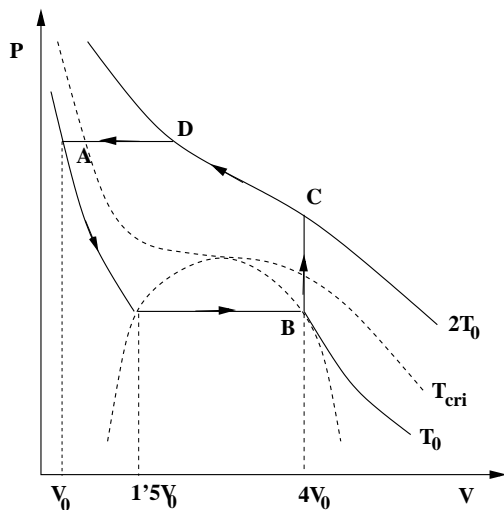


## V - Tema 8. Transiciones de fase.

1. Prob. 8.3-3. y ejemplo 1, págs. 240 y 241. Mostrar que la ecuación de estado de un fluido ideal de van der Waals no satisface los criterios de estabilidad intrínseca para todos los valores de los parámetros. Dibujar las curvas  $P$  vs  $V$  a temperatura constante y mostrar la región de inestabilidad local. Encontrar los valores de la temperatura y presión críticas de un sistema descrito por la ecuación de estado de van der Waals en términos de las variables reducidas  $\tilde{T} \equiv T/T_{cr}$ ,  $\tilde{P} \equiv P/P_{cr}$  y  $\tilde{v} \equiv v/v_{cr}$ .
2. Un mol de un sistema termodinámico descrito por la ecuación de van der Waals se halla en el estado A de la figura. Se le hace evolucionar a lo largo de la isoterma  $T_0$  hasta B, comprimiéndose por vía isócara hasta C que se halla en la isoterma  $2T_0 > T_{cr}$ . Se le comprime por vía isoterma hasta D y se cierra el ciclo mediante un proceso isobaro. Calcular  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $W$  y  $Q$  en cada una de las etapas del ciclo. ¿Cuál es el calor latente para la isoterma de la figura?



3. Prob. 9.2-1. Sea  $(P_0, T_0)$  coordenadas en la curva de coexistencia de una transición de fase sólido-líquido de una determinada substancia. En ese punto el calor latente de fusión es  $l_0$ . Sea  $(P_0 + p, T_0 + t)$  otro punto de la línea de coexistencia, cercano al anterior (la pendiente local de la curva de coexistencia en esa zona del plano  $P - T$  es  $p/t$ ). Asumiendo que  $v$ ,  $c_p$ ,  $\alpha$  y  $\kappa_T$  son conocidos en cada una de las fases en las vecindades del

punto de interés, encontrar el calor latente en el punto  $(P_0 + p, T_0 + t)$ .

4. Prob. 9.3-1. Un determinado líquido hierve a  $127^\circ\text{C}$  a una presión de 800 mm de Hg. Su calor de vaporización es de 1000 cal/mol. ¿A que temperatura hierve si la presión aumenta a 810 mm de Hg?
5. Prob. 9.3-2. Disponemos de una larga columna vertical cerrada por la base y abierta por el extremo superior, que se encuentra parcialmente rellena con un fluido enfriado a  $-5^\circ\text{C}$ . A esta temperatura el fluido está solidificado por debajo de un determinado nivel permaneciendo líquido por encima de este. Si la temperatura disminuye a  $-5,2^\circ\text{C}$  la interfase se eleva 40 cm en la columna. El calor latente por unidad de masa es 2 cal/gr. y la densidad de la fase líquida 1 gr/cm<sup>3</sup>. Encontrar la densidad de la fase sólida (despreciar la expansión térmica de los materiales). Ayuda: ver que la presión en el punto inicial de la interfase permanece constante.
6. Prob. 9.3-5. En las cercanías del punto triple la presión de vapor del amoníaco líquido es (en pascales)

$$\ln P = 24,38 - \frac{3063}{T}$$

Esta es la ecuación de la frontera de la curva líquido-vapor en un diagrama  $P - T$ . Similarmente la presión de vapor del amoníaco sólido es

$$\ln P = 27,92 - \frac{3754}{T}$$

¿Cuál es la temperatura y presión del punto triple? ¿Cuáles son los calores latentes de sublimación y vaporización? ¿Cuál es el calor latente de fusión en el punto triple?

