

## **Capítulo**

# **5**

## **Equilibrio de fases**

## SOLUCIONES A LOS PROBLEMAS PROPUESTOS

**5.10 Solución:** La condición de equilibrio en ambas fases implica la igualdad

$$d\mu_\alpha = -\bar{S}_\alpha dT + \bar{V}_\alpha dP = d\mu_\beta = -\bar{S}_\beta dT + \bar{V}_\beta dP$$

de donde deducimos

$$(\bar{S}_\alpha - \bar{S}_\beta)dT = (\bar{V}_\alpha - \bar{V}_\beta)dP$$

y definiendo  $\Delta\bar{V} = \bar{V}_\alpha - \bar{V}_\beta$  y  $\Delta\bar{S} = \bar{S}_\alpha - \bar{S}_\beta$ , tenemos la ecuación de Clapeyron buscada

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

**5.11 Solución:** Como  $\Delta\bar{G}_{\text{fusión}} = 0$ , tenemos

$$\Delta\bar{S}_{\text{fusión}} = \frac{\Delta\bar{H}_{\text{fusión}}}{T_{\text{fusión}}} = \frac{3.18 \text{ kJ mol}^{-1}}{175.47 \text{ K}} = 18.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$$

De forma que, aplicando la ecuación de Clapeyron, tenemos

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{fusión}} = \frac{\Delta\bar{S}_{\text{fusión}}}{\Delta\bar{V}_{\text{fusión}}} = \frac{18.11 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}}{4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 4.52 \cdot 10^6 \text{ Pa K}^{-1} = 45.2 \text{ bar K}^{-1}$$

La variación de presión requerida para aumentar la temperatura de fusión en un grado viene dada por 45.2 bar para conseguir una variación de 1 K. En la gráfica 5.3 se efectúa una representación de la curva de coexistencia sólido-líquido para metanol.

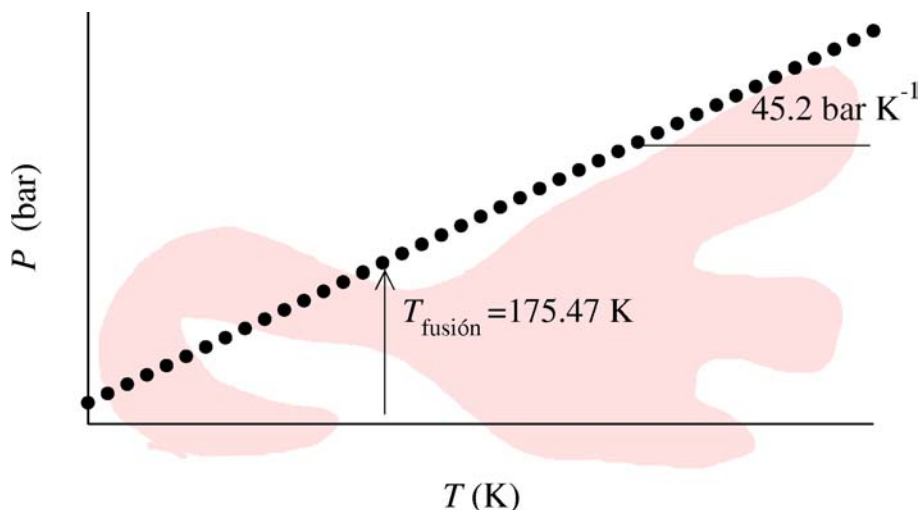


Figura 5.3

**5.12 Solución:** Como  $\Delta\bar{G}_{\text{vaporización}} = 0$ , tenemos

$$\Delta\bar{S}_{\text{vaporización}} = \frac{\Delta\bar{H}_{\text{vaporización}}}{T_{\text{vaporización}}} = \frac{35.21 \text{ kJ mol}^{-1}}{337.7 \text{ K}} = 104.26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}$$

Lo que supone un error de 18.47 % del valor proporcionado por la regla de Trouton. La variación de volumen  $\Delta\bar{V}_{\text{gas}} - \Delta\bar{V}_{\text{líquido}} \approx \Delta\bar{V}_{\text{gas}} \approx 22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ , de forma que, aplicando

la ecuación de Clapeyron, tenemos

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{vaporización}} = \frac{\Delta \bar{S}_{\text{vaporización}}}{\Delta \bar{V}_{\text{vaporización}}} = \frac{104.26 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}}{22.4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}} = 4.65 \cdot 10^3 \text{ Pa K}^{-1}$$

$$= 4.65 \cdot 10^{-2} \text{ bar K}^{-1}$$

**5.13 Solución:** La ecuación de Clapeyron establece

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

e integrando tenemos

$$\int_{P_i}^{P_f} dP = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} dT$$

