

## IV- SUBSTANTZIA PURUEN FASE-OREKA. Adibideak

1. Lurrun-presioa
2. Irakite-tenperatura
3. Likido-bapore orekaren termodinamika
4. Solido-likido oreka
5. Solido-bapore oreka
6. Fase-diagrama
7. Puntu hirukoitza

## 1. LURRUN-PRESIOA

1 Adibidea: 0,1 mol bentzeno 25 °C-tan daude. Zein izango da bentzenoaren presioa ontziaren bolumena 12 L denean? Eta 30 L denean?

*Datua:*  $P_v(\text{bentzeno}, 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}) = 92 \text{ mmHg}$

• V=12 L

Bentzenoaren lurrin-presioa 25,0 °C-tan 92 mmHg da. Beraz ontzian likidoa eta baporeak orekan badaude, gasaren presioa 92 mmHg izango da. Baina 0,1 mol nahikoa da oreka lortzeko? Jakiteko kalkulatu dugu 12 L-ko ontzian oreka egoteko zenbat bentzeno gas behar den:

$$P \cdot V = nRT \quad n = \frac{P \cdot V}{RT} \quad n = \frac{92 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg} \cdot \text{atm}^{-1}} \cdot 12 \text{ L} \\ = \frac{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{0,082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 298 \text{ K}} = 0,059 \text{ mol} < 0,1 \text{ mol}$$

Bentzeno nahikoa daukagu 12 L-ko ontzian likido-oreka lortzeko eta ondorioz presioa lurrin-presioa izango da, 92 mmHg.

• V=30 L

Aurreko atala bezala egin dezakegu edo baita 0,1 mol lurruntzeko zein izan behar den bolumena eta 30 L-rekin alderatu:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{0,1 \cdot 0,082 \cdot 298}{92/760} = 20,2 \text{ L} < 30 \text{ L}$$

Dena lurruntzeko bolumena txikiagoa denez, ez dago bentzeno nahikoa 30 L-ko ontzian likido-bapore oreka lortzeko. Presioa:

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{0,1 \cdot 0,082 \cdot 298}{30} = 0,081 \text{ atm} = 62 \text{ mmHg}$$

## 2. IRAKITE-TENPERATURA

2 Adibidea: Etanolaren lurrun-presioa 34,9 °C-tan 13,3 kPa da. Zein da etanolaren irakite puntu normala?

*Datua:*  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{EtOH})=42,59 \text{ kJ/mol}$

Irakite-temperatura normala etanolaren lurrun-presioa 1 atm (101,325 kPa) izateko behar den temperatura da.

Clausius-Clapeyron-en ekuazioa erabiliz 
$$\ln P_v = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}}S^\circ}{R}$$

Bi balioetarako:

$$\ln \frac{P_v(T_1)}{P_v(T_2)} = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H^\circ}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{13,3 \text{ kPa}}{101,325 \text{ kPa}} = \frac{-43,5 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{308,0} - \frac{1}{T^\circ_{\text{ira}}} \right)$$

$$T^\circ_{\text{ira}} = 350,8 \text{ K} = 77,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

### 3. LIKIDO-BAPORE OREKAREN TERMODINAMIKA

3 Adibidea: Nitrogeno likidoa temperatura baxuetan gertatzen diren saiakuntzetan oso hoztaile erabilgarria da. Bere irakite puntu normala  $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$  da eta bapore-presioa  $-200,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan  $400\text{ mmHg}$  da. Hutsa eginez nitrogeno likidoa gehiago hoztea lor daiteke. Presioa  $30\text{ mmHg}$ -tan jarritz gero, ze tenperaturatan nitrogeno likidoak irakingo du?

Likido-baporea kuantifikatzeko Clausius-Clapeyron-en ekuazioa dago  $\ln P_v = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}}S^{\circ}}{R}$

Eta bi balioetarako:  $\ln \frac{P_v(T_1)}{P_v(T_2)} = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

Enuntziatuan agertzen diren bi datuak erabiliz baporizazio-entalpia kalkula dezagu.

Balioak:  $T_{\text{ira}}^{\circ} = -195,8\text{ }^{\circ}\text{C} \rightarrow (760\text{ mmHg}, 77,2\text{ K})$   
 $(400\text{ mmHg}, 72,1\text{ K})$   $\ln \frac{760}{400} = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{77,2} - \frac{1}{72,1} \right)$   $\Delta_{\text{vap}}H^{\circ} = 5824\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Baporizazio-entalpiarekin eta adibidez lehenengo datuarekin (bigarrena ere har daiteke)  $(760\text{ mmHg}, 77,2\text{ K})$ ,  $30\text{ mmHg}$ -tan temperatura lor daiteke

$$\ln \frac{760}{30} = \frac{-5824\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \left( \frac{1}{77,2} - \frac{1}{T} \right) \quad T = 56,9\text{ K} = -216\text{ }^{\circ}\text{C}$$

