

Cambios De Fase

Ecuacion De Clasius

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

ΔV : diferencia de volumen entre ambas fases.

$\lambda = T(s^f - s^i)$ se denomina calor latente o **entalpia de transición**. Se considera normalmente como constante.

Además se cumple en las vecindades del punto triple que:

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

En cualquier cambio de fase se cumple que las funciones de Gibbs molares serán iguales para ambos estados (Condición de equilibrio)

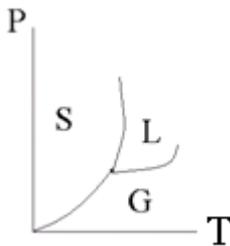


Diagrama de fase

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 (Clasius-Clapeyron)

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\lambda}{T\Delta V} \quad \text{Consideramos } \Delta V \approx V_{\text{vap}} \text{ (el vol de vapor es mucho mayor al de liquido o solido)}$$

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

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

$$\ln P = -\frac{\lambda}{RT} + B \quad \text{Donde B es una constante de integración}$$

Esto es valido para variaciones pequeñas de presión o temperatura de tal manera que la variación de entalpia sea pequeña (λ constante)

Problemas

P1. La presión de vapor P del amoniaco (la curva de sublimación) queda expresada mediante la relación $\ln P = 23.03 - \frac{3754}{T}$ y la del amoniaco liquido (la curva de vaporización) por $\ln P = 19.49 - 3063/T$ 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 amoníaco se encuentra en recipiente de paredes diatérmicas cerrado por un pistón adiabático de área 0.01 m^2 , la presión interna es 0.1 atm y $T = -58^\circ\text{C}$, 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

P2. 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 Clausius-Clapeyron puede escribirse de la forma: $\frac{dP}{dT} = \frac{1}{Tv} \frac{c_{pf} - c_{pi}}{\beta_f - \beta_i}$ o $\frac{dP}{dT} = \frac{\beta_f - \beta_i}{\kappa_f - \kappa_i}$

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

P3. 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

Solución

P1. A) Para encontrar el punto triple debemos intersectar ambas curvas, para esto igualamos el lado derecho de ambas expresiones con esto obtenemos $T_3 = 195.2 \text{ K}$, reemplazando nuevamente en cualquiera de las dos expresiones obtenemos $P_3 = 44.7 \text{ mmHg}$

b) La forma de las curvas es $\ln P = -\frac{\lambda}{RT} + B$ por lo que igualando componentes:

$$\begin{aligned}\lambda_{\text{sub}} &= 3754R = 31222 \text{ J/mol} \\ \lambda_{\text{vap}} &= 3063R = 25475 \text{ J/mol} \\ \lambda_{\text{fus}} &= \lambda_{\text{sub}} - \lambda_{\text{vap}} = 5745 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

c) $-58^\circ\text{C} = 215 \text{ K}$, como la temperatura del punto triple es menor a esta (195.2 K) sabemos que el cambio de fase que debe producirse es el de vaporización (puede verse desde el diagrama de fase P-T), así reemplazando en la curva de vaporización obtenemos:

$$\begin{aligned}P &= 188.6 \text{ mmHg} \approx 0.25 \text{ atm} \approx 25.4 \text{ Pa} \\ \Rightarrow F &= 25.4 * 0.01 = .254 \text{ N} \\ \Rightarrow m &= 0.254 / 9.796 = 2.6 * 10^{-2} \text{ Kg}\end{aligned}$$

P2. $s_i = s_f$ y $s_i + ds_i = s_f + ds_f \Rightarrow ds_i = ds_f \Rightarrow T ds_i = T ds_f$ (1)

Usamos la segunda $T ds = C_p dT - T * \frac{\partial v}{\partial T} dP$

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

Reemplazando e igualando en (1):

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

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

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

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

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

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

$$P3. \ln\left(\frac{P}{K}\right) = \frac{A+BT}{C+DT} \Rightarrow P = k \exp\left(\frac{A+BT}{C+DT}\right)$$

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

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

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

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

Máquinas térmicas y eficiencia:

