

Trabajo práctico N° 5

Transiciones de Fase de Primer Orden. Punto Crítico - 11/10/22

Constantes útiles: $R \approx 8,31 \text{ Joule}/(\text{molK})$. $1 \text{ atm} = 7,6 \times 10^2 \text{ Torr (mm Hg)} \approx 10^5 \text{ Pa} = 1\text{bar}$.

Problema 1. Un sistema simple de un sólo componente cuyas partículas interactúan mediante un potencial atractivo a largas distancias y repulsivo a cortas distancias, presenta cualitativamente el mismo diagrama de fase simplificado del agua, mostrado en la figura 1. ¿Cuáles son los grados de libertad f posibles? Identifique a qué conjunto de puntos en el plano (P, T) corresponde cada valor de f e interprete físicamente cada una de esas regiones.

Problema 2. Considere que en las curvas de coexistencia sólido-vapor y líquido-vapor (lejos del punto crítico) generalmente se cumple que $\frac{v_{liq}}{v_{vap}} \ll 1$ y $\frac{v_{sol}}{v_{vap}} \ll 1$. Suponiendo que el comportamiento del vapor se aproxima al de un gas ideal:

- Encuentre una expresión que describa la curva de coexistencia para la presión en función del calor latente molar L y la temperatura, $P_{coex} = f(T, L)$. Desprecie la dependencia de L con la temperatura.
- Considere agua sobre la curva de coexistencia a 100°C y 1atm de presión (ver figura 1), cuyo calor latente es $40,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Si se eleva la temperatura un grado centígrado ¿Cuáles son las variaciones de presión y de volumen molar del vapor de agua?

Problema 3. Sabiendo que a 0°C los calores latentes de fusión y de sublimación del agua son $L_f = 335 \text{ kJ/kg}$ y $L_s = 2830 \text{ kJ/kg}$ respectivamente, y que las densidades del agua líquida, hielo y vapor de agua son $\rho_l = 1 \text{ kg/l}$, $\rho_h = 0,91 \text{ kg/l}$ y $\rho_v = 0,8125 \text{ g/l}$:

- Suponiendo que L_f , L_s y las diferencias de densidad no cambian, calcule en el punto triple (ver figura 1) las pendientes de las curvas de fusión, ebullición y sublimación en atm/K .
- Escriba las ecuaciones para la curva de fusión (aproximándola por una recta) y la de evaporación (utilizando la expresión $\ln[P] \approx c - d/T$) utilizando las pendientes del ítem anterior. Para determinar la constante c utilice las coordenadas del punto triple.
- Según el gráfico simplificado del agua, si se tiene hielo a $T = -0,5^\circ\text{C}$ y $P_i = 100 \text{ mmHg}$, y se realiza una compresión isotérmica ¿a qué presión el hielo comenzará a fundir? ¿Es posible solidificar el agua comprimiendo isotérmicamente?
- Se realiza un calentamiento isobárico a $P = 100 \text{ mmHg}$ sobre el hielo a $T = -0,5^\circ\text{C}$. Determine las temperaturas a las cuales se producirán la fusión y la ebullición.
- ¿Qué pasa si el calentamiento isobárico tiene lugar a $P < P_{pt}$? ¿Y si $P > P_c = 218 \text{ atm}$?
- Mirando el diagrama de la figura 1: explique por qué el hielo flota en el agua.

Problema 4. En la vecindad del punto triple, la presión de vapor del amoníaco líquido (en Pascales) queda expresada por $\ln[P] = 24,38 - 3063/T$. Del mismo modo, la presión de vapor del amoníaco sólido es $\ln[P] = 27,92 - 3754/T$. Despreciando el volumen molar de las fases condensadas respecto del vapor determine:

