 4,1858 \times 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{cal}}$$

$$1 \text{ atm} = \frac{1012803}{4,1858 \times 10^7} = 24,196 \times 10^{-3} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3}$$

De este modo

$$\frac{dP}{dT} = \frac{-3,238}{24,196 \times 10^{-3}} = -133,82 \frac{\text{atm}}{\text{K}}$$

$$o \quad \frac{dT}{dP} = -0,0075 \frac{\text{K}}{\text{atm}}$$

Estos resultados indican que en el caso del agua la curva de fusión es de una pendiente muy elevada. Es necesario aumentar la presión en 133 atm. para hacer descender en 1 grado la temperatura del punto de fusión.

2. a) Mostrar que para una fase única se cumple:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{c_p}{Tv\beta} \quad \text{para un proceso adiabático cuasiestático.}$$

b) Determinar $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$ para hielo a -3°C con los datos:

$$c_p = 0,48 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}; \quad v = 1,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1};$$

$$\beta = 158 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

c) Si el hielo se encuentra originalmente a -3°C y 1 atm y luego se aumenta la presión adiabáticamente hasta alcanzar su punto de fusión, determinar la temperatura y presión a que esto ocurre.

Solución.

a) Para un proceso adiabático cuasiestático, $s = \text{cte.}$,
luego

$$ds = 0 = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

o sea

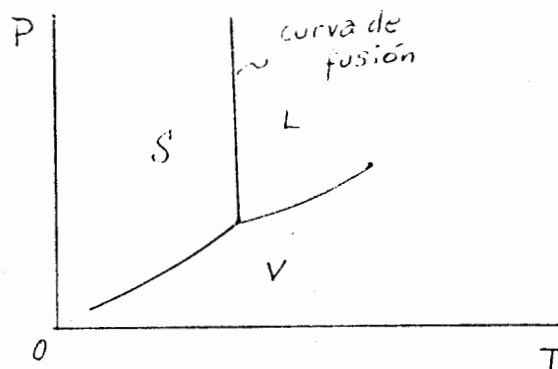
$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T$$

Pero $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - v\beta$ y $c_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$

Así que $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{c_p}{Tv\beta}$

b) $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{0,48 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}}{270 \text{ K} \times 1,09 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \times 158 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}} = 10,32 \frac{\text{cal}}{\text{K cm}^3}$

c)



La curva de fusión correspondiente al agua en un diagrama P-T es prácticamente una recta, que pasa por el punto triple, de coordenadas $P = 4,58 \text{ mm de Hg}$ y $T = 273,16 \text{ K}$ con pendiente, $dP/dT = -133,8 \frac{\text{atm}}{\text{K}}$ según resultado parte b), problema anterior.

La ecuación de esta recta será entonces, expresando la presión en atm:

$$(P - 0,006) = -133,8 (T - 273,16)$$

o sea $P = -133,8 T + 36549 \quad (i)$

Ahora, según resultado b) de este problema 2, el

coeficiente adiabático $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = + 426,5$ para el hielo a -3°C , lo que permite representar la compresión adiabática por una recta de pendiente $426,5 \frac{\text{atm}}{\text{K}}$ que pasa por el punto de coordenadas $P = 1 \text{ Atm.}$ y $T = 270,15 \text{ K.}$, ésto es,

$$P - 1 = 426,5 (T - 270,15)$$

o sea

$$P = 426,5 T - 426,5 \cdot 270,15 + 1$$

$$P = 426,5 T - 115.218 \quad (\text{ii})$$

La intersección de esta recta con la recta de fusión (i) da las condiciones de temperatura y presión a que se produce la fusión del hielo:

$$- 133,8 T + 36.549 = 426,5 T - 115.217$$

$$T = \frac{151.766}{560,3} = 270,87 \text{ K} = - 2,28^\circ\text{C.}$$

Para la presión correspondiente se obtiene, reemplazando en (i):

