Fi22A-3, 07-02

Auxiliar 9, 1-Octubre

Cambios De Fase

Ecuacion De Clasius-Clapeyron

$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V}$ $\quad donde\ \lambda\ corresponde\ al\ calor\ de\ cambio\ de\ fase\ o\ calor\ latente$

ΔV : diferencia de volumen entre ambas fases.

Definición $\lambda = T(s^f - s^i)$ pero se considera normalmente como constante

Además se cumple en las vecindades del punto triple que:

$$\boldsymbol{\lambda_{fus} + \lambda_{vap} = \lambda_{sub}}$$

Aproximaciones Habituales: volumen de vapor>>volumen de solido o liquido para casos de sublimación o vaporización, luego considerar vapor como gas ideal o que responde a alguna ecuación de estado)

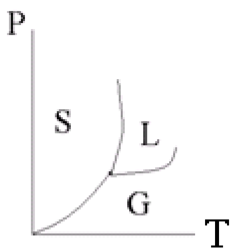

Diagrama de fase

Las curvas representan la fusión, vaporización y sublimación del elemento, el punto donde se juntan las tres curvas se denomina punto triple ya que coexisten los tres estados.

Ecuaciones de sublimación y vaporización

$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V}$ consideramos $\Delta V \approx V_{vap}$

$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{TV_{vap}}$ consideramos ahora que el vapor es un gas ideal PV=RT

$\frac{dP}{dT} = \frac{P\lambda}{RT^2}$ despejamos y resolvemos la EDO

$lnP = -\frac{\lambda}{RT} + B$ donde B es una constante de integración

El mismo tratamiento se sigue tanto para la curva de vaporización como para la de sublimación solo cambiamos λ_{vap} por λ_{sub}.

Problemas

P1.Calcular la temperatura de ebullición del agua a la presión de 2 Atm sabiendo que λ_{vap}=4.07*10^4J/mol

P2. La presión de vapor P del amoniaco (la curva de sublimación) queda expresada mediante la relación $lnP = 23.03 - \frac{3754}{T}$ y la del amoniaco liquido (la curva de vaporización) por $lnP = 19.49 - 3063/T$ en la que la presión se mide en mmHg y la temperatura en grados Kelvin.

a) Determine la presión del punto triple
b) Determine los calores latentes de sublimación, vaporización y fusión correspondientes.
c) Si el amoniaco se encuentra en recipiente de paredes diatérmanas cerrado por un pistón adiabático de área 0.01 m^2, la presión interna es 0.1 atm y T = -58ºC, calcular la mínima masa que habría que depositar sobre el embolo para que se produzca un cambio de fase.
d) Propuesto: Calcule el trabajo realizado por el embolo

P3. Calcular la tasa de variación de la temperatura con la presión del punto de fusión del agua.

P4. En una transición de segundo orden $s_i = s_f$ o $v_i=v_f$ para una determinada presión y temperatura, Demostrar que en estos casos la ecuación de Clasius-Clapeyron puede escribirse de la forma: $\frac{dP}{dT} = \frac{1}{Tv}\frac{c_{pf}-c_{pi}}{\beta_f-\beta_i}$ $\quad o \quad$ $\frac{dP}{dT} = \frac{\beta_f-\beta_i}{\kappa_f-\kappa_i}$

Hint: Considere $s_i+ds_i = s_f+ ds_f$ y $v_i + dv_i = v_f + dv_f$

P5. Se ha determinado empíricamente que la presión de vapor del agua, dentro de un cierto intervalo de temperaturas, queda expresada con suficiente aproximación mediante la ecuación $\ln\left(\frac{P}{K}\right) = \frac{A+BT}{C+DT}$ donde K, A, B, C y D son constantes. Valiéndose de las aproximaciones habituales calcule el calor latente de vaporización

P6. Demuestre que en un cambio de fase isobárico la variación de energía interna es:

$$\Delta U = L(1 - \frac{PdT}{TdP})$$

P7. Una barra de acero que tiene forma de paralelepípedo rectangular de altura a, ancho b y largo c se coloca sobre un bloque de hielo sobresaliendo un poco sus extremos. En cada uno de los extremos de la barra se suspende un cuerpo de masa m. **El sistema en conjunto se encuentra a 0ºC (**considere T como constante**).**

a) Calcule la disminución de temperatura del hielo colocado directamente bajo la barra.
b) El hielo funde bajo la barra y se vuelve a solidificar sobre la misma. Se libera, por tanto, calor encima de la barra, el cual es conducido a través del metal y de una capa de agua situada debajo del mismo y absorbido por el hielo situado bajo la capa de agua. Demuestre que la velocidad con que se hunde la barra en el hielo es:

$$\frac{dy}{dt} = UT(v' - v'')2mg/\rho\lambda^2 bc$$

Para esto considere que $\frac{dQ}{dt} = -AU\Delta T = \lambda\frac{dm}{dt}$ donde A es el área de la barra.