7. Una olla de cocinar a presión tiene un volumen interior de 3 litros. Tiene una válvula reguladora de presión de modo que deja escapar el vapor cuando la presión interior es 4 atmósferas mayor que la atmosférica. Se llena con 1 litro de agua líquida y se cierra.
  - a) ¿Que cantidad de vapor de agua se formará a la temperatura ambiente de 300 K?
  - b) Si aplicamos calor a la olla ¿qué temperatura se alcanzará?

- c) ¿Cuál será la cantidad de vapor a dicha temperatura?
- d) ¿Qué cantidad de calor hay que suministrar para alcanzarla si no hay pérdidas al exterior?
- Datos numéricos, de Tabla 9.1 del Callen:  $R = 8,3145 \text{ J/mol.K}$ , Calor latente de vaporización,  $L = 4,2 \times 10^4 \text{ J/mol}$ , volumen específico del agua líquida:  $18 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , capacidad calorífica del agua líquida:  $75.24 \text{ J/mol.K}$ , presión atmosférica  $P_0 = 0,1013 \text{ MPa}$ , temperatura de ebullición a presión atmosférica,  $T_0 = 373.15 \text{ K}$ . Suponer despreciable la capacidad calorífica del vapor. Resolver el problema analíticamente considerando constantes el calor latente y el volumen específico y la capacidad calorífica del líquido. Comparar resultados con los que se obtienen de las tablas de datos termodinámicos del agua.

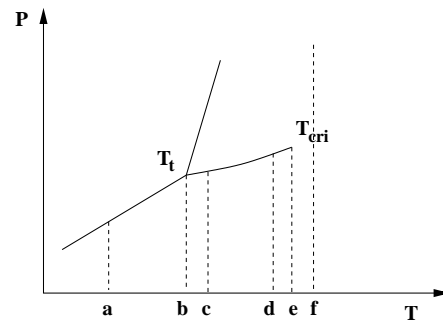
8. La tabla 9.1 (pág. 224) del Callen contiene datos experimentales que corresponden al equilibrio de líquido y vapor de agua a distintas temperaturas, desde el punto triple al crítico. Estos son presión (de vapor), volumen específico del líquido y del gas (en  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) y energía interna, entalpía y entropía específicas (en  $\text{J/g}$  y  $\text{J/g.K}$ ) del líquido y del gas y su diferencia. Notar que  $u$  y  $s$  del líquido se han hecho nulas por convenio en el punto triple ( $T_{tr} = 273,16 \text{ K}$ ,  $P_{tr} = 0,6113 \text{ kPa}$ ).

- a) Representar gráficamente la presión de vapor experimental como función de la temperatura. Dibujar al menos una docena de puntos regularmente espaciados.
- b) Calcularla semiteóricamente usando la ecuación de Clausius-Clapeyron y los datos experimentales para  $T = 100^\circ\text{C}$  ( $P = 1 \text{ atm}$ ,  $L = 2257 \text{ J/g}$ , considerado constante). Dibujar el resultado en la misma gráfica con línea continua.
- c) Se han calculado los mismos valores teóricamente, según el modelo del fluido ideal de van der Waals (Tabla al final de este folleto). Pasar los datos teóricos a la escala adecuada usando los parámetros  $a$  y  $b$  dados en la tabla 3.1 de Callen (pág. 77) para el agua. ¿Qué modelo describe mejor la realidad?