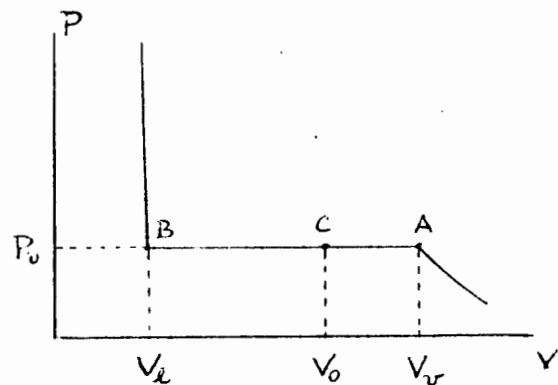
$$P = 306 \text{ Atm.}$$

8. Para una cierta temperatura dada T se tienen n moles de una sustancia pura en la forma de fase líquida y una fase vapor coexistiendo en equilibrio a la presión de vapor $P(T)$. Determinar la razón $n_l : n_v$ de los moles de ambas fases cuando el volumen total del sistema es V_0 .

Solución.

Una compresión cuasiestática del sistema en estas condiciones hace variar la proporción $v_l : v_v$.

En un estado intermedio tal como C la proporción $n_1 : n_2$ se determina en la forma siguiente:



$$n = n_{\ell} + n_v = \text{cte} \quad (1)$$

El volumen molar de la fase líquida $v_{\ell}(P,T)$ y el de la gaseosa $v_v(P,T)$ son constantes. Para los estados representados en B y A podemos escribir:

$$V_L = n v_{\ell} \quad \text{y} \quad V_V = n v_v \quad (2)$$

Además, para el volumen total V_0 en el estado C:

$$\begin{aligned} V_0 &= n_{\ell} v_{\ell} + n_v v_v \\ &= n_{\ell} v_{\ell} + (n - n_{\ell}) v_v \\ &= n_{\ell} (v_{\ell} - v_v) + n v_v \end{aligned} \quad (3)$$

Despejando n_{ℓ} :

$$\begin{aligned} n_{\ell} &= \frac{V_0 - n v_v}{v_{\ell} - v_v} = \frac{(V_0 - n v_v) n}{n v_{\ell} - n v_v} \\ \text{o} \\ n_{\ell} &= \frac{V_V - V_0}{V_V - V_L} n \end{aligned} \quad (4)$$

de donde puede también obtenerse

$$\frac{n_{\ell}}{n_v} = \frac{V_V - V_0}{V_0 - V_L} \quad (5)$$

9. Demostrar que para una substancia pura, la presión de vapor P_v , correspondiente al equilibrio de una fase condensada con la fase vapor a la temperatura T cuando se ha agregado un gas inerte que ejerce una presión parcial P_e , queda dada aproximadamente por

$$\text{Log } \frac{P_v}{P_0} = \frac{v_c}{RT} (P - P_0)$$

en que $P = P_v + P_e$, v el volumen molar de la fase condensada y P_0 corresponde a la presión de vapor normal de la substancia.

tancia, esto es, cuando $P_e = 0$.

Solución.

La ley de Dalton establece que la presión total ejercida por una mezcla de gases inertes es igual a la suma de las presiones parciales de cada gas, entendiéndose por presión parcial a la presión individual que ejercería cada gas si por sí solo ocupara el total del volumen disponible para la mezcla.

Por otra parte, el equilibrio de una fase condensada con su vapor implica, como se ha visto anteriormente, que $g_c = g_v$, en que g_c es la función de Gibbs molar de la fase condensada. Si a continuación hacemos variar en un dP la presión total agregando una mayor cantidad de gas inerte, la nueva situación de equilibrio implica que

$$dg_c = dg_v$$

Para $T = \text{cte}$ se tiene que $dg_c = v_c dP$ mientras que $dg_v = v_v dP_v$, de acuerdo con la ley de Dalton.

