

## Trabajo práctico N° 5

Transiciones de Fase de Primer Orden y Mezclas Binarias - 18/10/24

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  $100^\circ\text{C}$  y  $1\text{atm}$  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  $0^\circ\text{C}$  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  $\text{atm/K}$ .
- 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 item 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:



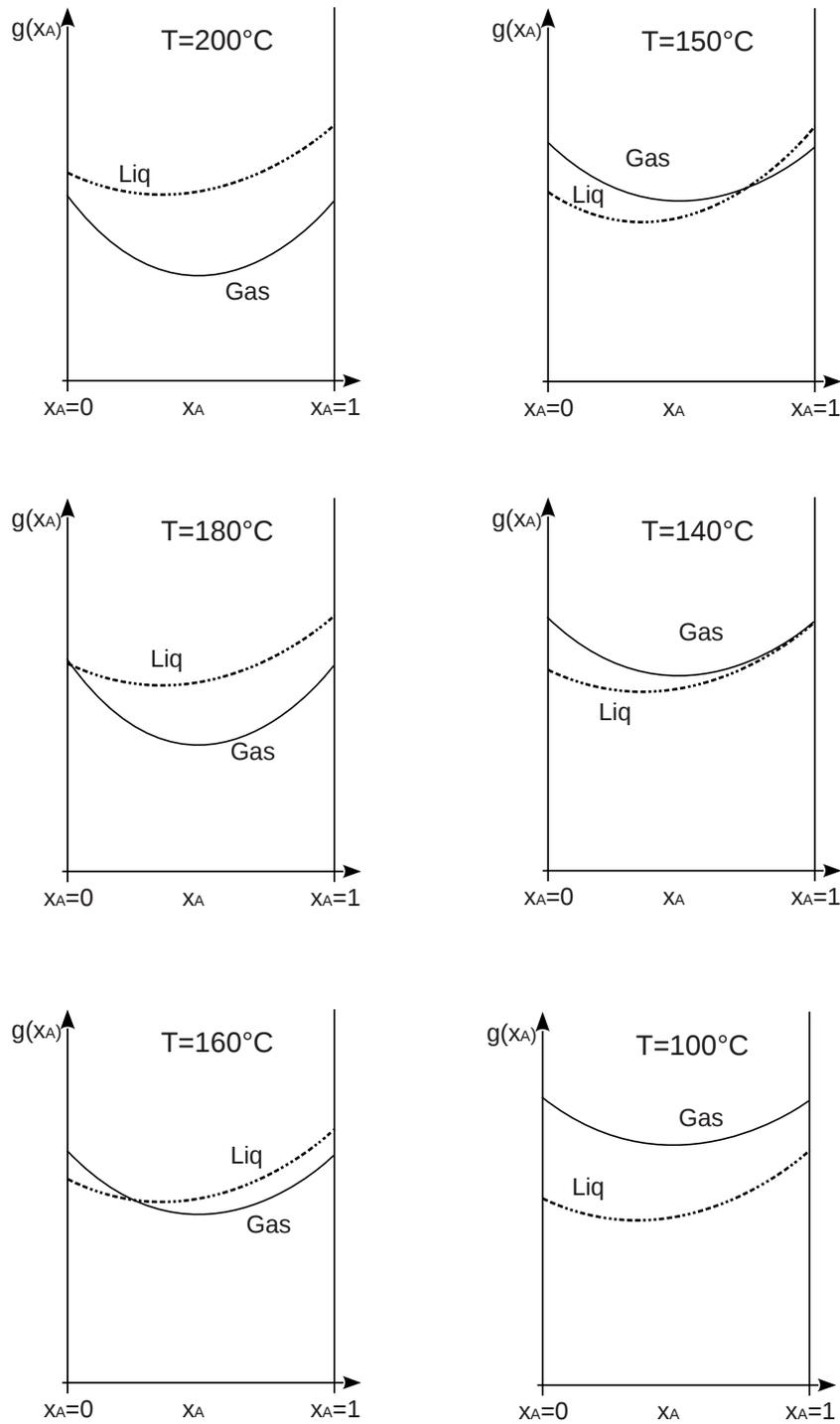


Figura 2: Energías libres de una mezcla binaria (Problema 5).

