

Auxiliar nº7

P1

Estimar el punto de fusión del hielo a 10 atm de presión. El volumen específico del agua líquida es 1,0001 cc/gr. a 0°C y el del agua sólida (Hielo I) a 0°C es de 1,0907 cc/gr. La entalpía de fusión a 0°C es 1436,4 cal/mol.

P2

La presión de vapor de un cierto compuesto correspondiente al equilibrio sólido-vapor está dada por:

$$\ln P = 21.5039 - 4293.86/T \quad (\text{sólido-vapor})$$

Donde T está en °K y P en mmHg.

Se sabe que a T = 956 °C la presión de vapor del líquido es de 2208 atm (líq.-vapor). Además, se sabe que el calor de fusión es $\Delta H_f = 1875$ cal/mol. Determine las coordenadas del punto triple (Asumir los calores asociados a los cambios de fase constantes).

P3

El yodo ebulle a 183°C y su presión de vapor a 116,5°C es 100 mmHg. Si el calor de fusión es 3,74 Kcal/mol y la presión de vapor del sólido es 1 mmHg a 38,7°C, calcular la temperatura del punto triple y su presión.

P4

En el punto triple de una sustancia pura, encuentre la expresión analítica de las pendientes de las líneas de equilibrio de fase líquido vapor y sólido –vapor. ¿Cuál de ellas tiene mayor pendiente? Demuestre su respuesta.

P.1 Usaremos ec. Clausius-Clapeyron $\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}}$

• en el pto. de fusión (s) $\rightarrow$ (l) de H_2O :

$$\Delta \bar{V} = \bar{V}_l - \bar{V}_s = 1,0001 - 1,0907 = -90906 \left[\frac{cm^3}{g} \right] \times \frac{1 \left[\frac{kg}{10^3} \right]}{10^3 \left[\frac{cm^3}{m^3} \right]} = \overbrace{18 \left[\frac{g}{mol} \right]}^{P.M.(H_2O)} \left[\frac{cm^3}{mol} \right]$$

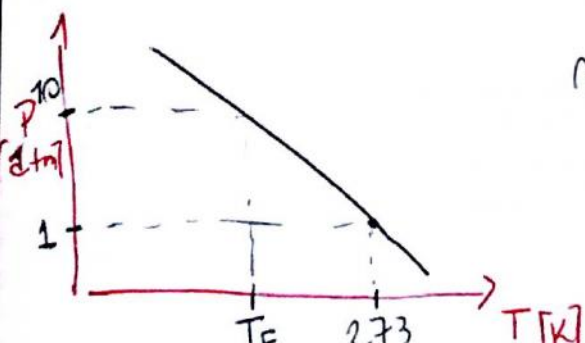
$$\Rightarrow \boxed{\Delta \bar{V} = -1,6308 \times 10^{-3} \left[\frac{m^3}{mol} \right]}$$

• $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ (cambio fase); en fusión $\Rightarrow \Delta S_F = \frac{\Delta H_F}{T_F}$

$$\Rightarrow \Delta S_F = \frac{1436,4 \left[\frac{cal}{mol} \right]}{273 \left[K \right]} = 5,262 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right] \times \underbrace{\frac{0,082 \left[\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \right]}{1,987 \left[\frac{cal}{mol \cdot K} \right]}}_R$$

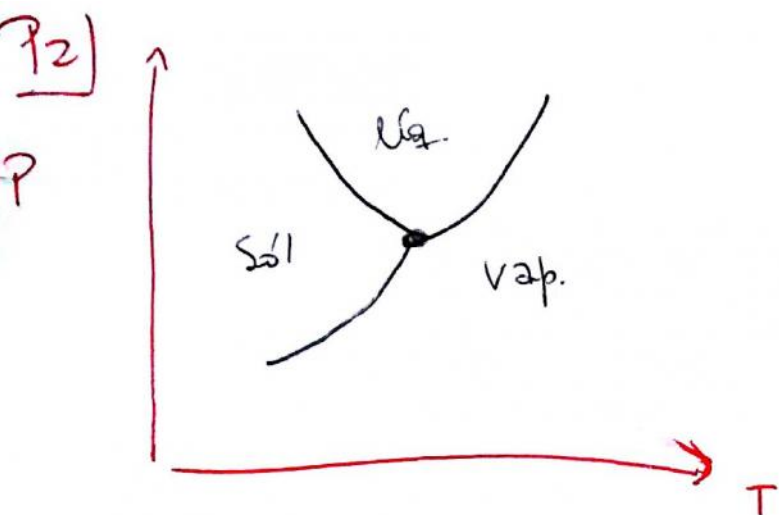
$$\Rightarrow \boxed{\Delta S = 0,217 \left[\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \right]}$$