#### 4. SOLIDO-LIKIDO OREKA

4 Adibidea: Fusio-temperatura normalean (234,32 K), merkurio likidoaren bolumen molarra 14,653 mL da, eta merkurio solidoarena 14,133 mL. Determinatu fusio temperatura kanpoko presioa 100 atm denean.  
 Datua:  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{Hg}) = 2,295 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Solido-likido oreka kuantifikatzeko Claypeyron-en ekuazioa 
$$\Delta T_{\text{fus}} = \frac{T_{\text{fus}} \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta_{\text{fus}}H} \Delta P$$

$T_{\text{fus}}$ : fusio-temperatura 234 K

$\Delta T_{\text{fus}}$ : fusio-temperaturaren aldaketa, kalkulatu behar duguna

$\Delta P$ : presio aldaketa, paskaletan =  $(100-1) \cdot 101325 = 100312 \text{ Pa}$

$\Delta_{\text{fus}}H$ : fusio-entalpia 2360 J/mol

$\Delta V_{\text{fus}}$ : fusio prozesuan gertatzen den bolumen aldaketa, dentsitatearekin erlazionatzen dena

$$\Delta V_{\text{fus}} = V(\text{l}) - V(\text{s}) = 14,653 \text{ mL} - 14,133 \text{ mL} = 0,520 \frac{\text{mL}}{\text{mol}} = 5,20 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$$

Balioak ordezkatzuz: 
$$\Delta T_{\text{fus}} = \frac{234,34 \cdot 5,20 \cdot 10^{-6}}{2295} \cdot 100312 = 0,053 \text{ K}$$

Ondorioz, 100 atm-tan  $T_{\text{fus}} = 234,37 \text{ K}$

## 5. SOLIDO-BAPORE OREKA

**5 Adibidea:** 2,00 L-ko ontzi batetan, 60,0 °C-tan, 5,00 g azetamida solido sartzen badira, determinatu zenbat mol azetamida lurrunduko diren. Eman solidoak betetzen duen bolumena arbuigarria dela ontziaren bolumen osoarekin konparatuz.

*Datuak:*  $\Delta_{\text{subli}}H^\circ(\text{CH}_3\text{CONH}_2) = 422,44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $\Delta_{\text{subli}}S^\circ(\text{CH}_3\text{CONH}_2) = 171,67 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Solido-bapore oreka kuantifikatzeko ekuazioa 
$$\ln P_v(s) = \frac{-\Delta_{\text{sub}}H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_{\text{sub}}S^\circ}{R}$$

Balioak ordezkatzuz 
$$\ln P_v(s) = \frac{-422,44}{RT} + \frac{\Delta_{\text{sub}}S^\circ}{R}$$

$$\ln P_v(s) = \frac{-422,44 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \cdot (273 + 60) \text{ K}} + \frac{-171,67 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$$

$$P_v(s) = 5,02 \cdot 10^{-58} \text{ bar}$$

Mol-kopurua ateratzeko gasen legea erabiltzen da:

$$P \cdot V = nRT$$

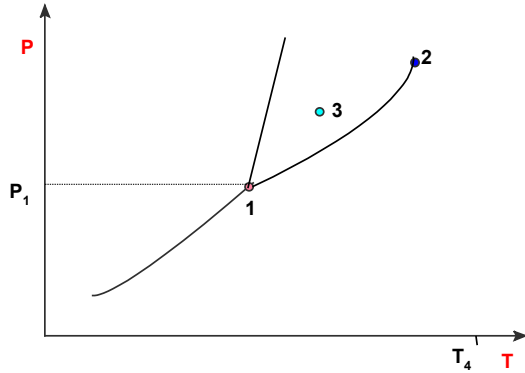
$$n = \frac{P \cdot V}{RT}$$

$$n = \frac{5,02 \cdot 10^{-58} \text{ bar} \cdot 2,00 \text{ L}}{0,083 \frac{\text{bar} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot (273 + 60) \text{ K}} = 3,6 \cdot 10^{-59} \text{ mol}$$

## 6. FASE-DIAGRAMA

6 Adibidea: Substantzia batek ondoko fase-diagrama daukala jakinik

- 1 eta 2 puntuei dagozkien baldintzetan likidoren propietateak azaldu.
- Ze egoeratan aurkitzen da substantzia 3 puntuari dagozkion baldintzetan?
- $P_1 > 1,0$  atm dela jakinik, posible da substantzia hori baldintza estandarretan likido bezala aurkitzea?
- $T_4$  temperaturan, substantzia likidotu daiteke?
- Likidoa, solidoa baino dentsuagoa da ala dentsitate gutxiagokoa da?



