
GUÍA DE APOYO PARA LA RESOLUCIÓN DE EJERCICIOS DE TERMODINÁMICA

EQUILIBRIO DE FASES

2014

UTN-FRBA, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CÁTEDRA: TERMODINÁMICA
Dra. Ing. Paula Castesana

Nota: Los ejercicios resueltos en esta guía no son necesariamente iguales (aunque sí similares) a los propuestos por la cátedra a través de las guías de problemas de cada año. Este material constituye sólo un apoyo para el estudio de la asignatura, y deberá ser complementado con el conocimiento transmitidos por el equipo de docentes en clase y con la bibliografía correspondiente.

Ejemplo 1

El calor de vaporización del cobre en su punto normal de ebullición es 74,5 kcal/mol. La presión de vapor a 1500°C es de 0,250 mm de Hg. Calcular el punto de ebullición normal.

Dado que una de las fases es vapor, podemos aplicar la ecuación de Clapeyron, con las aproximaciones correspondientes, o sea, Clapeyron-Clausius.

Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

Aproximaciones de Clapeyron-Clausius: considerando que V_g es mucho mayor al volumen de la fase condensada, y considerando la fase gaseosa como un gas ideal:

$dP/dT = \Delta H/T * V_g$, donde $V_{gas\ ideal} = R*T/P$, reemplazando

$$dP/dT = P*\Delta H/T*R*T$$

$$dP/P = (\Delta H/R)*dT/T^2$$

Integrando, considerando ΔH de vaporización constante:

$$\ln(P_2/P_1) = - \Delta H/R * (1/T_2 - 1/T_1)$$

donde $T_1=1500^\circ\text{C}$ y $P_1=0,250$ mm Hg, o sea, la presión de vapor a esa temperatura, y $P_2=1$ atm = 760 mm Hg, ya que lo que necesitamos calcular es la temperatura T_2 de ebullición normal, o sea, a una presión de 1 atmósfera. Usamos $R = 2$ cal/mol.K.

Despejando:

$$T_2 = [(- \ln(P_2/P_1) / \Delta H/R) + 1/T_1]^{-1} = 2867,99 \text{ K} = 2594,84^\circ\text{C}$$

Ejemplo 2

El calor de vaporización en el punto triple del agua es de 595 cal/g y el de fusión 79,7 cal/g. Sabiendo que la temperatura y la presión en el punto triple son 0,01°C y 4,98 Torr, calcular la presión de sublimación a -15°C.

$$\Delta H_{\text{sublimación}} = H_{\text{vapor}} - H_{\text{sólido}} = (H_{\text{vapor}} - H_{\text{líquido}}) + (H_{\text{líquido}} - H_{\text{sólido}}) = \Delta H_{\text{vap}} + \Delta H_{\text{fus}}$$

$$\Delta H_{\text{sublimación}} = 595 \text{ cal/g} + 79,7 \text{ cal/g} = 674,7 \text{ cal/g} = 12144,6 \text{ cal/mol}$$

Al ser una de las fases vapor, podemos aplicar C-C:

$$dP/P = (\Delta H/R)*dT/T^2$$

Integrando, considerando ΔH de sublimación constante con la temperatura:

$$\ln(P_2/P_1) = - \Delta H/R * (1/T_2 - 1/T_1)$$

Despejando

$$P_2 = 1,367 \text{ Torr}$$

Ejemplo 3

La presión de vapor del cinc líquido como función de la temperatura está dada por:
 $\log P \text{ (mm Hg)} = - 6620/T - 1,25*\log T + 12,34$

Calcular el calor de vaporización del cinc en su punto normal de ebullición que es 907°C=1180,15

De la ecuación de C-C:

$$dP/P = (\Delta H/R) * dT/T^2$$

Sabiendo que $d \ln f_{(x)} / dx = 1/f_{(x)} * df_{(x)} / dx$, entonces $1/P * dP/dT = d \ln P/dT$ reordenando:

$$d \ln P/dT = (\Delta H/R) * 1/T^2$$

Para poder derivar la función $\ln P$ respecto de la temperatura, vamos a llevar la expresión dada en el enunciado a \ln en vez de \log , para ello hacemos lo siguiente:

$$\log P = \ln p / \ln 10 \quad \text{entonces} \quad \ln P = \ln 10 * \log P$$

y además recordar que la derivada respecto de x de $\log_a x = 1/(x * \ln a)$, en nuestro caso la base del \log es 10 entonces la derivada nos quedaría $\log x = 1/(x * \ln 10)$

Entonces la función de la presión de vapor vs. temperatura expresada en logaritmo neperiano nos queda:

$$\ln P \text{ (mm Hg)} = \ln 10 * \log P \text{ (mm Hg)} = \ln 10 * (-6620/T - 1,25 * \log T + 12,34)$$

Ahora, según C-C $d \ln P/dT = (\Delta H/R) * 1/T^2$ podemos derivar la expresión anterior respecto de la temperatura, con lo cual nos quedaría:

$$d \ln P/dT = \ln 10 * [6620/T^2 - 1,25 / (T * \ln 10)] = (\Delta H/R) * 1/T^2 \text{ (C-C)}$$