Como  $\Delta \bar{G}_{\text{fusión}} = 0$ , tenemos  $\Delta \bar{S}_{\text{fusión}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}}{T}$ , de forma que

$$P_f - P_i = \Delta P = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}}{\Delta \bar{V}_{\text{fusión}}} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}}{\Delta \bar{V}_{\text{fusión}}} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

donde hemos supuesto que  $\bar{H}_{\text{fusión}}$  no varía en el rango de temperaturas considerado y lo mismo ocurre con  $\Delta \bar{V}_{\text{fusión}}$ . Despejando tenemos

$$\ln T_f = \ln T_i + \frac{\Delta P \Delta \bar{V}}{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}} = \ln(314.15) + \frac{200 \text{ atm} \cdot 101325 \frac{\text{Pa}}{\text{atm}} \cdot 1.4963 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}}}{11.3 \text{ kJ mol}^{-1} \cdot 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kJ}}}$$

$$= (5.7498 + 2.6834 \cdot 10^{-3}) \text{ K}$$

Por tanto  $T_f = 314.23 \text{ K}$

**5.14 Solución:** La ecuación de Clapeyron establece

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

e integrando tenemos

$$\int_{P_i}^{P_f} dP = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} dT$$

Como  $\Delta \bar{G}_{\text{fusión}} = 0$ , tenemos  $\Delta \bar{S}_{\text{fusión}} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}}{T}$ , de forma que

$$P_f - P_i = \Delta P = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}}{\Delta \bar{V}_{\text{fusión}}} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}}{\Delta \bar{V}_{\text{fusión}}} \ln \frac{T_f}{T_i}$$

donde hemos supuesto que  $\bar{H}_{\text{fusión}}$  no varía en el rango de temperaturas considerado. Ahora bien,

$$\ln \frac{T_f}{T_i} = \ln \frac{T_i + \Delta T}{T_i} = \ln \left(1 + \frac{\Delta T}{T_i}\right) = \ln \frac{\Delta T}{T_i} - \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta T}{T_i}\right)^2 + \frac{1}{3} \left(\frac{\Delta T}{T_i}\right)^3 - \dots \approx \frac{\Delta T}{T_i}$$

con lo que

$$P_f - P_i = \Delta P = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}}{\Delta \bar{V}_{\text{fusión}}} \frac{\Delta T}{T_i}$$

Despejando el incremento de temperatura, tenemos

$$\Delta T = \frac{\Delta P \Delta \bar{V} T_i}{\Delta \bar{H}_{\text{fusión}}}$$

**5.15 Solución:** La ecuación de Clapeyron establece

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

e integrando tenemos

$$\int_{P_i}^{P_f} dP = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta \bar{S}}{\Delta \bar{V}} dT$$

Como suponemos la descripción de un gas ideal,  $V = \frac{RT}{P}$  y el volumen correspondiente a la fase líquida es despreciable frente al volumen que ocupa la fase gaseosa. Como  $\Delta \bar{S} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{T}$ , tenemos

$$\int_{P_i}^{P_f} \frac{dP}{P} = \int_{T_i}^{T_f} \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{RT^2} dT$$

Por tanto la expresión integrada viene dada por

$$\ln \frac{P_f}{P_i} = \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{R} \left( \frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f} \right)$$

donde hemos supuesto que  $\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}$  no varía con la temperatura. De forma que tenemos

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} &= -\frac{R}{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}} \ln \frac{P_f}{P_i} \\ &= \frac{1}{455.02 \text{ K}} - \frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{45.69 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}} \ln \frac{10}{1} = (2.1977 \cdot 10^{-3} - 4.1901 \cdot 10^{-4}) \text{ K}^{-1} \\ &= 1.7786 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

por tanto  $T_f = 562.21 \text{ K}$ .

**5.16 Solución:** El punto triple satisface la condición de que la presión y temperatura de las tres fases son las mismas. A partir de la ecuación de Clapeyron podemos determinar la presión del punto triple partiendo del valor de la presión a una temperatura en la fase líquida y también a partir de un valor de la presión en la fase sólida,

$$\begin{aligned} \ln \frac{P_{\text{pt}}}{P_i^{\text{líquido}}} &= -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{pt}}} - \frac{1}{T_i^{\text{líquido}}} \right) \\ \ln \frac{P_{\text{pt}}}{P_i^{\text{sólido}}} &= -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{sublimación}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{pt}}} - \frac{1}{T_i^{\text{sólido}}} \right) \end{aligned}$$