- 1-2 puntuen arteko lerroak likidoaren lurrun-presioaren aldaketa temperaturarekin adierazten du; baita irakite-temperaturaren balioa presio desberdinetan irakur daiteke. Beraz, likido eta bapore oreka egoteko baldintzak adierazten ditu.
- 3 puntuko baldintzetan substantzia likidoa da, presioa temperatura horretako lurrun-presioa baino altuagoa delako
- $P_1 > 1,0$  atm (baldintza estandarrek), horrek esan nahi du baldintza estandarretan substantzia solido edo gas moduan aurkituko da, temperaturaren arabera. Hau da, baldintza estandarretan substantzia sublimatzen da, baina ez da funditzen ezta irakin ere, horretarako presioa  $P_1$  baino altuagoa izan behar da.

d.  $T_4$ , temperatura kritikoa baino altuagoa denez, substantzia ezin da likidotu, fluido super-kritikoa da.

e. Solido eta likido egoera banatzen dituen lerro zuzenaren malda positiboa da. Clapeyron ekuazioak lerro horren balioak mugatzen ditu. Positiboa bada, fusio prozesuan gertatzen den bolumen aldaketa positiboa da. Ondorioz likidoaren dentsitatea solidoarena baino baxuagoa da.

## 7. PUNTU HIRUKOITZA

7 Adibidea: Izotzaren bapote-presioa  $-1,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan  $4,217\text{ mmHg}$  da eta urarena  $1,00\text{ }^{\circ}\text{C}$ -tan  $4,926\text{ mmHg}$ . Determinatu:

a.- Uraren puntu hirukoitza.

b.- Izotzaren fusio-tenperatura,  $1500\text{ atm}$ -ko presioan?

Datuak:  $\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 53,21\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{fus}}H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}) = 10,16\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$\Delta V_{\text{fusio}}(\text{H}_2\text{O}, 0,00\text{ }^{\circ}\text{C}) = -1,7\text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$

a. Puntu hirukoitzean solidoaren eta likidoaren lurrun-presioak berdinak dira. Ditugun datuekin bai solidoaren bai likidoren lurrun-presioaren adierazpena lortu behar dugu eta ondoren berdindu.

### Likido:

$$\ln P_v(\text{l}) = \frac{-\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{\text{vap}}S^{\circ}}{R}$$

$$P_v(\text{l}, 1,00^{\circ}\text{C}) = 4,926\text{ mmHg}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H^{\circ} = \Delta_{\text{sub}}H^{\circ} - \Delta_{\text{fus}}H^{\circ} = 53,21 - 10,16 = 43,05\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\ln \frac{4,926\text{ mmHg}}{760 \cdot 0,9869} = \frac{-43,05 \cdot 10^{-3}\text{ J}}{8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 274\text{ K}} + \frac{\Delta_{\text{vap}}S^{\circ}}{8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta_{\text{vap}}S^{\circ} = 115,48\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\ln P_v(\text{l}) = \frac{-43,05 \cdot 10^{-3}}{RT} + \frac{115,48}{R}$$

### Solido:

$$\ln P_v(\text{s}) = \frac{-\Delta_{\text{sub}}H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{\text{sub}}S^{\circ}}{R}$$

$$P_v(\text{s}, -1,00^{\circ}\text{C}) = 4,217\text{ mmHg}$$

$$\ln \frac{4,217\text{ mmHg}}{760 \cdot 0,9869} = \frac{-53,21 \cdot 10^{-3}\text{ J}}{8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \cdot 272\text{ K}} + \frac{\Delta_{\text{sub}}S^{\circ}}{8,314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$$

$$\Delta_{\text{sub}}S^{\circ} = 152,44\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\ln P_v(\text{s}) = \frac{-453,21 \cdot 10^{-3}}{RT} + \frac{152,44}{R}$$



## 7. PUNTU HIRUKOITZA

Biak berdinu:  $\ln P_v(l) = \ln P_v(s) \quad \frac{-43,05 \cdot 10^{-3}}{RT_H} + \frac{115,48}{R} = \frac{-453,21 \cdot 10^{-3}}{RT_H} + \frac{152,44}{R} \quad T_H = 273,18 \text{ K}$

Puntu hirukoitzaren presioa kalkulatzeko likidoaren zein solidoaren lurrun-presioaren adierazpenean  $T_H$  ordezkatzuz lor daiteke:

$$\ln P_H = \frac{-453,21 \cdot 10^{-3}}{R \cdot 273,18} + \frac{152,44}{R} = 6,14 \cdot 10^{-3} \quad P_H = 4,60 \text{ mmHg}$$

b.- Izotzaren fusio-tenperatura, 1500 atm-ko presioan

$$\Delta T_{\text{fus}} = \frac{T_{\text{fus}} \Delta V_{\text{fus}}}{\Delta_{\text{fus}} H} \Delta P$$

Puntu hirukoitza erabiliz:  $P_H = 613,1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2} \quad P = 1500 \text{ atm} = 1,52 \cdot 10^8 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$

$$\Delta T_{\text{fus}} = \frac{-273,18 \cdot 1,7 \cdot 10^{-6}}{2295} \cdot (1,52 \cdot 10^8 - 613,1) = -6,95 \text{ K}$$

$$T_{\text{fus}}(1500 \text{ atm}) = 266,2 \text{ K}$$