Igualando ambas expresiones se obtiene:

$$v_c dP = v_v dP_v,$$

expresión que puede integrarse en forma aproximada, suponiendo que el vapor se comporta como un gas ideal y que la densidad del líquido no se ve afectada por la presión P . En esta forma, con

$$v_v \approx \frac{RT}{P_v} ; \quad v_c = \text{cte} \quad \text{y} \quad T = \text{cte}$$

$$\frac{dP_v}{P_v} = \frac{v_c}{RT} dP$$

$$\text{o} \quad \text{Log } P_v = \frac{v_c}{RT} P + \kappa$$

La constante se determina de las condiciones iniciales :

$$P_v = P_o \quad \text{para} \quad P_e = 0$$

Se obtiene así la expresión:

$$\text{Log} \frac{P_v}{P_o} = \frac{v_c}{RT} (P - P_o)$$

10. Se introduce un mol de mercurio líquido en un estanque al vacío de capacidad variable que ha sido fijada inicialmente en 20 lt, calentándolo luego hasta una temperatura de 630 K que corresponde al punto de ebullición normal del Hg.

a) Determinar si en estas condiciones queda algo del mercurio en fase líquida y en que proporción.

b) Determinar, si fuese necesario, a que valor mínimo habría que ajustar el volumen del estanque para que todo el mercurio pasase a vapor no saturado a 630 K.

c) Manteniendo el volumen inicial de 20 lt y bombeando al interior un gas inerte, determinar que presión P_e de este último sería necesaria para que el total del mercurio se vaporizara.

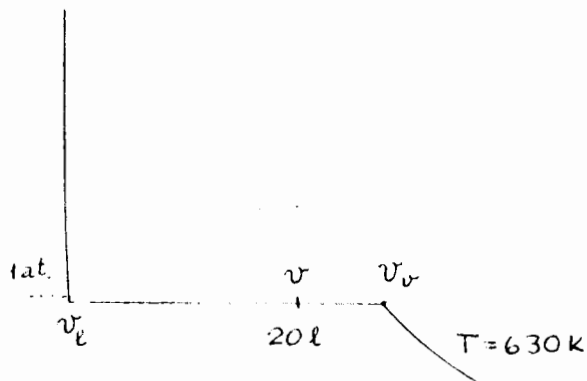
Suponer que el vapor de Hg. se comporta en estas condiciones como un gas ideal y que el mercurio líquido es incompresible, con una densidad a 630 K de $12,8 \text{ g/cm}^3$. Peso molecular del mercurio: 200,61.

Solución.

a) Si 630 K es el punto de ebullición normal, esto significa que la presión de vapor correspondiente es 1 atm.

Además, 1 mol de Hg corresponde a 200,61 gr. de Hg.

En esta forma,



$$v_l = \frac{m}{\rho} = \frac{200,61 \text{ g}}{12,8 \text{ g cm}^{-3}} = 15,7 \text{ cm}^3 = 0,0157 \text{ lt.}$$

v_v puede calcularse aproximando el comportamiento del vapor a baja presión (1 atm) y alta temperatura (630°K) a un gas ideal:

$$v_v = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \text{ mol } 0,0821 \text{ lt atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 630 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 51,72 \text{ lt}$$

En esta forma se comprueba que para $v_0 = 20 \text{ lt}$ el sistema se encuentra descompuesto en dos fases en equilibrio en la proporción, con $n=1$,

$$n_l = \frac{v_v - v_0}{v_v - v_l} = \frac{51,72 \text{ lt} - 20 \text{ lt}}{51,72 \text{ lt} - 0,016 \text{ lt}} = 0,61 \text{ moles}$$

b) El volumen mínimo pedido corresponde precisamente al valor $v_v = 51,72 \text{ lt}$. determinado en a). Al aumentar el volumen habría que entregar calor al sistema para mantener la temperatura en 630 K. Si a partir de ese momento se continúa la expansión isoterma, la presión disminuye.

c) Calcularemos la presión P_e del gas inerte necesaria a partir del resultado del problema anterior:

$$\text{Log } \frac{P_v}{P_0} = \frac{v_l}{RT} (P - P_0)$$

en que $P = P_e + P_v$ y $P_0 = 1 \text{ atm}$.

El volumen molar de la fase líquida es precisamente el valor de v_l ya calculado en a), esto es,

$$v = 0,0157 \text{ lt/mol}$$

Nos resta calcular la presión de vapor P_v correspondiente al mol de mercurio cuando se encuentra enteramente en fase vapor, a la temperatura $T = 630 \text{ K}$ y volumen $v = 20 \text{ lt}$ por efecto de la presión total P . De acuerdo con la ley de Dalton:

$$P_v = \frac{1 \text{ mol} \times 0,082 \text{ lt} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K} \times 630 \text{ K}}{20 \text{ lt}} = 2,58 \text{ atm}$$

es la presión parcial debida al mercurio.

