

Clase 45 4 Noviembre 2014

Título de la nota

03/11/2014

Determinación del punto triple del Arsénico y de sus valores de $\overline{\Delta H}_S$, $\overline{\Delta H}_V$ y $\overline{\Delta H}_F$ a partir de 2 ecuaciones de Antonio

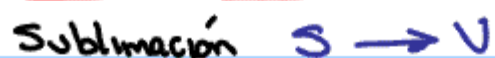
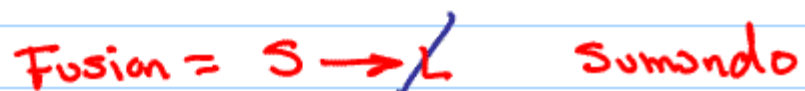
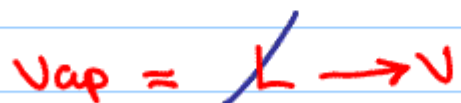
$$\log p_L (\text{mmHg}) = 6.69 - \frac{2460}{T}$$

$$\log p_S (\text{mmHg}) = 10.8 - \frac{6947}{T}$$

Lo T está en K

Respuesta

Un ΔH_s se obtiene a partir de:



$$\text{por lo tanto } \overline{\Delta H_s} = \overline{\Delta H_f} + \overline{\Delta H_v}$$

La ecuación que relaciona el $\overline{\Delta H_s}$ con la ecuación de Clausius-Clapeyron es:

de forma análoga a la del proceso $L \rightarrow V$

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\overline{\Delta H_s}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

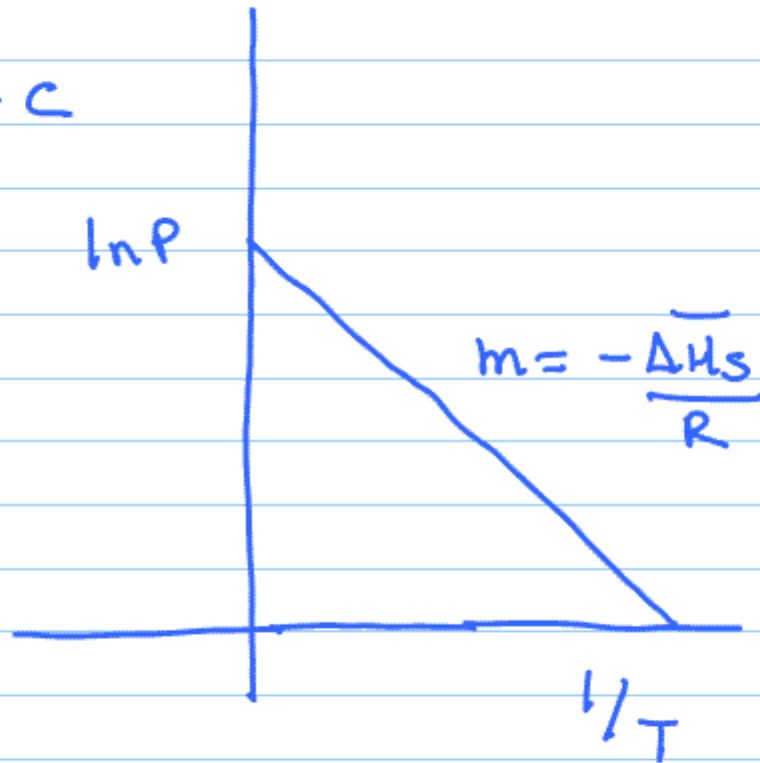
donde $P_1 = 1 \text{ atm}$

$T_1 = T_{NS}$ Temperatura normal de sublimación.

