

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°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 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:

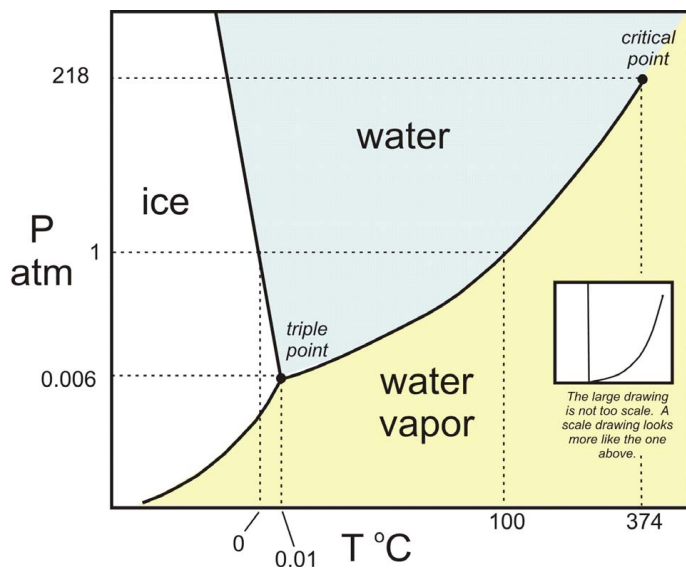


Figura 1: Diagrama de fases simplificado para el agua. No se respetan las escalas (el gráfico a la derecha y abajo muestra como se vería el diagrama en escala real).

- 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.

La Figura 2 anexa muestra esquemáticamente las energías libres de Gibbs molares de una solución binaria A_xB_{1-x} para dos fases $g_{gas}(x_A)$ y $g_{liq}(x_A)$ a presión constante y para varias temperaturas en función de la fracción molar de A (x_A).

- ¿Cuál es la condición para que una fase sea localmente estable? ¿se cumple este criterio? ¿Cuál es la condición para que una fase sea estable? ¿Cuál es la fase estable a temperaturas altas $T > 180^\circ\text{C}$? ¿Y a temperaturas bajas $T < 140^\circ\text{C}$?
- Para $T < 140^\circ\text{C}$ y $T > 180^\circ\text{C}$ las componentes gaseosas son 100% miscibles. Interprete desde el gráfico a qué propiedad física corresponden las temperaturas $T_A = 140^\circ\text{C}$ y $T_B = 180^\circ\text{C}$.
- En la región en dónde las curvas se cruzan ¿cómo se determina el estado estable del sistema? Es decir el estado que minimiza la energía libre de Gibbs.
- Grafique esquemáticamente el diagrama de fases (x_A, T) que se obtiene al variar continuamente la temperatura T en función de x_A .

Problema 6.

En la figura 3 se muestra el diagrama temperatura–fracción molar para el sistema binario Ge-Si.

- Pruebe que para una concentración global x en la que el líquido (L) y la fase sólida (α) coexisten, sus fracciones respectivas f_L y f_α en equilibrio a la temperatura T (1200°C) están dadas por la “regla de la palanca”: $f_\alpha = \frac{x-x_L}{x_\alpha-x_L}$ y $f_L = \frac{x_\alpha-x}{x_\alpha-x_L}$

