

Guía N° 7 – Equilibrio de fases en sistemas simples

- 7.1. La presión de vapor del éter etílico es 100 torr a -11,5°C y 400 torr a 17,9°C. Calcule: (a) la entalpía de vaporización (b) el punto de ebullición normal del éter (c) la entropía de vaporización en el punto de ebullición (d) ΔG° a 25°C y en el punto de ebullición. Explique ambos resultados. R: (a) 29,8 kJ/mol; (b) 34°C; (c) 97,2 J/K mol; (d) 0,89 kJ/mol y 0.**

$$(a) \ln \frac{P_2}{P_1} \approx -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) T; \quad \ln \frac{400}{100} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{291,05 \text{ K}} - \frac{1}{261,65 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 29854 \text{ J/mol.}$$

(b) Cuando se dice normal, se entiende a 1 atm, o sea, 760 torr.

$$\ln \frac{760}{100} = -\frac{29854 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{261,65 \text{ K}} \right); \quad T \approx 307 \text{ K} \approx 34^\circ\text{C} \dots \text{ Qué me dicen muchachos, ¿será una}$$

buena idea calentar a reflujo en solvente éter?

$$(c) \Delta S_{\text{vap}} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{eb}}} = \frac{29854 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{307 \text{ K}} = 97,2 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \approx 23 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}. \text{ Compárese con la regla de Trouton,}$$

que dice 21.

(d) A 298 K, $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 29854 \text{ J/mol} - 298 \text{ K} \cdot 97,2 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 888 \text{ J} = 0,89 \text{ kJ}$. Si se define el punto de ebullición como el punto en el que la presión de vapor se iguala con la atmosférica, el líquido y el vapor están en perfecto equilibrio. $\Delta G = 0$.

- 7.2. La entalpía de vaporización del agua es 40.887 J/mol en el punto de ebullición normal (100°C). Determine la presión de vapor del agua a las temperaturas 50, 25 y 10°C y compárelas con los valores experimentales respectivos 92,51 torr, 23,756 torr y 9,209 torr. ¿A qué atribuye las diferencias?**

$$50^\circ\text{C} = 323,15 \text{ K}; \quad \ln \frac{P}{760 \text{ torr}} = -\frac{40887 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{323,15 \text{ K}} - \frac{1}{373,15 \text{ K}} \right); \quad P = 98,9 \text{ torr (92,51 torr)}.$$

$$\ln \frac{P}{760 \text{ torr}} = -\frac{40887 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{298,15 \text{ K}} - \frac{1}{373,15 \text{ K}} \right); \quad P = 27,6 \text{ torr (23,756 torr)}$$

$$\ln \frac{P}{760 \text{ torr}} = -\frac{40887 \frac{\text{J}}{\text{mol}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{283,15 \text{ K}} - \frac{1}{373,15 \text{ K}} \right); \quad P = 11,52 \text{ torr (9,209 torr)}$$

Estamos suponiendo una ΔH_{vap} constante, y como sabemos, ésta es función de la temperatura, y de hecho, este valor es más alto a temperaturas inferiores a 100°C. Lo que significa que a menor temperatura se necesita más energía para evaporar el agua.

- 7.3. Considere las presiones de vapor de agua experimentales 23,756 torr y 760 torr, a 25 y 100°C, respectivamente, y determine un valor medio para la entalpía de vaporización en este intervalo de temperaturas. ¿A qué atribuye las diferencias en $\Delta H_{\text{vap}}^\circ$? Debiera ser mayor, igual o menor que el valor dado en el ejercicio 7.2? ¿Por qué?**

$$\ln \frac{23,756 \text{ torr}}{760 \text{ torr}} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{298,15 \text{ K}} - \frac{1}{373,15 \text{ K}} \right)$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = 42740 \text{ J/mol} = 42,74 \text{ kJ/mol.}$$

Debiera ser mayor, por las razones expuestas en la resolución del ejercicio anterior; allí se trabajó con el valor a la temperatura de ebullición.

7.4. Las presiones de vapor del sodio líquido son:

| | | | |
|---------------|------------|------------|------------|
| T/°C | 439 | 549 | 701 |
| P/torr | 1 | 10 | 100 |

Grafique adecuadamente y determine: el punto de ebullición, la entalpía y entropía de vaporización en el punto de ebullición del sodio. R: 1162 K; 101,4 kJ/mol; 87,3 J/K

| T/°C | T⁻¹/K⁻¹ | P/torr | ln P |
|-------------|--------------------------------------|---------------|-------------|
| 439 | $1,404 \cdot 10^{-3}$ | 1 | 0 |
| 549 | $1,216 \cdot 10^{-3}$ | 10 | 2,3026 |
| 701 | $1,027 \cdot 10^{-3}$ | 100 | 4,6052 |

La ecuación para la regresión lineal se deriva de la de Clausius-Clapeyron: $\ln P = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \text{cte.}$

(Pendiente = $-\Delta H / R$).