9. Representar en un diagrama  $P - v$  los datos del volumen específico del líquido y gas en equilibrio, dados en tabla 9.1 de Callen para el agua (la misma que en el problema anterior) a distintas presiones. Tomar al menos una docena de valores. Representar en la misma gráfica los mismos datos calculados teóricamente según el modelo de van der Waals que se dan al final de esta hoja, aplicando el factor de escala adecuado y tomando las constantes  $a$  y  $b$  de la tabla 3.1 del Callen. Dibujar también con línea continua alguna isoterma de van der Waals. Comparar resultados.

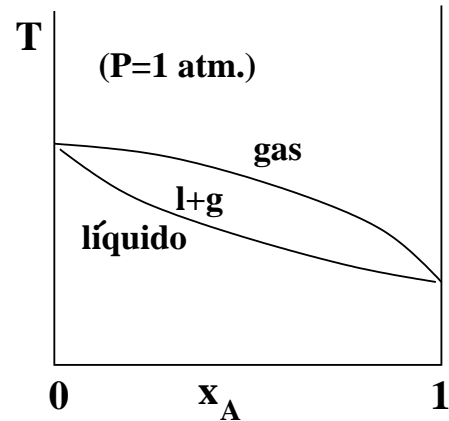
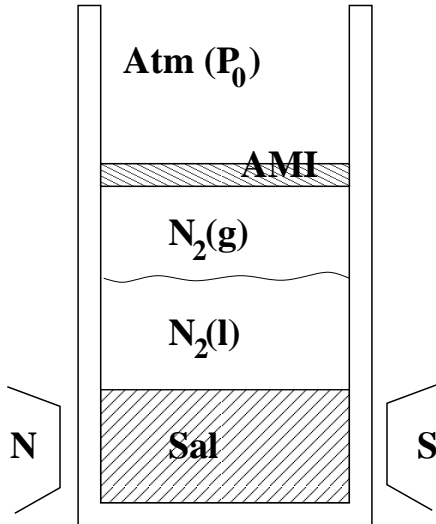
Representar el logaritmo decimal de la diferencia de volumen específico entre gas y líquido  $\log_{10}(v_G - v_L)$ , frente a  $\log_{10}(T_{cr} - T)$ . Mostrar que para temperaturas próximas al punto crítico, se cumple  $v_g - v_l = cte(T_{cr} - T)^\beta$ . Determinar el exponente  $\beta$  ("exponente crítico") teórico y el real.

10. Representar en un diagrama el calor latente del agua (Tabla 9.1 del Callen) en función de la temperatura. Dibujar también con línea continua la predicción de van der Waals (tabla al final de esta hoja) con las constantes  $a$  y  $b$  adecuadas. Representar  $\log_{10}(L)$  frente a  $\log_{10}(T_{cr} - T)$ . Mostrar que  $L = cte(T_{cr} - T)^\epsilon$  y determinar  $\epsilon$ .
11. Prob. 9.3-9. Un sistema tiene curvas de coexistencia mostradas en la figura. Dibujar esquemáticamente las isotermas en el



plano  $P - v$  a temperaturas: (a)  $T < T_t$ , (b)  $T = T_t$ , (c)  $T_t < T < T_{cri}$ , (d)  $T_t < T < T_{cri}$ , (e)  $T = T_{cri}$ , (f)  $T > T_{cri}$ . Donde  $T_t$  y  $T_{cri}$  señalan, respectivamente, las temperaturas de punto triple y crítica. Hacer suposiciones razonables para el calor latente y el cambio de volumen.