• EC. c-c $\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{0,217 \left[\frac{atm \cdot L}{mol \cdot K} \right]}{-1,6308 \times 10^{-3} \left[\frac{m^3}{mol} \right]} = -133,06 \left[\frac{atm}{K} \right]$



$$m = -133,06 = \frac{10 - 1}{T_F - 273}$$

$$\therefore \boxed{T_F = 272,932 \left[K \right]}$$



Ecuaciones:

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H}{R}$$

cambios
de fase

Datos:

• Curva s-v: $\ln P = 21,5 - \frac{4293,86}{T}$

• Punto curva l-v: $(P, T) = (2208 \text{ atm}, 956^\circ\text{C})$

• Curva s-l: $\Delta H_f = 1875 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol}} \right]$

- Debemos tener 2 curvas e igualarlas para encontrar pto triple.
- Sólo tenemos 1 curva (s-v), debemos adivinar la otra
- es conveniente adivinar curva donde conozcamos 1 pto.
- Para adivinar curva necesitamos 1 pto. y $\Delta H_{\text{cambio fase}}$.

★ buscaremos ΔH_v :

de curva s-v: $\frac{d \ln P}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_{\text{subl}}}{R} = -4293,86 \Rightarrow \Delta H_s = 4293,86 \cdot 1,987$

$\Rightarrow \Delta H_s = 8531,9 \left[\text{cal/mol} \right]$

• Pero $\Delta H_s = \Delta H_f + \Delta H_v \Rightarrow \Delta H_v = \Delta H_s - \Delta H_f = 8531,9 - 1875$

$\Rightarrow \Delta H_v = 6656,9 \left[\text{cal/mol} \right]$

• Armamos curva l-v:

$$\ln\left(\frac{P}{2208[\text{atm}] \times \frac{760[\text{mmHg}]}{1[\text{atm}]}}\right) = + \frac{6656,9}{1,987} \left(\frac{1}{(956+273)} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\ln P = 17,06 - \frac{3351,74}{T}} \quad \text{curva l-v}$$

• igualamos curvas s-v y l-v:

$$17,06 - \frac{3351,74}{T} = 21,5 - \frac{4293,86}{T} \Rightarrow \boxed{T_{\text{triple}} = 212,02 [\text{K}]}$$

• evaluamos T_{triple} en cualquier curva $\Rightarrow \boxed{P_{\text{triple}} = 33,497 [\text{mmHg}]}$

P3 Datos: $T_{eb}(1 \text{ atm}) = 183^\circ\text{C}$ (curva l-v)
 $P_v(116,5^\circ\text{C}) = 100 \text{ mmHg}$ (curva l-v)
 $\Delta H_f = 3,74 \text{ [kJ/mol]}$ (curva s-l)
 $P_{vs}(38,7^\circ\text{C}) = 1 \text{ mmHg}$ (curva s-v)

• curva l-v; tenemos 2 ptos $\rightarrow$ calculamos ΔH_{vap}

$$\ln\left(\frac{760}{100}\right) = \frac{\Delta H_v}{1,987} \left(\frac{1}{(116,5+273)} - \frac{1}{(183+273)} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta H_v = 10.771 \text{ [cal/mol]}}$$

• armamos curva (l-v):

$$\ln\left(\frac{P}{100}\right) = \frac{10771}{1,987} \left(\frac{1}{(116,5+273)} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \ln(P) = 18,52 - \frac{5425,34}{T}$$

• Sabemos que $\Delta H_{subl} = \Delta H_{fus} + \Delta H_{vap}$

$$\Delta H_s = 3740 + 10771 = 14.511 \text{ [cal/mol]}$$

• armamos curva (s-v):

$$\ln\left(\frac{P}{1}\right) = \frac{14.511}{1,987} \left(\frac{1}{(38,7+273)} - \frac{1}{T} \right) \Rightarrow \ln P = 23,43 - \frac{7302,97}{T}$$

• interceptamos (igualamos) ambas curvas y obtenemos T_{triple}

$$\Rightarrow 18,52 - \frac{5425,34}{T} = 23,43 - \frac{7302,97}{T} \Rightarrow \boxed{T_c = 384 \text{ [K]}}$$

• Evaluamos T_c en cualquier curva y obtenemos:

$$\boxed{P_c = 81,6 \text{ mmHg}}$$

Pu $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta \bar{V}}$

• Vaporización: $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{l-v} = \frac{S_v - S_l}{\bar{V}_v - \bar{V}_l} \approx \frac{S_v - S_l}{\bar{V}_v}$

• Sublimación: $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{s-v} = \frac{S_v - S_s}{\bar{V}_v - \bar{V}_s} \approx \frac{S_v - S_s}{\bar{V}_v}$

* $\uparrow S \Rightarrow \uparrow$ desorden : $S_v > S_l > S_s$

$\Rightarrow \frac{S_v - S_s}{\bar{V}_v} > \frac{S_v - S_l}{\bar{V}_v} \Rightarrow \therefore m_{s-v} > m_{l-v} //$