de donde deducimos

$$\begin{aligned} \ln P_i^{\text{líquido}} - \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{pt}}} - \frac{1}{T_i^{\text{líquido}}} \right) \\ = \ln P_i^{\text{sólido}} - \frac{\Delta \bar{H}_{\text{sublimación}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{pt}}} - \frac{1}{T_i^{\text{sólido}}} \right) \end{aligned}$$

y despejando  $T_{\text{pt}}$ , tenemos

$$\begin{aligned} T_{\text{pt}} &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}} - \Delta \bar{H}_{\text{sublimación}}}{R \left( \ln P_i^{\text{líquido}} - \ln P_i^{\text{sólido}} - \frac{\Delta \bar{H}_{\text{sublimación}}}{RT_i^{\text{sólido}}} + \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{RT_i^{\text{líquido}}} \right)} \\ &= \frac{29.82 \text{ kJ mol}^{-1} - 37.9 \text{ kJ mol}^{-1}}{R \left( \ln 11999 - \ln 1032 - \frac{37.9 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 248.15 \text{ K}} + \frac{29.82 \text{ kJ mol}^{-1}}{8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 298.15 \text{ K}} \right)} \\ &= 250.03 \text{ K} \end{aligned}$$

La presión del punto triple viene dada por la ecuación de Clapeyron

$$\begin{aligned}\ln \frac{P_{\text{pt}}}{P_i^{\text{líquido}}} &= -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{pt}}} - \frac{1}{T_i^{\text{líquido}}} \right) \\ &= -\frac{29.82 \cdot 10^3 \text{ Pa}}{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} \left( \frac{1}{250.03 \text{ K}} - \frac{1}{349.79 \text{ K}} \right)\end{aligned}$$

Por tanto

$$\ln P_{\text{pt}} = \ln 101325 - 4.0909 = 7.4351 \quad \Rightarrow \quad P_{\text{pt}} = 1.6946 \text{ kPa}$$

**5.17 Solución:** La condición de equilibrio viene dada por

$$\mu_{\text{líquido}}(P_{\text{total}}, T) = \mu_{\text{vapor}}(P_A, T)$$

Derivando ambos miembros con respecto a la presión total, tenemos

$$\left( \frac{\partial \mu_{\text{líquido}}(P_{\text{total}}, T)}{\partial P_{\text{total}}} \right)_T = \left( \frac{\partial \mu_{\text{gas}}(P_A, T)}{\partial P_A} \right)_T \left( \frac{\partial P_A}{\partial P_{\text{total}}} \right)_T$$

Como

$$d\mu = -\bar{S}dT + \bar{V}dP, \quad \Rightarrow \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \bar{V}$$

y tenemos

$$\frac{\bar{V}_{\text{líquido}}}{\bar{V}_{\text{gas}}} = \left( \frac{\partial P_A}{\partial P_{\text{total}}} \right)_T$$

Suponiendo un comportamiento de gas ideal, e integrando la expresión anterior, tenemos

$$\bar{V}_{\text{líquido}} \int_{P_0}^{P_{\text{total}}} dP'_{\text{total}} = RT \int_{P_0}^{P_A} dP'_A$$

de donde tenemos

$$\ln \left( \frac{P_A}{P_0} \right) = \frac{\bar{V}_{\text{líquido}}}{RT} (P_{\text{total}} - P_0)$$

con lo que la presión total necesaria para elevar la presión de vapor  $P_A$  un 10 % viene dada por

$$P_{\text{total}} = P_0 + \frac{RT \ln 1.1}{\bar{V}_{\text{líquido}}}$$

**5.18 Solución:** Calculamos la presión de vapor del agua a las temperaturas a las que se obtienen los destilados, con objeto de determinar la presión de vapor del líquido desconocido que se destila. Haciendo uso de la ecuación que relaciona la presión de vapor del agua con la temperatura tenemos

$$T = 330 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 17183.33 \text{ Pa}$$

$$T = 340 \text{ K} \quad \Rightarrow \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = 27157.32 \text{ Pa}$$

por tanto, las presiones del líquido desconocido a las dos temperaturas vienen dadas por

$$P(330 \text{ K}) = 65676.99 - 17183.33 = 48493.66 \text{ Pa}$$

$$P(340 \text{ K}) = 94562.12 - 27157.32 = 67405.12 \text{ Pa}$$

Aplicando la ecuación de Clapeyron

$$\ln \frac{P_{T_1}}{P_{T_2}} = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

obtenemos el calor de vaporización

$$\begin{aligned}\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}} &= -\frac{R \cdot \ln \frac{P_{330 \text{ K}}}{P_{340 \text{ K}}}}{\left(\frac{1}{330} - \frac{1}{340}\right)} = -\frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \ln \frac{48493.66 \text{ Pa}}{34926.68 \text{ Pa}}}{\left(\frac{1}{330} - \frac{1}{340}\right)} \\ &= 30.719 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