12. En un cilindro adiabático cerrado por un pistón móvil (figura siguiente) disponemos de una muestra sólida paramagnética en contacto con nitrógeno líquido en ebullición a  $T_0$ . El cilindro está en la atmósfera y la muestra colocada en el entrehierro de un electroimán.
- a) Al aumentar casiestáticamente el campo externo externo de  $H_1$  a  $H_2$ , ¿cuál es la transferencia de calor entre la sal paramagnética y el baño en ebullición?
- b) Con este dispositivo, ¿cómo medirías la variación de entropía de la sal?.
13. Problema 9.6-1. Disolvemos dos sustancias A y B en una tercera C.
- a) ¿Cuál es la dimensionalidad del espacio de fases?
- b) ¿Cuál es la dimensionalidad de la región de coexistencia de dos fases?
- c) ¿Cuál es la dimensionalidad de la región de



de fases de una solución de A en B a una presión de 1 atm. La curva superior tiene por ecuación

$$T = T_0 - (T_0 - T_1)x_A^2$$

y la curva inferior

$$T = T_0 - (T_0 - T_1)x_A(2 - x_A)$$

coexistencia de tres fases?

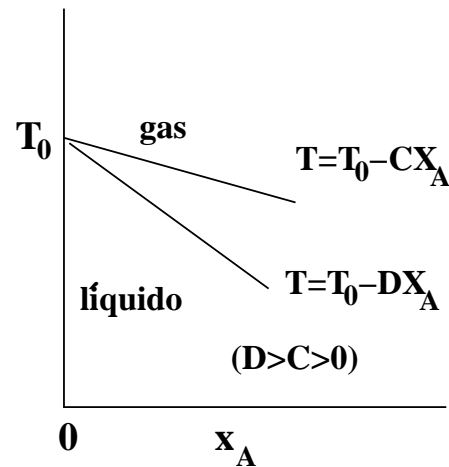
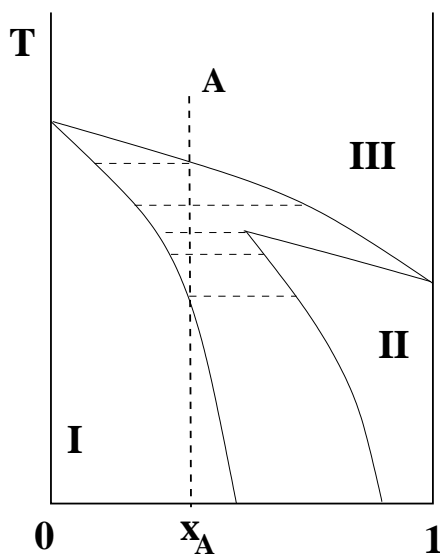
d) ¿Cuál es el número máximo de fases que pueden coexistir en este sistema?

14. La figura representa el diagrama de fases de un sistema binario. Las regiones I y II son fases sólidas de diferente cristalización y la fase III es líquida. Se parte de un líquido homogéneo cuya composición está dada por la fracción molar de componente A,  $x_A$  (según figura.) Determinar gráficamente a las temperaturas señaladas por líneas de trazos:

- Las fases presentes.
- La composición de los posibles estados conforme disminuye la temperatura
- La cantidad relativa de cada fase en moles/moles totales.

Introducimos igual número de moles de cada componente en un vaso de precipitados y calentamos hasta que la mezcla comienza a hervir. ¿Cuál es la composición de la fase de vapor cuando el sistema empieza a hervir? Al hervir, ¿aumenta o disminuye la fracción molar de A en fase líquida? Mostrar que cuando ha hervido una fracción pequeña de material ( $-dN/N$ ) el cambio en la fracción molar del líquido es

$$dx_A = [x_A - (2x_A - x_A^2)^{1/2}] \left( \frac{-dN}{N} \right)$$

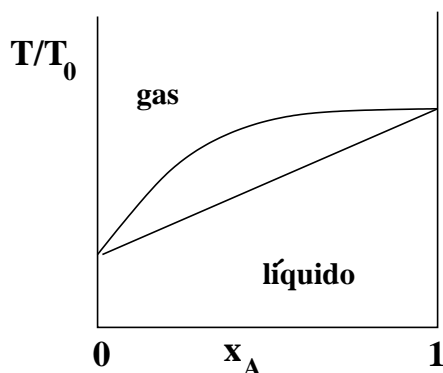


15. Prob. 9.7-1 y 9.7-2 La figura muestra el diagrama

16. Prob. 9.7-3. La figura muestra el diagrama de fases de una disolución de A en B a una atmósfera de presión y en la región de  $x_A \ll 1$ . Asumiendo

