

## Termodinámica

---

1. Considere la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{ij}(T)}{T(v_j - v_i)}$$

donde  $\lambda_{ij}(T)$  es el calor latente de transición por mol entre las fases  $i$  y  $j$ , y  $v_i$ ,  $v_j$  denotan el volumen molar de las fases  $i$  y  $j$ , respectivamente, de una sustancia pura.

- (a) [2 pts.] Explique el significado físico de las soluciones a dicha ecuación.  
(b) [3 pts.] Demuestre que una solución aproximada a la ecuación de Clausius-Clapeyron en la transición líquido ( $l$ ) vapor ( $v$ ) en una vecindad cercana al punto triple es

$$\ln p = -\frac{\lambda_{lv}}{RT} + C_{lv}$$

donde  $\lambda_{lv}$  denota el valor del calor latente de vaporización por mol (J/mol) cerca del punto triple y  $C_{lv}$  es una constante que depende de las unidades en las que se proporcione la presión (las unidades de temperatura corresponden a Kelvin). Haga explícitas las suposiciones necesarias para obtener dicha solución.

- (c) [3 pts.] Calcule la temperatura,  $T_{tr}$ , y la presión,  $p_{tr}$ , en el punto triple, si adicionalmente a la información dada en (b), la solución a la ecuación de Clapeyron en la transición sólido ( $s$ ) vapor ( $v$ ) alrededor del punto triple es de la misma forma, es decir,

$$\ln p = -\frac{\lambda_{sv}}{RT} + C_{sv}$$

donde  $\lambda_{sv}$  es el calor latente de sublimación por mol (J/mol) y  $C_{sv}$  es otra constante que también depende de las unidades en las que se proporcione la presión. Expresé su respuesta en términos de  $\lambda_{lv}$ ,  $\lambda_{sv}$ ,  $C_{lv}$  y  $C_{sv}$ .

- (d) [2 pts.] ¿Cómo debe ser el valor de  $C_{lv}$  comparado con  $C_{sv}$  para tener una respuesta físicamente correcta en (c)?

### Solución

1. (a) [2 pts.] Las soluciones a la ecuación de Clausius-Clapeyron da la dependencia de la presión  $P(T)$  con la temperatura  $T$  de las curva de coexistencia entre pares de fases que aparecen en un sistema termodinámico.  
(b) [3 pts.] Alrededor del punto triple la presión es suficientemente baja para que la fase gaseosa predomine en la mezcla gas-líquido, es decir  $v_v \gg v_l$ , y en una región suficientemente pequeña de temperatura el calor latente de vaporización  $\lambda_{vl}$  puede considerarse independiente de  $T$ , bajo estas consideraciones

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{lv}}{Tv_v}$$

Si además se usa la ecuación de estado del gas ideal para la fase vapor se tiene que  $pv_v = RT$  y por tanto

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda_{lv}p}{RT^2}$$

## Termodinámica

---

cuya solución es

$$\ln p = -\frac{\lambda_{lv}}{RT} + C_{lv}$$

donde  $C_{lv}$  es una constante.

(c) [3 pts.] Si además se tiene que

$$\ln p = -\frac{\lambda_{sv}}{RT} + C_{sv},$$

$T_{tr}$ , y  $p_{tr}$  se calculan del hecho que la curva de sublimación es interseca con la de vaporización en el punto triple. Así

$$-\frac{\lambda_{lv}}{RT_{tr}} + C_{lv} = -\frac{\lambda_{sv}}{RT_{tr}} + C_{sv},$$

o equivalentemente

$$T_{tr} = \frac{1}{R} \left( \frac{\lambda_{lv} - \lambda_{sv}}{C_{lv} - C_{sv}} \right)$$

y por tanto

$$\ln p_{tr} = \frac{C_{sv}\lambda_{lv} - C_{lv}\lambda_{sv}}{\lambda_{lv} - \lambda_{sv}}.$$

(d) [2 pts.] Dado que  $\lambda_{lv} < \lambda_{sv}$ , tenemos de la expresión obtenida para  $T_{tr}$  que las constantes  $C_{sv}$ ,  $C_{lv}$ , deben satisfacer la relación  $C_{lv} - C_{sv} < 0$  para tener físicamente una temperatura positiva en la escala absoluta.