

Trabajo práctico N° 7

Mezclas Binarias y Tercer Principio - 04/11/2019

Problema 1. El óxido de Aluminio Al_2O_3 funde a $2300K$ y el calor de fusión es de $26 Kcal/mol$. Suponiendo que en la transformación sólido-líquido los cambios de energía interna, volumen y entropía son independientes de T : calcular la energía libre liberada si el líquido Al_2O_3 es sobreenfriado hasta $1800K$ y entonces solidifica.

Problema 2. La Figura 1 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 $T > 180^\circ C$? ¿Y a temperaturas bajas $T < 140^\circ C$?
- Para $T < 140^\circ C$ y $T > 180^\circ C$ las componentes gaseosas son 100% miscibles. Interprete desde el gráfico a qué propiedad física corresponden las temperaturas $T_A = 140^\circ C$ y $T_B = 180^\circ C$.
- En la región en donde 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 3.

El diagrama de fases de una solución de A y B, a $P = 1atm$, es similar al que se muestra en la figura 2. La curva superior puede ser representada por $T(x_A) = T_0 - (T_0 - T_1)x_A^2$ y la inferior por $T(x_A) = T_0 - (T_0 - T_1)x_A(2 - x_A)$

- Un recipiente que contiene la misma cantidad de moles de las dos componentes se calienta hasta su temperatura de ebullición ¿Cuál es la composición del vapor cuando la ebullición comienza? ¿La ebullición tiende a aumentar o disminuir la fracción molar de A en el líquido remanente?
- Mostrar que si se evapora una pequeña cantidad de líquido $\frac{-dN}{N}$ (N moles de líquido y $dN < 0$ moles evaporados), el cambio en la fracción molar del líquido viene dada por:

$$dx_A = \left(\sqrt{(2x_A - x_A^2)} - x_A \right) \frac{dN}{N}$$

Problema 4. Demostrar el teorema de Duhem, el cual establece que si el número de moles de todos los componentes de un sistema cerrado es especificado, entonces el estado de equilibrio está completamente determinado por dos variables independientes, independientemente del número de fases y componentes.

Problema 5. En la figura 2 se muestra el diagrama temperatura-fracción molar para el sistema binario Ge-Si.