que una fracción molar  $X_A^0$  de líquido es llevado a hervir y se mantiene hirviendo hasta que una fracción  $(N_f/N_i)$  del total queda, derivar una expresión para la fracción molar final de A. Mostrar que si  $D = 3C$  y  $N_f/N_i=1/2$ , la fracción molar final de la componente A es la cuarta parte de su valor inicial.

17. El diagrama de la figura pertenece a un sistema binario y las líneas de coexistencia de fases son una circunferencia y una recta. La circunferencia está centrada en  $(1,0)$  y su radio es  $\sqrt{2}$ . Se tiene una muestra de la mezcla binaria en estado líquido (composición desconocida) y se desea fraccionar la misma de forma que la fase gaseosa tenga una fracción molar de  $1/3$ . ¿A qué temperatura se conseguirá el fraccionamiento, sabiendo que para la temperatura  $T/T_0 = (2\sqrt{2} + 1)/3$  se inicia el equilibrio de fases?



18. La figura adjunta representa el diagrama de fases de la aleación binaria Sn-Pb, a presión atmosférica donde la composición  $x$  es % en masa, es decir

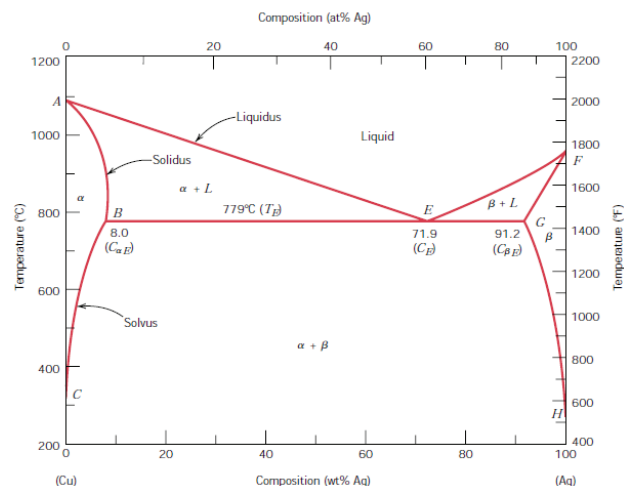
$$x \equiv 100m(\text{Sn})/[m(\text{Sn}) + m(\text{Pb})]$$

a) Explicar si contradice la regla de las fases el hecho de que a baja temperatura podamos fijar a voluntad la presión (atmosférica), la composición media (al menos desde 18,3% a 97,8%) y la temperatura (cualquier valor por debajo de 183°C), sin embargo existen dos fases ( $\alpha + \beta$ ) en equilibrio.

b) Explicar por qué la línea de 183 °C es perfectamente horizontal.

c) Deducir la regla de la palanca. Considerar lo siguiente: a una cierta temperatura se tienen dos fases  $\alpha$  y  $\beta$  en equilibrio, cuyas composiciones en peso de Sn son  $x_\alpha$  y  $x_\beta$ . Si hay en total  $m$  kilos y de ellos  $m_\alpha$  kilos son de fase  $\alpha$  ¿cuál es la masa total de Sn? ¿Cuál es la composición media  $x$  (definición de arriba)? Si lo que se sabe es la masa total  $m$  y  $x$  ¿cuál es la masa de fase  $\alpha$ ?

d) Se enfrían 250 g de un líquido que contiene un 17% de Sn en masa, partiendo de una temperatura de 350° C. Determinar las fases presentes en equilibrio, la composición en peso y la masa de cada una a 275° C, 200° C y 100° C.