De esta manera:

$$\text{Log} \frac{2,58}{1} = \frac{0,0157}{0,082 \cdot 630} (P-1)$$

y finalmente:

$$P = \frac{0,9478 \times 0,082 \times 630}{0,0157} + 1 = 3119,68 \text{ atm}$$

$$P = P_e + P_v$$

$$y \quad P_e = 3119,68 - 2,58 = 3117 \text{ atm}$$

es finalmente la presión del gas inerte necesaria para que la totalidad del mercurio se vaporice en el volumen de 20 ltros.

11. La presión de vapor P del amoníaco sólido que da expresada mediante la relación $\text{Log } P = 23,03 - 3754/T$ y la del amoníaco líquido por $\text{Log } P = 19,49 - 3063/T$ en que la presión se mide en mm de Hg.

a) Determinar la temperatura del punto triple.

b) Determinar los calores latentes de sublimación, vaporización y fusión correspondiente a esta substancia.

Solución.

Designando por los subíndices 1, 2 y 3 a las fases sólida, líquida y vapor respectivamente, los volúmenes molares, correspondientes para las condiciones T y P los designaremos v_1 , v_2 y v_3 . Asimismo los calores latentes molares de cambio de fase se designarán por:

$$\lambda_{12} = \text{calor latente de fusión} ; \lambda_{23} = \text{calor latente de vaporización y}$$

$$\lambda_{13} = \text{calor latente de sublimación. Se cumple ade}$$

más que $\lambda_{ij} = -\lambda_{ji}$

a) Temperatura del punto triple.

Eliminando P entre las relaciones dadas, que corresponden a las ecuaciones de las curvas de sublimación y vaporización se obtiene una relación para la temperatura que corresponde a la intersección de ambas curvas en un diagrama P-T, es decir correspondiente al punto triple.

$$23,03 - 3754/T = 19,49 - 3063/T$$

$$T = \frac{691}{3,54} = 195,2 \text{ K}$$

b) Determinación de λ_{13} :

Por Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda_{13}}{T(v_3 - v_1)} \approx \frac{\lambda_{13}P}{RT^2} \quad (i)$$

en que el vapor se ha considerado como un gas ideal, despreciando v_1 frente a v_3 .

Pero, de $\text{Log } P = 23,03 - 3754/T$,

$$\frac{d}{dT} (\text{Log } P) = \frac{d \text{Log } P}{dP} \frac{dP}{dT} = \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} = \frac{3754}{T^2}$$

o sea

$$\frac{dP}{dT} = \frac{3754P}{T^2} \quad (ii)$$

Iguando (i) y (ii):

$$\lambda_{13} = 3754R = 3754 \times 8,317 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}} = 31.222 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}}$$

Análogamente, para λ_{23} :

$$\lambda_{23} = 3063 R = 3063 \times 8,317 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}} = 25.475 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}}$$

Cálculo de λ_{12} (calor de fusión)

Es posible transformar el sólido directamente a vapor o pasando a través de la fase líquida y luego a vapor, mediante trayectorias reversibles cada una a temperatura y presión constantes muy próximas a las T_0 , P_0 correspondientes al punto triple. Para ambas trayectorias que conectan los mismos estados inicial y final, las variaciones de la entalpía son iguales y además, por tratarse de transformaciones a presión constante ellas representan el calor transferido durante ellas. Se tiene entonces, por mol,

$$\lambda_{13} = \lambda_{12} + \lambda_{23}$$

$$\text{o} \quad \lambda_{12} = \lambda_{13} - \lambda_{23}$$

Estos calores latentes son todo positivos, así que

$$\lambda_{12} = 31.222 - 25475 = 5747 \frac{\text{Joule}}{\text{mol}}$$

12. Demostrar que en las proximidades del punto triple la pendiente de la curva de sublimación es mayor que la de vaporización.

Solución.