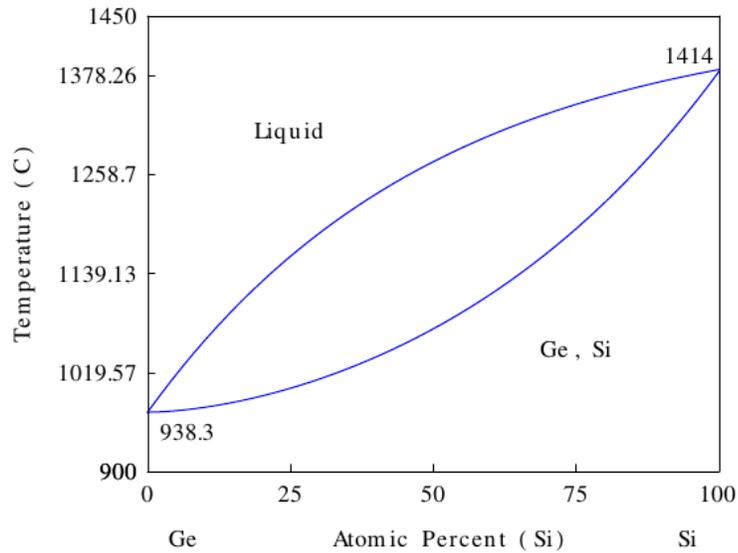


Figura 3: Diagrama de fases de una solución Ge-Si (Problema 6).

- Del diagrama de fases estime gráficamente a qué temperatura la solución sólida de composición 60 % en peso de Si- 40 % en peso de Ge estará en equilibrio con la fase líquida. Determine la composición de dicha fase líquida (masas atómicas  $m_{Si} = 28,085 \text{ gr/mol}$  y  $m_{Ge} = 72,64 \text{ gr/mol}$ )
- 1 kg de aleación con 15 % en peso de Si es mantenida a  $1100^\circ\text{C}$ , calcule el peso de Si en la fase líquida

### Problema 7.

En el caso de la coexistencia de fases sólidas y líquidas, los sistemas binarios se representan típicamente mediante un diagrama como el que muestra la figura 4 para el sistema Pb-Sn. A temperaturas altas, el sistema se halla en estado líquido, pero cuando se reduce la temperatura, puede cristalizar en dos fases sólidas que aquí se han señalado como  $\alpha$  y  $\beta$ . En este caso la fase  $\alpha$  es rica en Pb y tiene su estructura cristalina, mientras que  $\beta$  tiene la estructura cristalina de Sn y es rica en esa componente.

- A partir de este diagrama dibuje esquemáticamente las curvas de energías libres  $g_{liq}(x)$ ,  $g_\alpha(x)$  y  $g_\beta(x)$  para cada fase para cada una de las cuatro regiones de temperatura: i)  $327^\circ\text{C} < T$ ; ii)  $232^\circ\text{C} < T < 327^\circ\text{C}$ ; iii)  $183^\circ\text{C} < T < 232^\circ\text{C}$ ; y iv)  $T < 183^\circ\text{C}$ .
- Use la regla de las fases para predecir el número de grados de libertad para una aleación de Pb con 35 % atómico de Sn a  $250^\circ\text{C}$ .
- Interprete los grados de libertad para una aleación a la temperatura eutéctica ( $183^\circ\text{C}$ ).

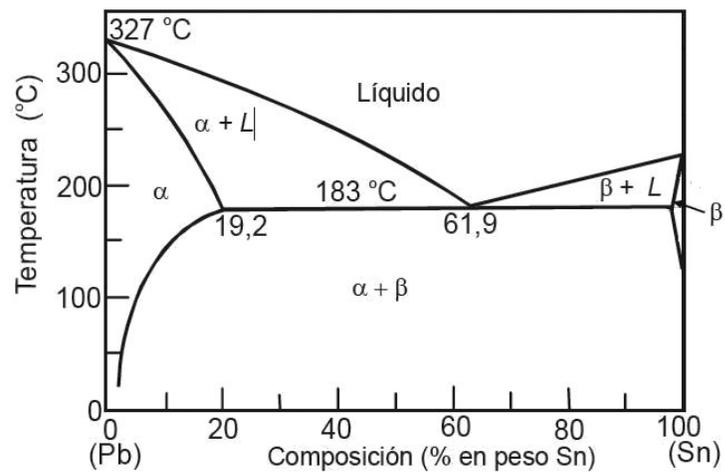


Figura 4: Diagrama de fase de la mezcla binaria plomo-estaño (Problema 7).