Solución

P1.Tenemos como dato que a 1 atm la temperatura de vaporización es 100ºC:

$$ln1 = \frac{-\lambda}{373R} + B \qquad \text{y} \qquad ln2 = \frac{-\lambda}{TR} + B$$

Restando ambas expresiones:

$$ln2 = -\frac{\lambda}{R}\left(\frac{1}{373} - \frac{1}{T}\right)$$

$$\Rightarrow T \approx 394K = 121ºC$$

P2. A)Para encontrar el punto triple debemos intersectar ambas curvas, para esto igualamos el lado derecho de ambas expresiones con esto obtenemos T_3=195.2K, reemplazando nuevamente en cualquiera de las dos expresiones obtenemos P_3=44,7mmHg

b) La forma de las curvas es $lnP = -\frac{\lambda}{RT} + B$ por lo que igualando componentes:
   λ_{sub} =3754R=31222 J/mol
   λ_{vap} =3063R=25475 J/mol
   $\lambda_{fus} = \lambda_{sub} - \lambda_{vap}$ = 5745 J/mol
c) -58ºC=215K, como la temperatura del punto triple es menor a esta (195.2K)sabemos que el cambio de fase que debe producirse es el de vaporización (puede verse desde el diagrama de fase P-T), asi reemplazando en la curva de vaporización obtenemos:
   P=188,6 mmHg ≈ 0.25 atm ≈ 25.4Pa
   ⇒F = 25.4*0.01 = .254 N
   ⇒m=0.254/9.796=2.6*10^{-2} Kg

   Ojo: No es necesario comparar ambas curvas (como dije en clases) ya que por el valor de la temperatura se sabe que no puede ser sublimación

P3. Datos:

P= 1 atm T=0ºC ρ_a = 999.7(Kg/m^3) ρ_h= 916.8 (Kg/m^3)

λ_{fus}= 80 (cal/gr) 1 (cal) = 4.1861 (J) 1(atm) = 1013000

Resolveremos todo para 1Kg:

$V_a = 1/\rho_a$ $V_h = 1/\rho_h$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V} = \frac{3.35*10^5}{273\left(\frac{1}{999.7} - \frac{1}{916.8}\right)} = -133.9\ \left(\frac{atm}{K}\right)$$

$\frac{dT}{dP}$= -.0075(K/atm)

Les dejo como tarea verificar las transformaciones de unidades

P4. $s_i = s_f$ y $s_i + ds_i = s_f + ds_f \Rightarrow ds_i = ds_f \Rightarrow Tds_i = Tds_f$ (1)

Usamos la segunda $TdS = C_P dT - T * \frac{\partial V}{\partial T} dP$

Pero $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)$

Reemplazando e igualando en (1):

$c_{pi}dT - Tv\beta_i dP = c_{pf}dT - Tv\beta_f dP$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{TV}\frac{c_{pf} - c_{pi}}{\beta_f - \beta_i}$$

De la misma forma que obtuvimos (1) conseguimos $dv_i = dv_f$

Pero $dv = \frac{\partial v}{\partial T} dT + \frac{\partial v}{\partial P} dP = v\beta dT - v\kappa dP$

$$\Longrightarrow v\beta_i dT - v\kappa_i dP = v\beta_f dT - v\kappa_f dP$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\beta_f - \beta_i}{\kappa_f - \kappa_i}$$

P5. Ln $\left(\frac{P}{K}\right) = \frac{A+BT}{C+DT} \Rightarrow P = kexp\left(\frac{A+BT}{C+DT}\right)$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = P\frac{(C+DT)B - (A+BT)D}{(C+DT)^2}$$

Usando aproximaciones usuales obtenemos a partir de la ecuación de Clasius:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{P\lambda}{RT^2} = P\frac{(C+DT)B - (A+BT)D}{(C+DT)^2}$$

$$\Rightarrow \lambda = \frac{RT^2(CB - AD)}{(C+DT)^2}$$

P6. $\Delta U = Q - W = TdS - PdV = L - P\Delta V = L - nR\Delta T$ (*)

Ademas $\frac{dT}{dP} = \frac{T\Delta V}{L} \Rightarrow \frac{P}{T}\frac{dT}{dP} = \frac{nR\Delta T}{L}$ Reemplazando en (*)

$$\Delta U = L\left(1 - \frac{PdT}{TdP}\right)$$

P7. Propuesto