La temperatura de ebullición la podemos obtener aplicando la ecuación de Clapeyron a una cualquiera de las condiciones de destilación, es decir  $P, T$ , y determinando la temperatura que corresponde a una presión de destilación de 1 atm o 101325 Pa, es decir

$$\ln \frac{101325}{P_{330 \text{ K}}} = -\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{R} \left( \frac{1}{T_e} - \frac{1}{330} \right)$$

de donde

$$\begin{aligned}\frac{1}{T_e} &= -\frac{R \ln \frac{101325}{P_{330 \text{ K}}}}{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}} + \frac{1}{330} \\ &= -\frac{8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \ln \frac{101325}{48493.66 \text{ Pa}}}{30.719 \text{ kJ mol}^{-1}} + \frac{1}{330} \\ &= 2.8308 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}\end{aligned}$$

por tanto  $T_e = 353.25 \text{ K}$ . De forma equivalente podíamos haber elegido la otra temperatura, 340 K, obteniendo idéntico resultado. Comparando los resultados obtenidos con unas tablas de datos de temperaturas de ebullición y entalpías de transición a 1 atm de presión, identificamos que el componente desconocido es benceno, con punto de ebullición tabulado de 353.24 K y  $\Delta H_{\text{vaporización}} = 30.72 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

**5.19 Solución:** En primer lugar determinamos el punto de ebullición que es el que corresponde a una presión de 1 atm, por tanto, para  $P = 1 \text{ atm}$ ,

$$T = -\frac{-3.6745 \cdot 10^3}{11.526 - 23.58} + 46.702 = 351.46 \text{ K}$$

A partir de la ecuación de Clapeyron tenemos

$$\begin{aligned}\frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{\Delta \bar{V}_{\text{vaporización}}} \frac{1}{T} \\ \frac{1}{P} \frac{dP}{dT} &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{\Delta \bar{V}_{\text{vaporización}}} \frac{1}{T} \frac{1}{P} \\ \frac{d \ln P}{dT} &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{\Delta \bar{V}_{\text{vaporización}}} \frac{1}{T} \frac{1}{P}\end{aligned}$$

y, por tanto, haciendo uso de la relación entre la presión de vapor y la temperatura, tenemos

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{3.6545 \cdot 10^3}{(T - 46.702)^2}$$

y, de aquí

$$\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}} = T \cdot \Delta \bar{V}_{\text{vaporización}} \cdot P \cdot \frac{3.6545 \cdot 10^3}{(T - 46.702)^2}$$

A la temperatura de ebullición, la presión de vapor viene dada por  $P = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ .

La variación de volumen debido a la vaporización es

$$\begin{aligned}\Delta \bar{V}_{\text{vaporización}} &= \bar{V}_{\text{gas}} - \bar{V}_{\text{líquido}} = \frac{46.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{1.672 \text{ kg} \cdot 10^3 \frac{\text{g}}{\text{kg}} \text{ m}^{-3}} - \frac{46.07 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{789.3 \text{ kg} \cdot 10^3 \frac{\text{g}}{\text{kg}} \text{ m}^{-3}} \\ &= 0.0275 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} - 5.8368 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} = 0.0274 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

De forma que tenemos

$$\begin{aligned}\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}} &= 351.46 \text{ K} \cdot 0.0274 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \cdot 101325 \text{ Pa} \cdot \frac{3.6545 \cdot 10^3}{(351.46 - 46.702)^2 \text{ K}^2} \\ &= 38.393 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

- 5.20 Solución:** Generando la tabla de valores  $P$ ,  $T$  entre 200 K y el punto triple para la curva de coexistencia sólido-vapor y entre el punto triple y 325 K para la curva de coexistencia sólido-líquido y representarlos gráficamente obtenemos la Figura 5.4.