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{subl}} = \frac{\lambda_{13}}{T_0 \Delta v_{31}} \quad \text{y} \quad \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{vap}} = \frac{\lambda_{23}}{T_0 \Delta v_{32}} \quad (\text{i})$$

$$\text{en que } \Delta v_{31} = v_3 - v_1 \quad \text{y} \quad \Delta v_{32} = v_3 - v_2 \quad (\text{ii})$$

Despreciando los volúmenes molares de las fases condensadas frente al volumen v_3 del vapor

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{subl}} = \frac{\lambda_{13}}{T_0 v_3} \quad \text{y} \quad \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{vap}} = \frac{\lambda_{23}}{T_0 v_3} \quad (\text{iii})$$

De la condición $\lambda_{13} = \lambda_{12} + \lambda_{23}$ que se cumple en el punto triple, como todos estos calores son positivos, se tiene que λ_{13} , el calor de sublimación, es mayor que los o-

tros.

De esta manera de (iii) se obtiene por comparación:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{subl}} > \left. \frac{dP}{dT} \right|_{\text{vap}}$$

Otra relación interesante en el punto triple se refiere a las variaciones de volumen.

En la sublimación $\Delta v_{31} = v_3 - v_1$ puede escribirse

$$\Delta v_{31} = v_3 - v_1 = v_3 - v_2 + v_2 - v_1 \\ \Delta v_{32} + \Delta v_{21}$$

en que Δv_{32} es la variación del volumen molar en la vaporización y Δv_{21} la variación correspondiente a la fusión.

13. Demostrar que para una transición de fase de primer orden se cumple que

$$\Delta U = n \lambda \left(1 - \frac{P}{T} \frac{dT}{dP} \right)$$

en que n es el número de moles que experimentan la transformación de fase y ΔU la variación correspondiente de la energía interna..

Solución.

$$\Delta U = n\lambda - P\Delta V \quad (\text{Primera Ley})$$

Eliminando ΔV entre esta ecuación y la de Clausius-Clapeyron.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{n\lambda}{T\Delta V}$$

se obtiene

$$\Delta U = n\lambda \left(1 - \frac{P}{T} \frac{dT}{dP} \right)$$

14. Un tubo vertical abierto en su extremo superior contiene una sustancia simple mantenida en toda su extensión a la temperatura uniforme de -5°C . En estas condiciones se observa que en la parte inferior del tubo la sustancia se encuentra en fase sólida y sobre ella, el resto en fase líquida. Si a continuación se hace variar la temperatura hasta $-5,2^{\circ}\text{C}$ se observa que la interfase sólido-líquido se desplaza hacia arriba en 40 cm.

Si el calor latente de fusión $\lambda_{1,2} = 2 \text{ cal/g}$ y la densidad del líquido $\rho_{\ell} = 1 \text{ g/cm}^3$, determinar la densidad del sólido ρ_s .

Solución.

En general se tiene para iguales masas de sustancia en distintas fases que

$$\frac{V_{\ell}}{V_s} = \frac{\rho_s}{\rho_{\ell}} \quad \text{o} \quad \frac{V_{\ell}}{V_s} = \frac{\rho_s}{\rho_{\ell}} \quad (i)$$

Si el sólido se encuentra abajo se tiene $\rho_s > \rho_{\ell}$ y por lo tanto $V_{\ell} > V_s$ es decir que si una cierta masa de líquido que ocupaba un volumen V_{ℓ} se solidifica, pasa a ocupar un volumen menor V_s dada por

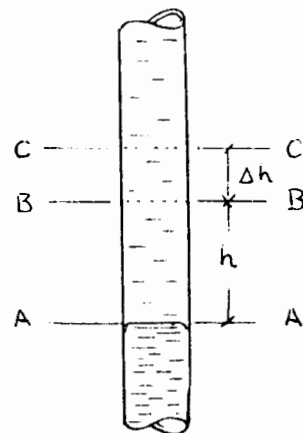
(i). En nuestro problema, al bajar la temperatura en $0,2 \text{ K}$ se congeló una cierta masa de líquido que pasó a ocupar el volumen V_s comprendido entre las secciones A y B del tubo

en que B es la nueva interfase sólido-líquido. Pero esa misma masa de sustancia ocupaba antes de solidificarse el volumen V_{ℓ} comprendido entre las secciones A y C. De (i) podemos escribir:

$$\frac{V_{\ell} - V_s}{V_s} = \frac{\rho_s - \rho_{\ell}}{\rho_{\ell}} \quad (ii)$$