Si despejamos ΔH :

$$\Delta H = R * T^2 * \{ \ln 10 * [6620/T^2 - 1,25 / (T * \ln 10)] \} = R * \ln 10 * (6620 - 1,25 * T / \ln 10)$$

Entonces reemplazamos los valores:

Tener en cuenta que en la expresión de la presión de vapor se utilizan como unidades de presión los mm Hg y el K para la temperatura.

$$\Delta H = R * \ln 10 * (6620 - 1,25 * T / \ln 10) = 2 \text{ cal/mol.K} * \ln 10 * (6620 - 1,25 * 1180,15 / \ln 10) \text{ (K)}$$

$$\Delta H = 27,536 \text{ kcal/mol}$$

Ejemplo 4

Alrededor del punto de ebullición normal del benceno se cumple:

$$\log P \text{ (mm Hg)} = 7,2621 - 1402,46 / T \text{ (K)} - 51387,5 / T^2 \text{ (K)}$$

- Comprobar que el punto de ebullición normal es 80,20°C
- Si los volúmenes específicos del benceno líquido y vapor en su punto de ebullición normal valen 1,2 cm³/g y 356 cm³/g respectivamente, calcular el calor latente de vaporización en esas condiciones.

a) $\log 760 = 7,2621 - 1402,46 / T \text{ (K)} - 51387,5 / T^2 \text{ (K)}$, ordenamos en función de la temperatura:
 $4,3813 * T^2 - 1402,46 * T - 51387,5 = 0$

$$T = 353,3 \text{ K} = 80,15^\circ \text{C}$$

b) Ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

Como tenemos los datos de los volúmenes específicos no necesitamos usar las aproximaciones de C-C. Y como tenemos una expresión que relaciona el *logaritmo de la presión de vapor con la temperatura*, procedemos de la siguiente manera:

$$dP / dT = (dP / dT) * P/P = \Delta H / (T * \Delta V) \quad \text{donde } dP/P = d \ln P$$

$$dP / dT = P * d \ln P / dT = \Delta H / (T * \Delta V)$$

Ahora sí podemos derivar la expresión del enunciado respecto de T:

$$\ln P = \ln 10 * \log P = \ln 10 * (7,2621 - 1402,46 / T - 51387,5 / T^2)(K)$$

$$d \ln P / dT = \ln 10 * (1402,46 / T^2 - (-2) * 51387,5 / T^3)(K^{-1}) \quad \text{reemplazando}$$

$$dP / dT = P * d \ln P / dT = P * \ln 10 * (1402,46 / T^2 + 2 * 51387,5 / T^3) = \Delta H / (T * \Delta V)$$

Despejando ΔH :

$$\Delta H_{\text{vaporización}} = T * \Delta V * P * \ln 10 * (1402,46 / T^2 + 102775 / T^3)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 353,35 K * (356 \text{ dm}^3/\text{kg} - 1,2 \text{ dm}^3/\text{kg}) * 1 \text{ atm} * (2 \text{ cal} / 0,082 \text{ dm}^3.\text{atm}) * \ln 10 * (1402,46 / 353,35^2 + 102775 / 353,35^3)(K^{-1})$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 95488 \text{ cal/kg} = 95,488 \text{ cal/g}$$

Ejemplo 5

De las tablas de vapor de agua se obtienen los siguientes datos de equilibrio:

41°C ----- 60 mm Hg

66,5°C ----- 200 mm Hg

a) cuál es la presión de vapor a 54°C?

b) error porcentual si se interpola linealmente

a) Al ser una de las fases vapor podemos usar la ecuación de C-C:

$$dP/P = (\Delta H/R) * dT/T^2 \quad \text{integrando entre los estados 1 y 2 (datos de tabla)}$$

$$\ln(P_2/P_1) = - \Delta H/R * (1/T_2 - 1/T_1) \quad \text{podemos despejar } \Delta H$$

$$\Delta H = - \ln(P_2/P_1) * R / (1/T_2 - 1/T_1) = - [\ln (200/60) * 2 \text{ cal/molK}] / (1/339,65 - 1/314,15)(K^{-1})$$

$$\Delta H = 10075,7 \text{ cal/mol} = 10,0757 \text{ kcal/mol}$$

Para calcular el valor a 54°C integramos entre uno de los puntos de referencia (datos que nos dieron de la tabla de vapor) y 54°C:

$$\ln(P_x/P_1) = -\Delta H/R * (1/T_x - 1/T_1) \quad \text{entonces despejamos } P_x$$

$$P_x = e^{[-\Delta H/R * (1/T_x - 1/T_1)]} * P_1 = e^{[-10075,7 \text{ cal/mol} / 2 \text{ cal/molK} * (1/327,15 - 1/314,15) 1/K]} * 60 \text{ mm Hg}$$

$$P_{54^\circ\text{C}} = 113,48 \text{ mm Hg}$$

b) Interpolando linealmente:

$$(P_{54^\circ\text{C}} - 60) / (200 - 60) = (54 - 41) / (66,5 - 41) \quad \text{puedo usar } ^\circ\text{C porque estoy restando}$$

$$P_{54^\circ\text{C}} = 131,37 \text{ mm Hg} \quad \text{error} = (131,37 - 113,48)/113,48 = 15,76\%$$