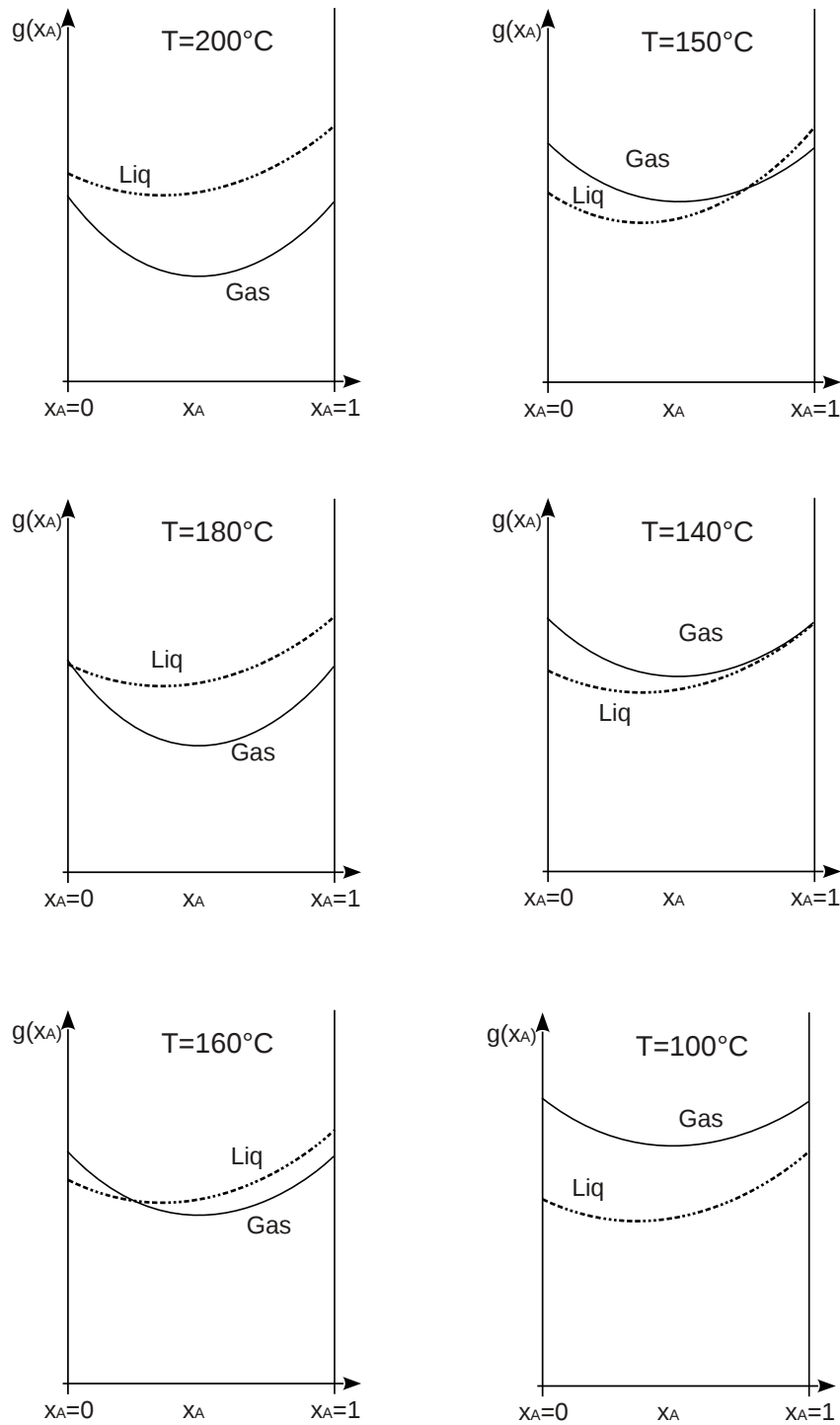


Figura 2: Energías libres de una mezcla binaria (Problema 5).

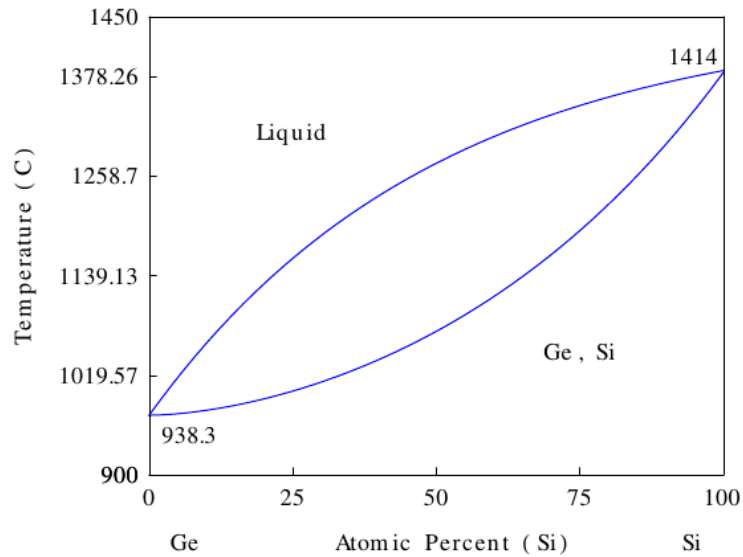


Figura 3: Diagrama de fases de una solución Ge-Si (Problema 6).

- 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°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 α y β . En este caso la fase α es rica en Pb y tiene su estructura cristalina, mientras que β 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°C .
- Interprete los grados de libertad para una aleación a la temperatura eutéctica (183°C).

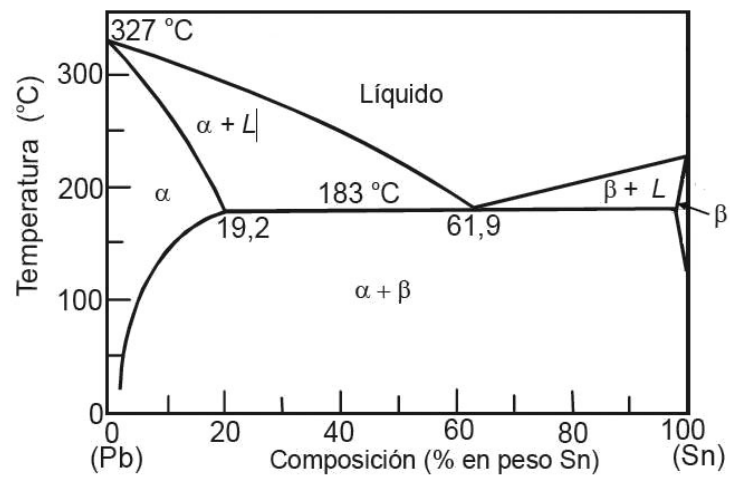


Figura 4: Diagrama de fase de la mezcla binaria plomo-estaño (Problema 7).