Como $\rho_{\ell} = 1 \text{ g/cm}^3$ y el tubo es de sección constante, podemos poner (ii) como:

$$\frac{\Delta h}{h} = \rho_s \quad \text{o} \quad h = \rho_s \cdot h \quad (iii)$$



siendo h y Δh las distancias entre las secciones transversales AB y BC. Ahora bien, la contracción del líquido que se solidificó ha hecho descender la superficie libre del resto en Δh , lo que significa que la presión en la sección B ejercida por el peso de la columna líquida más la presión atmosférica constante ha disminuido en

$$\begin{aligned}\Delta P &= - \rho_{\ell} \cdot g \cdot \Delta h \\ &= - \rho_{\ell} \cdot g \cdot \rho_s \cdot h\end{aligned}$$

$$\text{con } \rho_{\ell} = 1 \text{ g/cm}^3 ; \quad h = 40 \text{ cm} ; \quad g = 980 \frac{\text{cm}}{\text{seg}^2}$$

$$\Delta P = - 39.200 \rho_s \frac{\text{dina}}{\text{cm}^2} ,$$

descenso correspondiente a la nueva temperatura de equilibrio de $-5,2^{\circ}\text{C}$.

De la ecuación de Clausius-Clapeyron se tiene entonces en forma aproximada:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\lambda_{\text{solidif.}}}{(v_s - v_{\ell})} = \frac{\lambda_{\text{solidif.}}}{T \left(\frac{1}{\rho_s} - 1 \right)}$$

Luego ,

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\lambda_{\text{solidif.}} \times \rho_s}{T (1 - \rho_s)} \quad (\text{iv})$$

Reemplazando en (iv) $\Delta P, \Delta T = - 0,2 \text{ K}$,

$$\lambda_{\text{solidif}} = - \lambda_{\text{fus}} = - 2 \text{ cal/g} = - 2 \times 4,1858 \times 10^7 \text{ erg/g}; \quad T = 268,$$

$$\rho_s = \frac{13,63}{5,25} = 2,6 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

del
el

$\lambda(T)$
ar-

Solución.

Para temperaturas lejanas del punto crítico y bajas presiones podemos hacer uso de la relación aproximada:

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^{(v)} - c_p^{(s)} \quad (i)$$

Deducida en problem 3b de este mismo capítulo. Los paréntesis (v) y (s) identifican valores de c_p y v para fases vapor y sólido respectivamente.

Para el vapor tomado como gas ideal ($c_p = 5R/2$), se tiene:

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{5}{2} R dT - a T^3 dT$$

de donde, por integración:

$$\lambda(T) = \frac{5}{2} RT - \frac{a}{4} T^4 + \lambda_0 \quad (ii)$$

en que λ_0 es la constante de integración.

Enseguida, para calcular la presión de vapor, partimos de la fórmula de Clausius-Clapeyron correspondiente a la curva de sublimación en el diagrama de fases:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T \{v^{(v)} - v^{(s)}\}} = \frac{\lambda P}{RT^2} \quad (iii)$$

en que se ha despreciado el volumen del sólido frente al volumen de igual masa de vapor en idénticas condiciones de temperatura y presión y se ha tomado este último nuevamente como gas ideal.

$$\begin{aligned} \frac{dP}{P} &= \frac{\lambda dT}{RT^2} = \frac{5}{2} \frac{dT}{T} - \frac{a}{4R} T^2 dT + \frac{\lambda_0}{R} \frac{dT}{T^2} \\ \text{Log } P &= \frac{5}{2} \text{Log } T - \frac{a}{12R} T^3 - \frac{\lambda_0}{RT} + \text{Log } B \end{aligned}$$

$$P = BT^{5/2} \exp\{-(A/T + DT^3)\} \quad (iv)$$

en que B , $A = \frac{\lambda_0}{R}$ y $D = \frac{a}{12R}$ son constantes.