Ejemplo 6

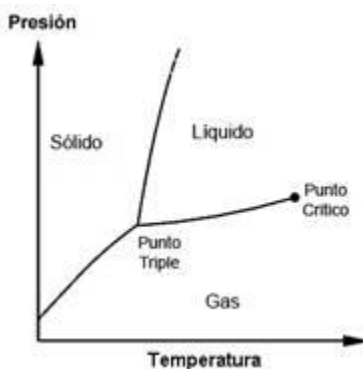
Las presiones de vapor de cierto refrigerante sólido y líquido son:

$$\log P_{\text{sól}} (\text{mm Hg}) = 10,648 - 2559 / T (\text{K})$$

$$\log P_{\text{líq}} (\text{mm Hg}) = 7,54 - 1511 / T (\text{K})$$

- cuál es la temperatura en el punto triple?
- a qué temperatura está el refrigerante a 1 atm en equilibrio con su vapor?
- En las condiciones del punto b, es sólido o líquido?

Si pensamos en el diagrama P vs T, las expresiones dadas son las que dibujan las curvas de equilibrio: la primera, equilibrio sólido vapor, y la segunda, equilibrio líquido vapor.



Es por eso que para encontrar el punto triple debemos encontrar la intersección de ambas curvas, o sea, a que temperatura la presión de vapor del sólido y la presión de vapor del líquido se igualan:

$$P_{\text{sól}} = P_{\text{líq}} \quad \text{entonces } \log P_{\text{sól}} = \log P_{\text{líq}} \quad 10,648 - 2559 / T (\text{K}) = 7,54 - 1511 / T (\text{K})$$

Despejando la temperatura obtenemos que $T_{\text{punto triple}} = 337,19 \text{ K}$

Reemplazando esta T en cualquiera de las dos expresiones obtenemos la presión del mismo punto, $P_{\text{punto triple}} = 1145 \text{ mm Hg}$

b) Para calcular la temperatura de equilibrio a 1 atm tenemos que pensar lo siguiente: Si la presión en el punto triple es de 1145 mm Hg, cuando busquemos el valor de 1 atm de presión en el gráfico, o sea, 760 mm Hg, nos quedará más abajo que el punto triple, por lo tanto, la intersección de la isobara correspondiente a 760 mm Hg con las curvas trazadas por las expresiones dadas se dará por debajo del punto triple, cortará la curva de equilibrio sólido vapor. Por esto, vamos a utilizar dicha expresión para calcular lo que nos piden:

$$\log P_{\text{sól}} (\text{mm Hg}) = 10,648 - 2559 / T \quad \log 760 = 10,648 - 2559 / T$$

Despejando T:

$T = 2559 / (10,648 - \log 760) = 329,5 \text{ K} < 337,19 \text{ K}$, lo que verifica que se encuentra en la curva de sólido vapor.

c) Dado que la $P < 1145 \text{ mm Hg}$ y la $T < 337,19 \text{ K}$, el refrigerante en esas condiciones se encuentra en estado sólido, o vapor, pero nunca líquido.

Ejemplo 7

Las densidades del Bismuto líquido y sólido en el punto normal de fusión (270°C a 1 atm) son 10 g/cm³ y 9,67 g/cm³ respectivamente. El calor de fusión es de 2,6 kcal/mol. Calcular el punto de fusión del bismuto a 100 atm. $M_{\text{Bi}}=209 \text{ g/mol}$.

No estamos en presencia de fase vapor, por lo que no podremos usar la ecuación de C-C, pero sí la de Clapeyron sin las aproximaciones:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

Si integramos entre dos puntos obtenemos:

$\int dP = \int \Delta H / (\Delta V * T) dT$ considerando que ni las densidades (fluidos incompresibles) ni el calor latente de fusión varía apreciablemente a lo largo de la curva entonces:

$$\int dP = \Delta H_{\text{fusión}} / (V_{\text{líq}} - V_{\text{sól}}) * \int 1/T dT$$

$$\Delta P = P_f - P_i = \Delta H_{\text{fusión}} / (V_{\text{líq}} - V_{\text{sól}}) * \ln(T_f / T_i) \quad \text{despejamos } T_f:$$

$$(100-1)\text{atm} = [2600(\text{cal/mol})(\text{g/dm}^3) / (1/10000 - 1/9670)] * [0,082 / (2 * 209)] (\text{dm}^3 \text{atm/cal})(\text{mol/g}) * \ln(T_f / 543,15)$$

$$T_f = 542,79 \text{ K} = 269,64^\circ \text{C}.$$

Esta obra está licenciada bajo la Licencia Creative Commons Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional. Para ver una copia de esta licencia, visite <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/> o envíe una carta a Creative Commons, PO Box 1866, Mountain View, CA 94042, USA.