De los datos de arriba, $\Delta H / R = -12215,35$ y $\Delta H = -101,6$ kJ/mol.

La temperatura de ebullición se calcula:

$$\ln \frac{760}{100} = -12215 \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{974 \text{ K}} \right) \text{ y de aquí } T_2 = 1162 \text{ K.}$$

$\Delta S_{\text{vap}} = \Delta H_{\text{vap}} / T_{\text{eb}} = 101600 / 1162 = 87,4$ J/mol·K. Compárese con la regla de Trouton (90).

7.5. El yodo hierve a 183°C, la presión de vapor del líquido a 116,5°C es 100 torr. Si $\Delta H_{\text{fusión}}^\circ = 15,65$ kJ/mol y la presión de vapor del sólido es 1 torr a 38,7°C, calcule: (a) la entalpía y entropía de vaporización; (b) la temperatura y presión en el punto triple. R: (a) 45,1 kJ/mol, 98,9 J/K mol (b) 111°C, 81,5 torr

183°C = 456,15 K ; 116,5°C = 389,65 K.

$$\ln \frac{760 \text{ torr}}{100 \text{ torr}} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{456,15 \text{ K}} - \frac{1}{389,65 \text{ K}} \right) \text{ y de aquí } \Delta H_{\text{vap}} = 45068 \text{ J/mol} = 45,07 \text{ kJ/mol.}$$

$\Delta S_{\text{vap}} = 45068 \text{ J} / 456,15 \text{ K} \cdot \text{mol} = 98,8$ J/mol·K

Presión de vapor de sólido considera un equilibrio de sublimación. $\Delta H_{\text{subl}} = \Delta H_{\text{fus}} + \Delta H_{\text{vap}} = 45,07 + 15,65 = 60,72$ kJ/mol. 38,7°C = 311,85 K. Para el punto triple:

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{100}{P} &= -\frac{45068}{8,314} \left(\frac{1}{389,65} - \frac{1}{T} \right) \\ \ln \frac{P}{1} &= -\frac{60720}{8,314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{311,85} \right) \end{aligned} \right\}$$

Lo que más me conviene para resolver el sistema es sumar:

$$\ln \frac{100}{P} \cdot \frac{P}{1} = -\frac{45068}{8,314} \left(\frac{1}{389,65} - \frac{1}{T} \right) - \frac{60720}{8,314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{311,85} \right)$$

Con lo que elimino P y queda una ecuación de primer grado. T = 384 K ; reemplazando en una cualquiera de las funciones el valor de T, despejo P = 81,47 torr.

7.6. La presión de vapor del SO₂(s) es 1,00 torr a 177,0 K y 10,0 torr a 195,8 K. La presión de vapor del SO₂(l) es 33,4 torr a 209,6 K y 100,0 torr 225,3 K. Calcule: (a) el $\Delta H_{\text{fusión}}^\circ$ del SO₂ en el punto triple. (b) La temperatura y la presión en el punto triple. R: (a) 7,9 kJ/mol (b) 200 K, 15,8 torr

Parecido al anterior. (a) Si dan *presión de vapor del sólido*, es antes del punto triple. En realidad, como sabemos, ΔH no es constante y no es exactamente igual en el punto triple que en otros puntos, pero suponemos que casi lo es, y considerándola como una constante, usamos Clausius-Clapeyron:

$$\ln \frac{10 \text{ torr}}{1 \text{ torr}} = -\frac{\Delta H_{\text{subl}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{195,8 \text{ K}} - \frac{1}{177 \text{ K}} \right) \text{ y de aquí } \Delta H_{\text{subl}} = 35290 \text{ J.}$$

$$\text{De igual forma, } \ln \frac{100 \text{ torr}}{33,4 \text{ torr}} = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{225,3 \text{ K}} - \frac{1}{209,6 \text{ K}} \right) \text{ y de aquí } \Delta H_{\text{vap}} = 27423 \text{ J.}$$

$$\Delta H_{\text{fus}} = \Delta H_{\text{subl}} - \Delta H_{\text{vap}} = 7867 \text{ J} = 7,9 \text{ kJ}$$