Si se tienen valores de P_v del sólido y su temperatura es posible

obtener $\overline{\Delta H_s}$

$$\ln P = -\frac{\overline{\Delta H_s}}{RT} + C$$



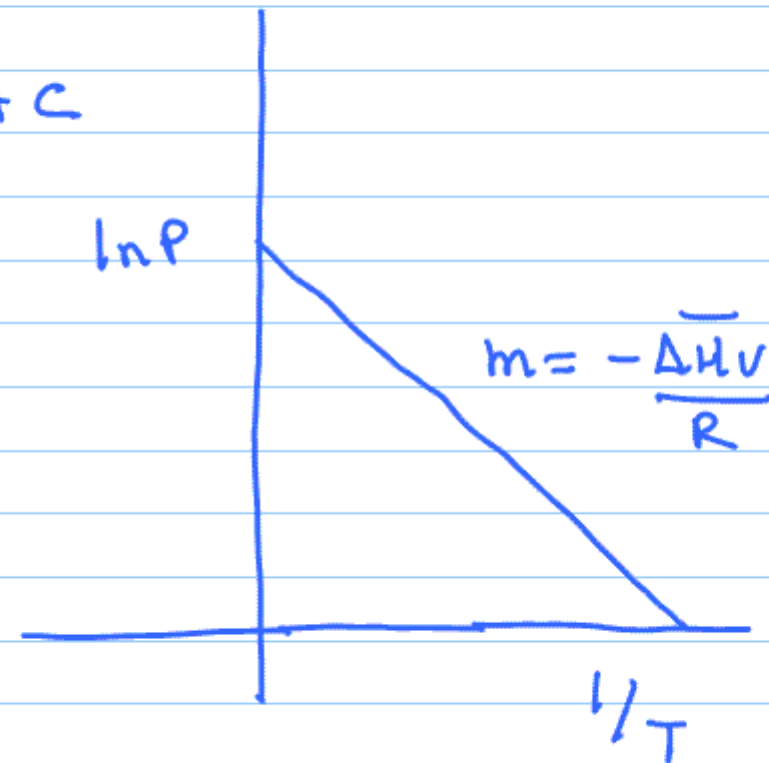
$$-\overline{\Delta H_s} = -mR$$

$$\overline{\Delta H_s} = mR$$

$\overline{\Delta H_s}$ = siempre positivo (endotérmico)

Lo mismo sucede con el $\overline{\Delta H}_V$

$$\ln P = -\frac{\overline{\Delta H}_V}{RT} + C$$



$$-\overline{\Delta H}_V = -mR$$

$$\overline{\Delta H}_V = mR$$

$\overline{\Delta H}_V =$ siempre positivo (endotérmico)

siguiendo en el ejercicio

Primero se obtiene los valores de T y P del punto triple donde convergen S+L+V, por lo tanto se igualan las ecuaciones

$$\log p_L = \log p_S \quad (\text{presiones de vapor})$$

$$6.69 - \frac{2460}{T} = 10.8 - \frac{6947}{T}$$

Resolviendo $T = 1091.72 \text{ K}$

Si este valor se sustituye en cualquier ecuación se obtiene P de p.t.

$$\log P_L (\text{mmHg}) = 6.69 - \frac{2460}{1091.72 \text{ K}}$$

$$\log P_S (\text{mmHg}) = 10.8 - \frac{6947}{1091.72 \text{ K}}$$

en ambas ecuaciones $P = 27114.44 \text{ mmHg}$

$$35.6768 \text{ atm}$$

Un punto triple de dimensiones muy altas P y T se debe a que el Arsénico es un metaloide enlace covalente en red.

Para obtener $\overline{\Delta H_v}$ se puede hacer de 2 formas

La primera es utilizar la ecuación

$$\text{Log } P_L = 6.69 - \frac{2460}{T} \quad \text{y sustituir presiones cercanas a la atmosférica}$$

760 mmHg y 740 mmHg.

de esta forma se obtiene

$$\text{Log } \underset{(P_1)}{760 \text{ mmHg}} = 6.69 - \frac{2460}{T}$$

$$T = 645.80 \text{ K } T_1$$

$$\text{Log } \underset{(P_2)}{740 \text{ mmHg}} = 6.69 - \frac{2460}{T}$$

$$T = 643.80 \text{ K } T_2$$

estas Presiones y Temperaturas
las relacionamos con la ecuación
de Clausius-Clapeyron

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\overline{\Delta H_v}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo

$$\ln \frac{740 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = \frac{\overline{\Delta H_v}}{8.314 \text{ J/molK}} \left[\frac{1}{645.80 \text{ K}} - \frac{1}{643.84 \text{ K}} \right]$$

$$\overline{\Delta H_v} = \text{J/mol} = 47035.35 \text{ J/mol}$$

Método 2

Consiste en evaluar $\log P_L$ a diferentes presiones y se obtiene T

$$\log P_L = 6.69 - \frac{2460}{T}$$

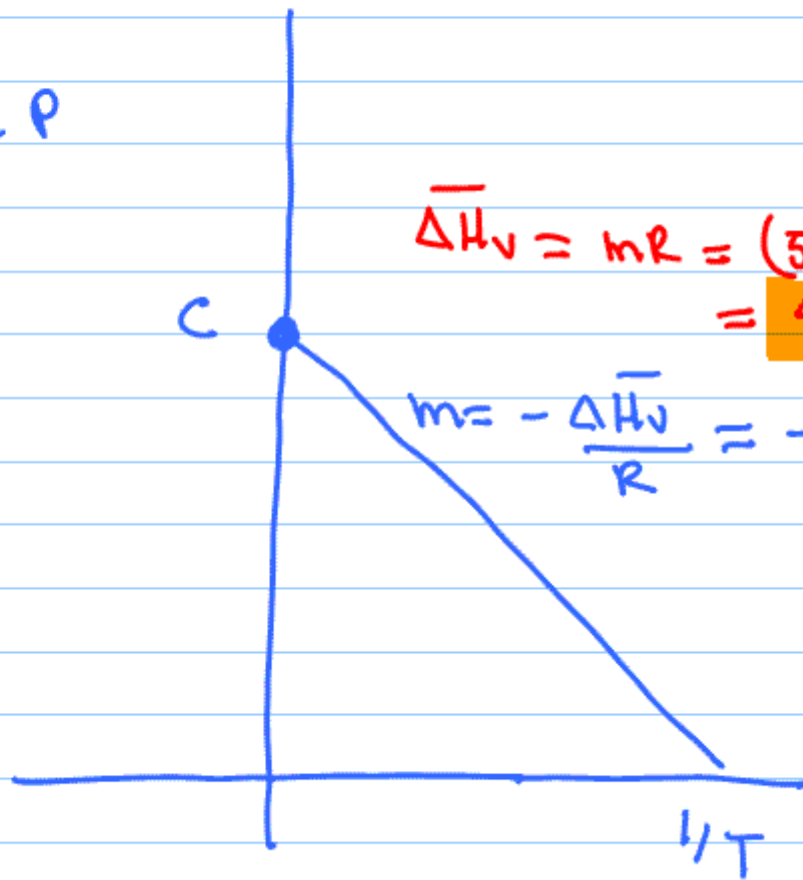
Se obtiene $1/T$ y se realiza regresión lineal