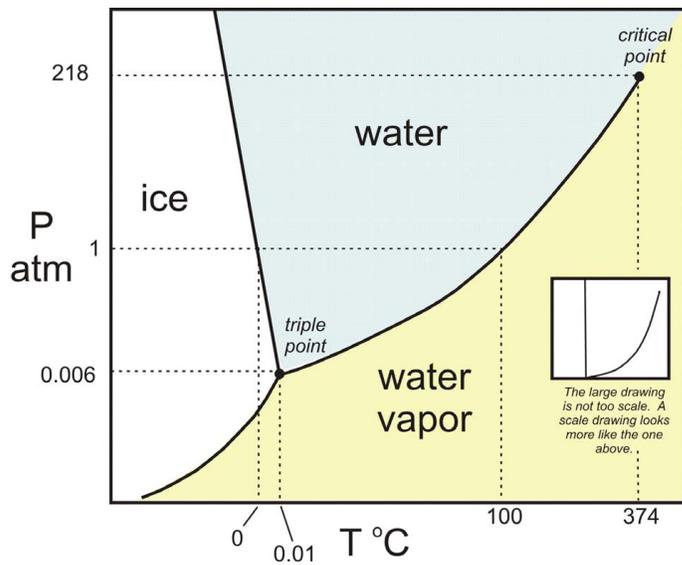


Figura 1: Diagrama de fases simplificado para el agua. No se respetan las escalas (el gráfico a la derecha y abajo muestra como se vería el diagrama en escala real).

- La temperatura y la presión del punto triple.
- Los calores latentes de sublimación y ebullición.
- La entalpía molar de fusión en el punto triple.
- Si se realiza un calentamiento isobárico a $P = 0,01 \text{ atm}$, sobre el amoníaco sólido a $T = -100^\circ\text{C}$, determine la temperatura a la cual sublimará.

Problema 5. Considere un fluido homogéneo que obedece a la ecuación de estado de van der Waals.

- Mostrar en un diagrama (P, V) que las isothermas en la región física ($v > b$) presentan un mínimo y un máximo para temperatura $T < T_c$, mientras que para $T > T_c$ las isothermas son monótonas. Sabiendo que para la isoterma crítica $T = T_c$ el máximo y el mínimo se juntan en un punto de inflexión horizontal pruebe que¹:

$$v_c = 3b, p_c = \frac{a}{27b^2}, T_c = \frac{8a}{27bR}.$$

- Muestre que la ecuación de Van der Waals puede ser escrita como:

$$\left(\pi + \frac{3}{\nu^2} \right) (3\nu - 1) = 8\tau$$

donde $\pi = \frac{p}{p_c}$, $\nu = \frac{v}{v_c}$ y $\tau = \frac{T}{T_c}$ son las “coordenadas reducidas”.

- Con respecto a la figura 1 ¿Qué zona del diagrama de fase describe el fluido de van der Waals?
- Utilizando las constantes de van der Waals para el agua ($a = 0,544 \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2$, $b = 30,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$) estimar la temperatura y presión crítica ¿Cómo se compara con el valor observado $T_c = 647,05 \text{ K}$?

Problema 6.^(*) Utilizando la ecuación de estado *reducida* de Van der Waals, graficar en un intervalo conveniente, las isothermas correspondientes a $\tau = 0,9$, indicando claramente las distintas regiones: estable, metaestable e inestable.

¹Otra forma directa de llegar a estos resultados es analizar las raíces del polinomio de grado 3 en v que surge de racionalizar la ecuación de estado.

- Estimar numéricamente la presión y los volúmenes reducidos de las dos fases en coexistencia.
- Si, a esta temperatura, en un experimento se fija el volumen de un mol de Agua en $V = 140\text{cm}^3$, determinar la fracción molar y el volumen de cada fase para la temperatura reducida estudiada ¿Qué potencial se minimiza? ¿Cuáles variables termodinámicas se fijan y cuáles se acomodan para minimizarlo?
- Con la isoterma estudiada, describa la carga muy lenta con Butano de un tanque metálico rígido inicialmente vacío y en equilibrio térmico con el ambiente. Es decir $V = \text{cte}$, baño térmico a $T = T_{\text{amb}}$ y N variable creciendo desde 0. ¿Hasta dónde será conveniente cargar el tanque?

Punto Crítico y Universalidad: En 1945 Guggenheim (E. A. Guggenheim, J. Chem. Phys. **13**, 253, 1945) midió y graficó las curvas de densidades de coexistencia en términos de las cantidades reducidas T/T_c y ρ/ρ_c . El gráfico muestra que los estados de distintos gases en la zona de coexistencia cercana al punto crítico siguen una ley única cuando son medidos en variables reducidas, de tal modo que muchos gases se corresponden a una misma curva (*ley de estados correspondientes*). Esta ley también es cumplida por los gases que cumplen con la ecuación de estado de van der Waals. Si supone que todos los gases cumplen con esta ley (*universalidad*) entonces alcanza con estudiar un sólo tipo de gas para saber el comportamiento de todos. Por ese motivo estudiamos ahora el punto crítico de la ecuación de van der Waals.