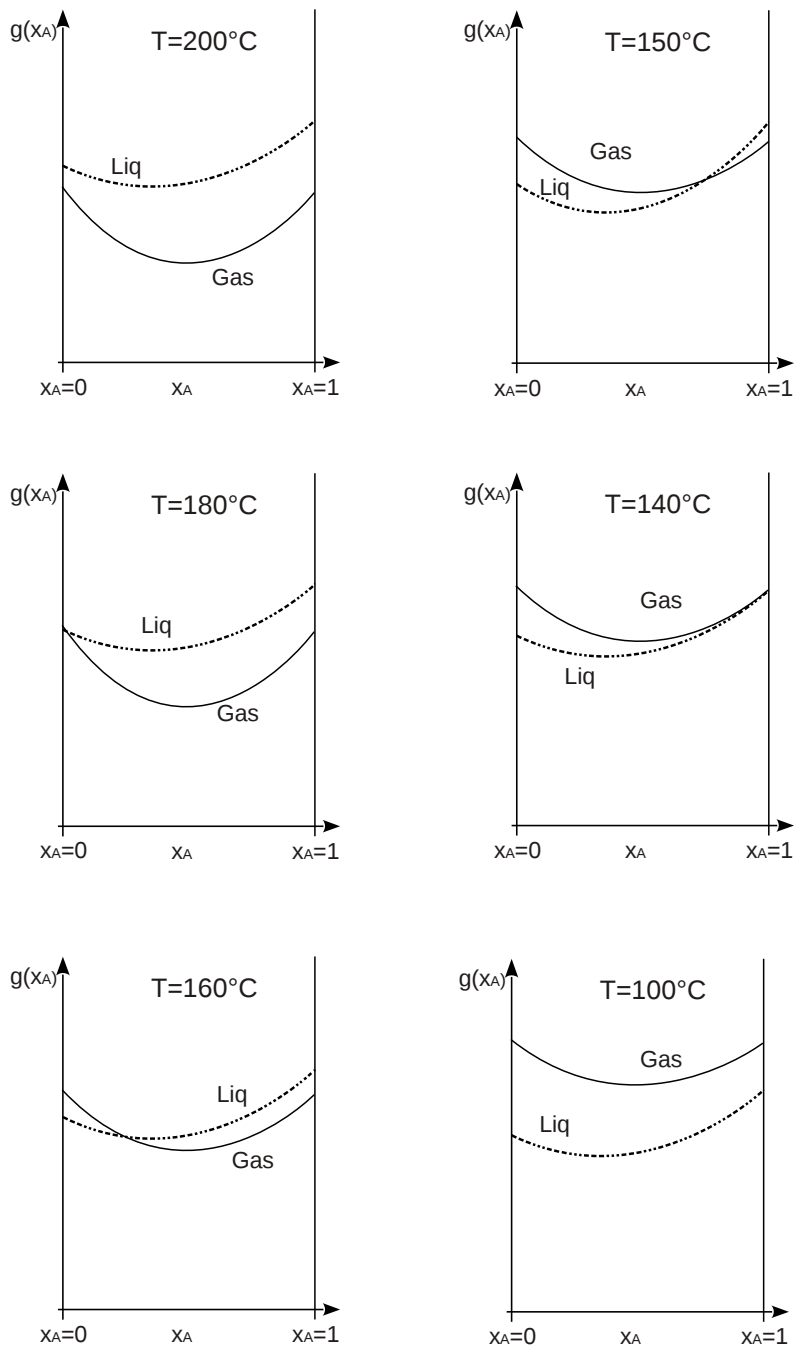


Figura 1: Energías libres de una mezcla binaria (ejercicio 2).

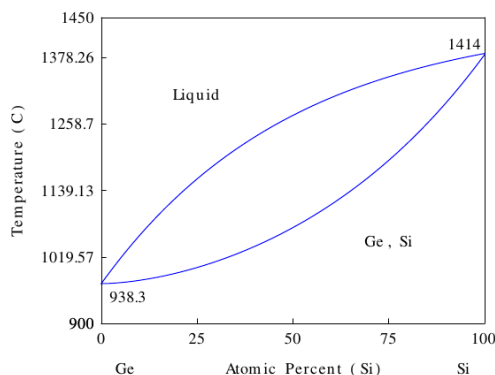


Figura 2: Diagrama de fases de una solución (ejercicios 3 y 5).

- 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 $f_L = \frac{x_\alpha-x}{x_\alpha-x_L}$
- 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 6. Considere la mezcla binaria a presión atmosférica de la componente A (agua H_2O) y B (sal $NaCl$). El sistema compuesto tiene una fase líquida y dos fases sólidas (hielo y sal cristalina). La energía libre del líquido $g_{liq}(x_A)$ y las energías libres de los sólidos puros $g_A^0 = \mu_A^0$ y $g_B^0 = \mu_B^0$ se muestran en los siguientes gráficos para las temperaturas indicadas.

- Sabiendo que las componentes son inmiscibles en estado sólido, es decir las soluciones sólidas de A en B, o B en A, son inestables y sólo son estables los sólidos puros, grafique esquemáticamente el diagrama de fases en el plano (x_A, T) .
- De acuerdo al gráfico obtenido describir qué ocurre con el punto de fusión del hielo a medida que se le agrega sal ¿Hasta qué temperatura se puede evitar que se forme hielo agregando sal?
- Estime para $T = 10^\circ\text{C}$ a qué valor de concentración de agua x_A se satura de sal el líquido. Calcule las fracciones de sal y de líquido si se fija la concentración en $x_A = 0,15$ ¿Cuántos grados de libertad posee el sistema saturado? Dé un ejemplo de ellos.

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 3 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) $T < 183^\circ\text{C}$.

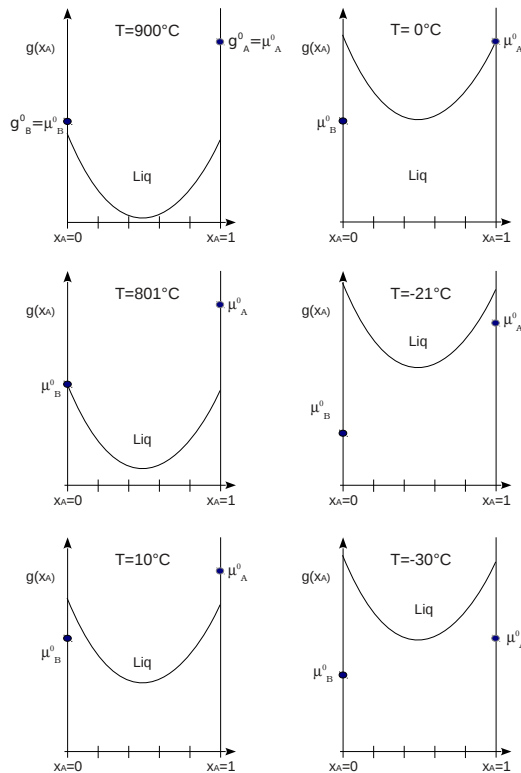


Figura 3: Energías libres correspondiente a la salmuera (ejercicio 6).