| P (atm) | P (mmHg) | T (K) | $1/T$ |
|---------|----------|--------|-----------------------|
| 0.2 | 152 | 545.67 | 1.8×10^{-3} |
| 0.3 | 228 | 567.85 | 1.74×10^{-3} |
| 0.4 | 304 | 584.72 | 1.71×10^{-3} |
| 0.5 | 380 | 598.50 | 1.67×10^{-3} |
| 0.6 | 456 | 610.57 | 1.62×10^{-3} |
| 0.8 | 608 | 629.78 | 1.58×10^{-3} |
| 0.9 | 684 | 638.14 | 1.56×10^{-3} |
| 1 | 760 | 645.8 | 1.54×10^{-3} |

Se grafica y se obtiene

$$\ln P = -\frac{\overline{\Delta H}_v}{RT} + c$$

$\ln P$



$$\overline{\Delta H}_v = mR = (5737.89\text{K})(8.314\text{ J/molK}) = 47709.8\text{ J/mol}$$

$$m = -\frac{\overline{\Delta H}_v}{R} = -5737.89$$

↓
valor muy semejante
al obtenido
anteriormente

para obtener $\overline{\Delta H_s}$ se utiliza la segunda ecuación

$$\log P_s = 10.8 - \frac{6947}{T}$$

Se utilizan valores de presión de 760 mmHg y 740 mmHg

$$\log 760 \text{ mmHg} = 10.8 - \frac{6947}{T}$$

(P₁)

$$T = 877.23 \quad T_1$$

$$\log 740 \text{ mmHg} = 10.8 - \frac{6947}{T} \quad T = 875.95 \quad T_2$$

(P₂)

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\overline{\Delta H_s}}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Sustituyendo

$$\ln \frac{740 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg}} = \frac{\overline{\Delta H_s}}{8.314 \text{ J/molK}} \left[\frac{1}{877.23 \text{ K}} - \frac{1}{875.95 \text{ K}} \right]$$

$$\overline{\Delta H_s} = \text{J/mol} = 133102.83 \text{ J/mol}$$

También es posible obtener $\overline{\Delta H}_S$ como se obtuvo gráficamente con $\overline{\Delta H}_V$
de esta forma

$$\begin{aligned}\overline{\Delta H}_F &= \overline{\Delta H}_S - \overline{\Delta H}_V \\ &= 133102.83 \text{ J/mol} - 47035.35 \text{ J} \\ &= 86067.48 \text{ J/mol} \quad \text{endotérmico}\end{aligned}$$

Método 3 a partir de las ecuaciones de Antonio

$$\log p_L (\text{mmHg}) = 6.69 - \frac{2460}{T}$$

$$\log p_S (\text{mmHg}) = 10.8 - \frac{6947}{T}$$

} Transformar a ln

multiplicar por 2.303

$$\ln p_L (\text{mmHg}) = 15.40707 - \frac{5665.38}{T}$$

$$\ln p_S (\text{mmHg}) = 28.8724 - \frac{15998.41}{T}$$

ordenada al origen

$$\ln p_L (\text{mmHg}) = 15.40707 - \frac{5665.38}{T} \text{ pendiente}$$

$$m = -\frac{\Delta \bar{H}_L}{R} = -(-5665.38 \text{ K}) (8.314 \text{ J/molK})$$
$$\Delta \bar{H}_L = 47101.96 \text{ J/mol}$$

$$\ln p_S (\text{mmHg}) = 28.8724 - \frac{15998.41}{T}$$

$$m = -\frac{\Delta \bar{H}_S}{R} = -(-15998.41 \text{ K}) (8.314 \text{ J/molK})$$
$$\Delta \bar{H}_S = 133007.37 \text{ J/mol}$$

por lo tanto

$$\begin{aligned}\overline{\Delta H_F} &= \overline{\Delta H_S} - \overline{\Delta H_V} \\ &= 133007.37 \text{ J/mol} - 47101.96 \text{ J/mol} \\ &= 85905.41 \text{ J/mol}\end{aligned}$$

Los valores son muy semejantes a los obtenidos por el método 1 y 2