



Tema 3.- Problemas de Líquidos y Sólidos

Problema 1

El nitrógeno líquido es un refrigerante muy útil para los experimentos a baja temperatura. Su punto de ebullición normal es $-195,8\text{ °C}$ y su presión de vapor a $-200,9\text{ °C}$ es 400 Torr. El nitrógeno líquido puede enfriarse haciendo vacío a fin de reducir la presión sobre el líquido. Si regulamos la presión a 30 Torr ¿Qué valor de temperatura se alcanzará cuando el nitrógeno entre en ebullición en esas condiciones?

$$T_{\text{eb}} (1 \text{ atm}) = -195.8\text{ °C} \Rightarrow P_{\text{vap}} (-195.8\text{ °C}) = 1\text{atm} \sphericalR 760 \text{ Torr}$$

$$P_{\text{vap}} (-200.9\text{ °C}) = 400 \text{ Torr.}$$

$$T_{\text{eb}} (30 \text{ Torr}) = ?$$

La ecuación de Clapeyron dice:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \Delta v_{\text{vap}}}$$

En el caso del proceso de ebullición paso Líquido – Vapor y considerando en vapor de N_2 un gas ideal:

$$\Delta v_{\text{vap}} = \Delta v_{\text{L} \rightarrow \text{v}} = v_{\text{v}} - v_{\text{L}} \approx v_{\text{v}} = \frac{RT}{P_{\text{vap}}}$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T \Delta v_{\text{vap}}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} P ; \text{ separando variables e integrando:}$$

$$\int \frac{dP}{P} = \int \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT^2} dT$$

$$\text{Ln} \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{Ln} \frac{400}{760} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{1.987} \left(\frac{1}{(-200.9 + 273)} - \frac{1}{(-195.8 + 273)} \right)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 1391.9 \text{ cal mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{30}{760} = -\frac{1391.9}{1.987} \left(\frac{1}{T_3} - \frac{1}{(-195.8 + 273)} \right)$$

$$T (30 \text{ Torr}) = 56.9 \text{ K}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 1397.5 \text{ cal mol}^{-1}$$

Problema 2

Para una determinada sustancia las coordenadas del punto triple son (0,74 atm, 330 K) y las del punto crítico (1,25 atm, 400 K). Dibuje aproximadamente el diagrama P-T si su temperatura de fusión normal es de 333 K y señale en el mismo la temperatura normal de ebullición y la presión necesaria para sublimar el sólido a 300 K. En esta especie ¿Para una misma masa, será mayor el volumen del sólido o el del líquido?

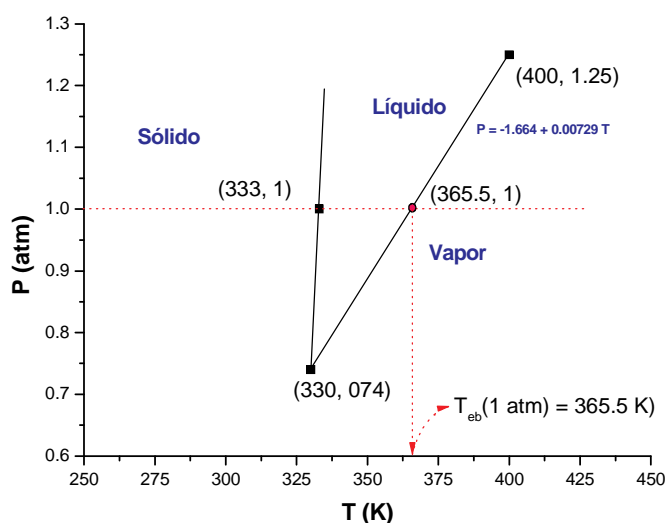
Punto triple (P, T) = (0.74 atm, 330 K)

Punto crítico (P, T) = (1.25 atm, 400 K)

T_{fus} (1 atm) = 333 K ⇒ (1 atm, 333 K)

T_{eb} (1 atm) = ?

P_{sublimar} (300 K) = ?



Para estimar la temperatura de ebullición normal podemos hacer uso de la ecuación de Clausius-Clapeyron. Tenemos dos puntos de la curva de equilibrio líquido-vapor, por tanto suponiendo que se cumple en dichos puntos la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \frac{1.25}{0.74} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{330} - \frac{1}{400} \right)$$

Despejando:
$$\frac{\Delta H_{vap}}{R} = \frac{\ln \frac{1.25}{0.74}}{\left(\frac{1}{330} - \frac{1}{400} \right)} = 988.58K$$

Volviendo a despejar el valor de T a la P = 1 atm en la ecuación de Clausius-Clapeyron tendremos la estimación de la temperatura de ebullición normal:

$$\ln \frac{P_1}{P} = \frac{\Delta H_{vap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) = \ln \frac{1.25}{1} = 988.58 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{400} \right)$$

$$T = \frac{988.58 \times 400}{(400 \times \ln 1.5 + 988.58)} = 343.6K$$

T(Gráficamente) = 366; T(Clausius-Clapeyron) = 344 K

Con los datos de que se dispone no es posible obtener la presión necesaria para sublimar el sólido a 300 K.

Teniendo en cuenta que $\Delta H_{S \rightarrow L} > 0$, la ecuación de Clapeyron y el diagrama de equilibrio de fases ($\Delta P / \Delta T > 0$):

$$\Delta v_{S \rightarrow L} > 0 \Rightarrow v = V/n = m/n\rho = M/\rho \Rightarrow \frac{1}{\rho_L} - \frac{1}{\rho_S} > 0 \quad \rho_S > \rho_L$$