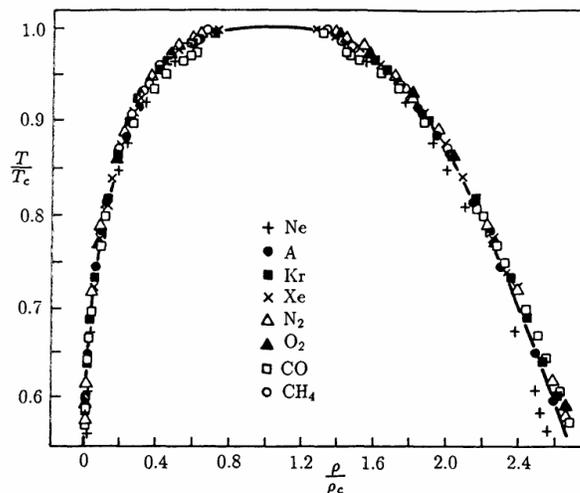


Figura 2: Curvas experimentales de coexistencia líquido-vapor para una variedad de sustancias. En el gráfico muestra la temperatura reducida versus la densidad reducida en coexistencia líquido-vapor.

Problema 7. Considere cualquier fluido homogéneo que obedece a la ecuación de estado de van der Waals.

- Pruebe que si se definen nuevas coordenadas dadas por $t = \frac{T-T_c}{T_c}$ y $\phi = \frac{V-V_c}{V_c}$ la ecuación de Van der Waals puede escribirse como:

$$\pi = \frac{8(1+t)}{3(1+\phi) - 1} - \frac{3}{(1+\phi)^2}$$

- b) Usando la expresión del ítem anterior mostrar que la ecuación de estado de van der Waals cerca del punto crítico (cuando $|\phi| \ll 1$ y $|t| \ll 1$):

$$\pi = 1 + 4t - 6t\phi - \frac{3}{2}\phi^3 + O(t\phi^2, \phi^4)$$

- c) Tomando el desarrollo anterior cerca del punto crítico calcule el exponente crítico δ definido en la isoterma crítica $t = 0$ por la relación:

$$|\phi| \propto |p - p_c|^{1/\delta}$$

Problema 8. La expresión obtenida en el inciso b) del problema anterior es mucho más cómoda para manejar analíticamente que la ecuación de van der Waals. Esta expresión es correcta “muy cerca” del punto crítico y la usaremos para estudiar su entorno. Para comparar con los resultados experimentales de la figura 2 debemos restringir al sistema a condiciones de coexistencia.

- a) Si se impone como condición la coexistencia de las fases líquida y vapor ¿Cuántos grados de libertad se obtienen a partir de la regla de las fases de Gibbs?
- b) Imponiendo la coexistencia de las fases líquida y gaseosa y dada una temperatura T_0 fija tal que $T_0 < T_c$ (o bien $t = t_0 < 0$), entonces quedan determinadas las demás cantidades termodinámicas. Calcular la presión de coexistencia y los volúmenes reducidos con el cual coexisten las dos fases ϕ_l y ϕ_g y hallar el exponente β definido por:

$$|\rho_l - \rho_g| \propto (T_c - T_0)^\beta$$

Graficar esquemáticamente la función T/T_c vs. ρ/ρ_c en coexistencia y comparar con la figura 2. Esta curva es llamada *bimodal*.

[Ayuda: al aplicar la regla de Maxwell cambiar dp por $d\phi$ y analizar la paridad del integrando. Notar que $\phi_l < 0$ y $0 < \phi_g$ y que ambos puntos deben cumplir también con la ecuación de van der Waals.]

- c) Encontrar la curva *espinodal* dada por la condición a la cual el sistema se vuelve inestable. Graficarla superponiendo con el gráfico anterior ¿Cómo es la estabilidad de cada una de las fases entre las curvas bimodal y espinodal?