19. Ejemplo, p. 231. Rehielo. Una varilla metálica delgada se apoya sobre una barra de hielo de sección cuadrada, sobresaliendo ligeramente por los lados. La anchura de la varilla es 2 mm y la de la barra de hielo 25 cm. Se cuelgan de los extremos de la varilla dos pesas iguales, de masa  $M$ . Todo el sistema se encuentra dentro de una cámara frigorífica a 1 atmósfera y  $-2^\circ\text{C}$ . Se conoce también el calor latente de fusión del hielo, 80 cal/g y la densidad,  $\rho = 0,917 \text{ g/cm}^3$ . El fenómeno físico conocido como rehielo consiste en que la varilla funda el hielo debajo de ella y lo atraviese. El agua líquida se vuelve a solidificar después de pasar la varilla. Explicarlo cualitativamente. ¿Cuál es la mínima masa  $M$  para que la varilla comience a fundir el hielo? Supongamos que la varilla está conectada a un foco caliente de modo que el calor extraído para fundir el hielo viene enteramente de la varilla, pero el calor producido en el rehielo es enteramente cedido a la barra, y finalmente a la atmósfera. ¿Cuál es el calor total extraído del foco caliente y cuál el trabajo obtenido de la gravedad cuando la varilla ha atravesado la barra de hielo?

vdw\_coex.dat

Programa de transicion de fase en fluido de van der Waals

Capac. calorifica cte  $C_v = cR$ ,  $c = 2.500000$

Significado: Columna 1: T/Tcr, Columna 2: P/Pcr (eq. liqu-gas)  
 Col 3: v liquido/vcr, Col 4: vgas/vcr (en equilibrio)  
 Cols 5 y 6 v liquido maximo y presion (limite estabilidad liquido)  
 Cols 7 y 8 v gas y presion (limite estabilidad gas)  
 Col 9:  $\Delta h \cdot 27b/8a = \text{clatente}$ , (multiplicar por  $8a/27b$  para obtenerla en J/mol)