(b) Como en el caso anterior, se trata de encontrar el punto donde se cruzan ambas líneas, y otro sistema de ecuaciones, que se resuelve de la misma manera:

$$\left. \begin{aligned} \ln \frac{33,4}{P} &= -\frac{27423}{8,314} \left(\frac{1}{209,6} - \frac{1}{T} \right) \\ \ln \frac{P}{10} &= -\frac{35290}{8,314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{195,8} \right) \end{aligned} \right\}$$

$$\ln \frac{33,4}{10} = -\frac{27423}{8,314} \left(\frac{1}{209,6} - \frac{1}{T} \right) - \frac{35290}{8,314} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{195,8} \right) \text{ y de aquí } T = 200 \text{ K ; } P = 15,7 \text{ torr.}$$

7.7. Cuando el benceno congela a 5,5°C, bajo la presión de 1 atm, su densidad cambia de 0,879 a 0,891 g/cm³. La entalpía de fusión del benceno es 10,59 kJ/mol. Utilice la ecuación de Clapeyron y determine el punto de congelación bajo una presión de 1000 atm. R: 8,7°C

$$5,5^\circ\text{C} = 278,65 \text{ K. } \Delta V_{\text{fus}} = V_l - V_s = m \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) = 78,11 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(\frac{1}{0,879 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} - \frac{1}{0,891 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} \right) = 1,197 \text{ mL/mol}$$

$$= 1,197 \cdot 10^{-3} \text{ L/mol, y aplicando la ecuación de Clapeyron integrada: } \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta V_{\text{fus}}}{\Delta H_{\text{fus}}} \Delta P =$$

$$\ln \frac{T_2}{278,65} = \frac{1,197 \cdot 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{10590 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \cdot 999 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \text{ y de aquí } T_2 = 281,86 \approx 8,7^\circ\text{C.}$$

7.8. Con la ecuación de Clapeyron estime en cuánto se modifican los puntos de fusión y de ebullición del agua al aumentar la presión. (a) ¿A qué temperatura funde el agua a 2 y 1000 atm? (b) ¿A qué temperatura hierve el agua a 2 atm de presión? (c) Realice el cálculo (b) con la expresión usada en el problema 7.1. ¿A qué se debe la diferencia? Datos: Densidad del hielo a 0°C = 0,917 g/cm³; Densidad del agua a 0°C = 1,000 g/cm³; Densidad del agua a 100°C = 0,958 g/cm³; Densidad del vapor a 100°C = 0,598 × 10⁻³ g/cm³; ΔH_{fusión} = 6,009 kJ/mol (a 0°C) Δ_{vap}H° = 40,8 kJ/mol (a 100°C). R: (a) -0,0075°C, -7,5°C (b) 127,8°C (c) 120,7°C

$$(a) \Delta V_{\text{fus}} = 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(\frac{1}{1 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} - \frac{1}{0,917 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} \right) = -1,63 \cdot 10^{-3} \text{ y despejo de la ecuación de Clapeyron integrada:}$$

$$\text{A } 2 \text{ atm, } \ln \frac{T_2}{273,15} = \frac{1,63 \cdot 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{6009 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \cdot 1 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \text{ y de aquí } T_2 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C.}$$

$$\text{A } 1000 \text{ atm, } \ln \frac{T_2}{273,15} = \frac{1,63 \cdot 10^{-3} \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{6009 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \cdot 999 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \text{ y de aquí } T_2 = -7,4 \text{ }^\circ\text{C.}$$

$$(b) \Delta V_{\text{vap}} = V_g - V_l = 18,02 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \left(\frac{1}{0,598 \cdot 10^{-3} \frac{\text{g}}{\text{mL}}} - \frac{1}{0,958 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} \right) = 30115 \text{ mL/mol} = 30,1 \text{ L/mol}$$

$$\text{A } 2 \text{ atm, } \ln \frac{T_2}{373,15} = \frac{30,1 \frac{\text{L}}{\text{mol}}}{40800 \frac{\text{J}}{\text{mol}}} \cdot 1 \text{ atm} \cdot 101,325 \frac{\text{J}}{\text{atm}\cdot\text{L}} \text{ y de aquí } T_2 = 129 \text{ }^\circ\text{C.}$$

$$(c) \text{ Con la aproximación de Clausius-Clapeyron: } \ln \frac{2 \text{ atm}}{1 \text{ atm}} = -\frac{40800}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373,15 \text{ K}} \right) \text{ y de aquí } T_2$$

= 120,71°C. Esto es porque 1) se aproxima la variación del volumen al deducir la expresión anterior, y 2) supone ΔH no dependiente de la temperatura.