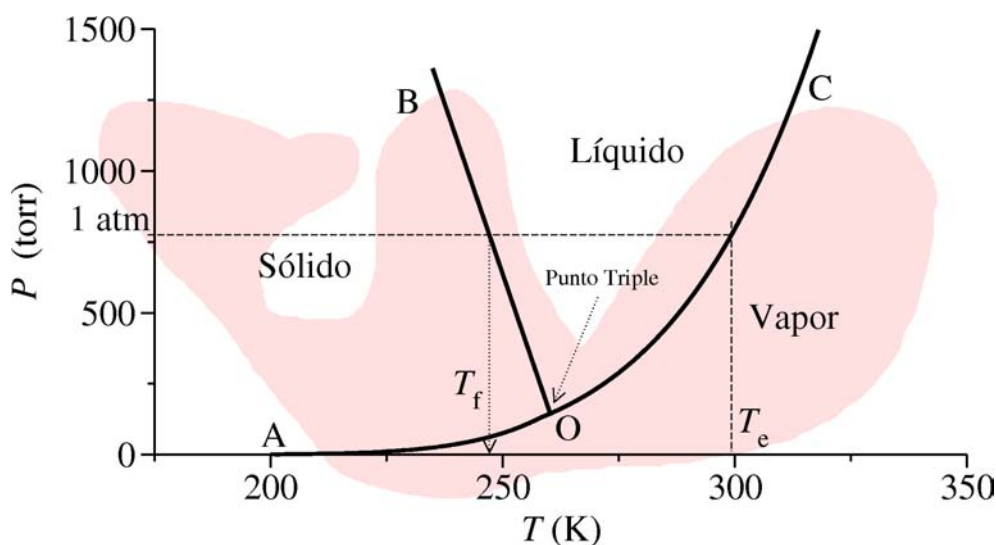


Figura 5.4

- 5.21 Solución:** Partiendo de la ecuación de Clapeyron y suponiendo que el comportamiento del vapor viene descrito por la ecuación de los gases ideales, tenemos

$$\begin{aligned}\frac{dp}{P} &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{sublimación}}}{R} \frac{dT}{T^2} \\ \frac{d \ln p}{dT} &= \frac{\Delta \bar{H}_{\text{sublimación}}}{RT^2}\end{aligned}$$

Derivando la ecuación que corresponde a la curva de coexistencia sólido-vapor tenemos

$$\frac{\Delta \bar{H}_{\text{sublimación}}}{RT^2} = \frac{7.3466}{T^2}$$

por tanto,

$$\Delta \bar{H}_{\text{sublimación}} = RT^2 \cdot \frac{7.3466 \cdot 10^3}{T^2} = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K} \cdot 7.3466 \cdot 10^3 \text{ K} = 61.083 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Usando la ecuación de Clapeyron y derivando la ecuación que corresponde a la curva de co-

existencia líquido-vapor tenemos

$$\frac{\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}}}{RT^2} = \frac{3.8573 \cdot 10^3}{(T - 67.866)^2}$$

por tanto,

$$\Delta \bar{H}_{\text{vaporización}} = RT^2 \cdot \frac{3.8573 \cdot 10^3}{(T - 67.866)^2} \approx 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K} \cdot 3.8573 \cdot 10^3 \text{ K} = 32.07 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Para lo que hemos supuesto que podemos aproximar  $T - 67.866 \approx T$ . Es más correcto determinar la temperatura de ebullición y tomar el valor de la variación de la entalpía a esa temperatura, sin efectuar aproximaciones. Para determinar la temperatura de ebullición adoptamos la ecuación de la curva de coexistencia líquido-vapor y determinamos la temperatura que corresponde a una presión de 1 atm, es decir

$$\begin{aligned} \ln P &= 20.6387 - \frac{3.8573 \cdot 10^3}{T - 67.866} \\ \ln 101325 &= 20.6387 - \frac{3.8573 \cdot 10^3}{T - 67.866} \end{aligned}$$

de donde la temperatura de ebullición viene dada por  $T_e = 491.16 \text{ K}$ . Si retomamos la determinación del calor de vaporización a la temperatura de ebullición, tenemos

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{\text{vaporización}} &= RT^2 \cdot \frac{3.8573 \cdot 10^3}{(T - 67.866)^2} = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K} \cdot (491.16 \text{ K})^2 \frac{3.8573 \cdot 10^3 \text{ K}}{(T - 67.866)^2} \\ &= 43.179 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

En el punto triple las dos curvas de coexistencia sólido-vapor y líquido-vapor coinciden, por tanto

$$20.6387 - \frac{3.8573 \cdot 10^3}{T - 67.866} = 27.9068 - \frac{7.3466 \cdot 10^3}{T}$$

de donde deducimos  $T_{\text{triple}} = 353.39 \text{ K}$ . En las proximidades del punto triple las tres curvas de coexistencia coinciden, y, por tanto, aplicando la ley de Hess, tenemos

$$\begin{aligned} \Delta \bar{H}_{\text{fusión}} &= \Delta \bar{H}_{\text{sublimación}} - \Delta \bar{H}_{\text{vaporización}} = 61.083 \text{ kJ mol}^{-1} - 43.179 \text{ kJ mol}^{-1} \\ &= 17.90 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$