Temp	p_vapor	vliqu	vgas	v_lmax	p_lmin	vgmin	pgmax	hg-hl
0.990000	0.960479	0.830914	1.242953	0.894609	0.955095	1.127839	0.964369	0.597236
0.980000	0.921912	0.775539	1.376100	0.856109	0.905756	1.189249	0.932089	0.840701
0.970000	0.884294	0.737556	1.496028	0.828302	0.853279	1.240442	0.901849	1.024833
0.960000	0.847619	0.708189	1.611807	0.805927	0.798108	1.286693	0.873186	1.177805
0.950000	0.811879	0.684122	1.727071	0.786967	0.740490	1.330036	0.845837	1.310582
0.940000	0.777070	0.663692	1.843830	0.770396	0.680582	1.371512	0.819627	1.428814
0.930000	0.743184	0.645932	1.963428	0.755608	0.618494	1.411745	0.794428	1.535870
0.920000	0.710215	0.630225	2.086896	0.742213	0.554305	1.451141	0.770143	1.633956
0.910000	0.678155	0.616148	2.215102	0.729941	0.488073	1.489990	0.746692	1.724610
0.900000	0.646998	0.603402	2.348843	0.718597	0.419843	1.528505	0.724013	1.808956
0.890000	0.616737	0.591763	2.488878	0.708036	0.349649	1.566852	0.702052	1.887848
0.880000	0.587363	0.581059	2.635971	0.698144	0.277515	1.605166	0.680762	1.961949
0.870000	0.558870	0.571159	2.790906	0.688833	0.203460	1.643556	0.660105	2.031791
0.860000	0.531249	0.561955	2.954504	0.680031	0.127495	1.682117	0.640046	2.097805
0.850000	0.504492	0.553360	3.127639	0.671680	0.049630	1.720934	0.620554	2.160350
0.840000	0.478590	0.545305	3.311255	0.663730	-0.030133	1.760078	0.601602	2.219725
0.830000	0.453535	0.537728	3.506371	0.656140	-0.111793	1.799618	0.583165	2.276185
0.820000	0.429318	0.530581	3.714105	0.648876	-0.195352	1.839617	0.565222	2.329949
0.810000	0.405930	0.523820	3.935683	0.641908	-0.280816	1.880132	0.547751	2.381205
0.800000	0.383362	0.517409	4.172458	0.635210	-0.368193	1.921222	0.530736	2.430121
0.790000	0.361603	0.511317	4.425926	0.628760	-0.457492	1.962940	0.514158	2.476840
0.780000	0.340643	0.505516	4.697752	0.622537	-0.548727	2.005339	0.498003	2.521494
0.770000	0.320473	0.499982	4.989792	0.616524	-0.641912	2.048473	0.482256	2.564196
0.760000	0.301082	0.494693	5.304118	0.610706	-0.737063	2.092395	0.466903	2.605049
0.750000	0.282459	0.489631	5.643055	0.605069	-0.834198	2.137158	0.451933	2.644149
0.740000	0.264592	0.484779	6.009215	0.599600	-0.933339	2.182816	0.437333	2.681577
0.730000	0.247471	0.480122	6.405545	0.594289	-1.034506	2.229423	0.423092	2.717412
0.720000	0.231083	0.475647	6.835375	0.589125	-1.137724	2.277036	0.409201	2.751724
0.710000	0.215416	0.471341	7.302476	0.584098	-1.243018	2.325713	0.395650	2.784577
0.700000	0.200458	0.467193	7.811139	0.579201	-1.350416	2.375514	0.382430	2.816031
0.690000	0.186197	0.463194	8.366255	0.574427	-1.459947	2.426501	0.369532	2.846141
0.680000	0.172618	0.459334	8.973413	0.569767	-1.571641	2.478739	0.356947	2.874958
0.670000	0.159708	0.455605	9.639027	0.565215	-1.685533	2.532296	0.344670	2.902529
0.660000	0.147454	0.452000	10.370473	0.560767	-1.801655	2.587242	0.332691	2.928900
0.650000	0.135841	0.448511	11.176263	0.556415	-1.920046	2.643653	0.321005	2.954113
0.640000	0.124854	0.445133	12.066258	0.552155	-2.040744	2.701605	0.309604	2.978206
0.630000	0.114480	0.441859	13.051926	0.547982	-2.163790	2.761183	0.298483	3.001217
0.620000	0.104701	0.438683	14.146631	0.543893	-2.289227	2.822473	0.287635	3.023182
0.610000	0.095503	0.435602	15.366031	0.539881	-2.417099	2.885568	0.277055	3.044134
0.600000	0.086869	0.432609	16.728530	0.535945	-2.547455	2.950565	0.266736	3.064106
0.590000	0.078784	0.429701	18.255870	0.532080	-2.680345	3.017571	0.256675	3.083129
0.580000	0.071229	0.426874	19.973814	0.528283	-2.815821	3.086694	0.246866	3.101233
0.570000	0.064189	0.424123	21.913056	0.524551	-2.953939	3.158054	0.237303	3.118447
0.560000	0.057645	0.421446	24.110350	0.520880	-3.094756	3.231778	0.227983	3.134798
0.550000	0.051580	0.418840	26.609871	0.517268	-3.238333	3.307999	0.218901	3.150314
0.540000	0.045975	0.416300	29.465077	0.513712	-3.384736	3.386865	0.210053	3.165021
0.530000	0.040813	0.413824	32.740941	0.510210	-3.534031	3.468529	0.201434	3.178947
0.520000	0.036073	0.411409	36.516915	0.506758	-3.686289	3.553159	0.193040	3.192115
0.510000	0.031738	0.409053	40.890846	0.503356	-3.841586	3.640935	0.184868	3.204553