- b) 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.
- c) Interprete los grados de libertad para una aleación a la temperatura eutéctica (183°C).

Problema 8. Mostrar que la entropía de un gas de van der Waals monoatómico¹ puede ser escrita como:

$$S(T, V, N) = \frac{3}{2}NR \left\{ \ln \left[\left(\frac{3}{2}RT \right) (v - b)^{\frac{2}{3}} \right] + \text{cte} \right\}.$$

Mostrar que en el límite de $T \rightarrow 0$ esta función viola el postulado de Nernst ($S \rightarrow S_0 = \text{cte}$ cuando $T \rightarrow 0$) ¿Qué ocurre con los gases ideales?

Problema 9. Se encierran N partículas no interactuantes dentro de una caja aislada de volumen V . Por conveniencia vamos a ignorar la cantidad de microestados asociados con las velocidades de las partículas y sólo contaremos los microestados asociados al espacio.

- a) Mostrar que, si se divide el espacio en celdas iguales de volumen π , el número total de microestados asociados a un macroestado está dado por: $\Omega(V, N) = \frac{V^N}{\pi^N}$,
- b) Si la caja está dividida por un pistón fijo en dos volúmenes V_1 y V_2 que contienen N_1 y N_2 partículas mostrar que $\Omega = \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2}}{\pi^N}$,
- c) Se define a la entropía por la ecuación de Boltzmann

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Omega(E, V, N).$$

¹Partir del ejercicio 6c) de la práctica 3.

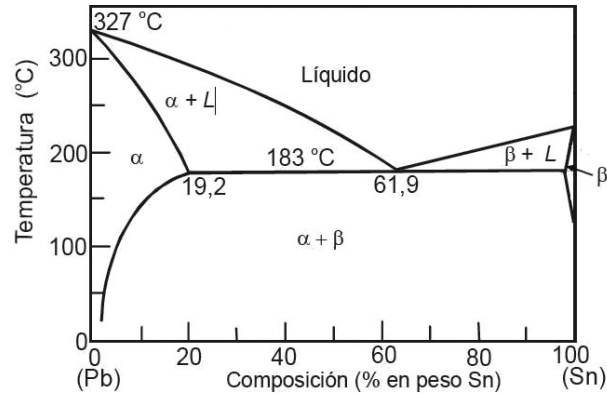


Figura 4: Diagrama de fase de la mezcla binaria plomo-estaño (Ejercicio 7).

Mostrar que la entropía así definida resulta extensiva para el caso calculado en b). Calcular el estado de equilibrio para el sistema planteado en el punto b) si el pistón se libera.

- d) Mostrar que la anterior definición conduce a una constante indeterminada en la entropía asociada al volumen arbitrario π . ¿Qué ocurre si $\pi \rightarrow 0$?

Problema 10. Consideramos un sistema con $N = cte$. Supongamos que en el plano (T, V) partimos desde alta temperatura realizando un camino con $V = cte$.

- a) Suponiendo que para temperatura nula $C_v(T)$ es analítica y se puede desarrollar en serie de Taylor como:

$$C_v(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 \dots$$

mostrar que, si la entropía se mantiene acotada cuando baja la temperatura ($S \rightarrow S_0 = cte$ cuando $T \rightarrow 0$), es necesario que $a_0 = 0$.²

- b) Suponiendo que la entropía se mantiene constante para $T = 0$ probar que para esa temperatura

$$\alpha \equiv \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = 0.$$

- c) Suponiendo que $\alpha \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$ y usando las relaciones entre funciones respuesta, mostrar que $(c_p - c_v) \rightarrow 0$.

²Notar que a bajas temperaturas, en concordancia con esto, para metales $C_v(T) = a_1T$, mientras que para un cristal y para un gas de fotones $C_v(T) = a_3T^3$.