P1. Considere el ciclo térmico de Carnot. Demuestre que se cumple:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

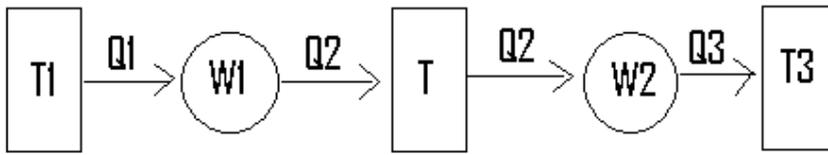
El ciclo de Carnot consta de 4 procesos: 2 isotérmicos y 2 adiabáticos reversibles.

Calcule además la eficiencia del ciclo. (**Propuesto**)

Resolvimos este ciclo en una auxiliar previa al control 1, por lo que solo faltaría calcular los calores.

P2. Dos máquinas térmicas de Carnot (reversibles) se disponen en serie. La máquina A absorbe calor de una fuente a 927°C cediendo calor a una fuente a temperatura T. La segunda Máquina, recibe el calor que cede la primera cediendo a su vez calor a una fuente de 27°C . Calcular la temperatura T para los casos en que:

- i) Los trabajos W de ambas máquinas sean iguales
- ii) Los rendimientos de ambas máquinas sean iguales



Sol.: Primero recordar que debemos trabajar en Kelvin y no grados Celsius con lo que:

$$T1 = 273 + 927 = 1200^{\circ}\text{K}$$

$$T3 = 273 + 27 = 300^{\circ}\text{K}$$

i) $\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$ queremos trabajos iguales con lo que:

$$Q_1 \left(1 - \frac{T}{T_1}\right) = Q_2 \left(1 - \frac{T_3}{T}\right)$$

$$\frac{Q_1}{T_1} (T_1 - T) = \frac{Q_2}{T} (T - T_3)$$

$$T_1 - T = T - T_3 \Rightarrow T = 750^{\circ}\text{K}$$

ii) Rendimientos iguales

$$1 - \frac{T}{T_1} = 1 - \frac{T_3}{T}$$

$$\text{De aqu\u00ed } T = 600^{\circ}\text{K}$$

Potenciales, ecuaciones TdS.....

P1. Considere un gas que cumple la ecuaci\u00f3n de Van der Waals experimenta una expansi\u00f3n isot\u00e9rmica reversible desde un volumen V_i a un volumen V_f . Calcule la transferencia de calor del proceso

P2. Demuestre que:

$$dh = c_p dt + \left[v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right] dP$$

P3. Obtenga la variaci\u00f3n de entalp\u00eda y entrop\u00eda de un gas en un isoterma entre dos presiones P_1 y P_2 . El gas tiene ecuaci\u00f3n $v = (RT/P) + b - (a/RT)$ donde a y b son constantes.

P4. El coeficiente de Joule-Thompson se define como:

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

Demuestre que:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] \quad \text{y que para un gas ideal } \mu_{JT}=0$$

Soluciones

P1. Ocupamos la primera ecuación TdS y la ecuación de Van der Waals:

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{R}{V-b}$$

$$\text{Así: } TdS = C_v dT + T * \frac{R}{V-b} dV$$

Pero a T=cte, dT=0 y además dQ=TdS

$$\Rightarrow Q = \int_{V_i}^{V_f} \frac{TR}{V-b} dV = RT \ln \left(\frac{V_f - b}{V_i - b} \right)$$

P2. Solucion. Se obtiene directamente reemplazando la 2nda TdS en $dh = Tds + vdP$

P3. Solución. A partir de la ecuación antes demostrada y la 2nda Tds se llega a:

$$\Delta h = \left(b - \frac{2a}{RT} \right) (P_2 - P_1) \quad \text{y} \quad \Delta s = -R \ln \frac{P_2}{P_1} - \frac{a(P_2 - P_1)}{RT^2}$$

P4. Manteniendo la entalpia constante y derivando c/r a la presión la ecuación de la P2 se llega a la expresión pedida. Además con $Pv=nRT$ se llega a que el coeficiente es cero en los gases ideales.