

CAPÍTULO 5º

Transiciones de fase. Regla de las fases.

Resumen de teoría:

Regla de las fases:

$$\boxed{\varphi + l = c - r - \rho + 2}$$

$\varphi \equiv$ Número de fases.

$r \equiv$ Número de reacciones químicas.

$l \equiv$ Grados de libertad.

$\rho \equiv$ Restricciones de neutralidad.

$c \equiv$ Número de componentes.

Transiciones de fase:

Condiciones de equilibrio en los cambios de fase: $T_1 = T_2$; $p_1 = p_2$; $g_1 = g_2$.

Transición de primer orden:

$$v_1 \neq v_2$$

$$s_1 \neq s_2$$

$$C_p = \infty$$

Fórmula de Clapeyron:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1} = \frac{L}{T\Delta V}}$$

Transición de segundo orden:

$$v_1 = v_2$$

$$s_1 = s_2$$

$$C_{p,1} \neq C_{p,2}$$

$$\beta_1 \neq \beta_2$$

$$\kappa_{T,1} \neq \kappa_{T,2}$$

Ecuación de Ehrenfest:

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\beta_2 - \beta_1}{\kappa_{T,2} - \kappa_{T,1}} = \frac{C_{p,2} - C_{p,1}}{vT(\beta_2 - \beta_1)}}$$

Transición λ :

$$v_1 = v_2$$

$$s_1 = s_2$$

$$C_p \rightarrow \infty$$

$$\beta \rightarrow \infty$$

$$\kappa_T \rightarrow \infty$$

Problemas:

- 1° La presión de vapor del agua a 25 °C es de 23.76 torr. A) Si se ponen, en un recipiente de 10 L, 0.360 gr de agua a 25 °C, determine las fases que están presentes en el equilibrio y la masa de H₂O en cada una de ellas. b) Haga lo mismo que en el apartado anterior suponiendo que 20 L.

Solución: Tenemos un total de $0.36/18 = 0.02$ moles de agua.

a) Para un recipiente de 10 L de volumen, el número de moles que pasan a fase gaseosa es:

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{23.76}{760} \cdot 10}{0.082 \cdot 298.15} = 0.0128 \text{ mol}$$

Por tanto $0.0128 \cdot 18 = 0.23$ g están en fase gaseosa y 0.13 g están en fase líquida.

b) Para las condiciones dadas anteriormente duplicando el volumen, se requerirá ocupar ese espacio con un número de moles doble que en el apartado a). Esto significará que toda el agua deberá pasar a un estado gaseoso, ósea 0 g en fase líquida y 0.36 g en fase vapor.

- 2° ¿A que presión en atmósferas hay que someter el hielo a 0 °C para que funda a -1 °C?

Datos: Volumen específico del hielo: 1.09 cm³/g.

Volumen específico del agua a 1 °C: 1 cm³/g.

Calor de fusión del hielo a 0 °C: $L = 80$ cal/g.

Solución: Dado que cambia poco el volumen específico del agua de 1 °C a -1 °C, esto significa que ambas tienen prácticamente el mismo volumen específico. El volumen específico disminuye 0.09 cm³/g. Usando la ecuación de Clapeyron e integrando:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v} \rightarrow dp = \frac{L}{T \Delta v} dT \rightarrow dp = \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta p = \int_{273.15}^{272.15} \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T} = \frac{80}{-0.09} \ln \left(\frac{272.15}{273.15} \right) = 3.26 \text{ cal/cm}^3 = 134.53 \text{ atm}$$

Una vez conocido el incremento de presión, la presión final es de 135.53 atm.

- 3° El mercurio funde a -38.9 °C cuando la presión vale 1 atm. Aceptando como constantes su calor latente de fusión $L = 2.94$ cal/g y el cambio de volumen específico debido al paso de sólido a líquido, $2.5 \cdot 10^{-3}$ cm³/g, determinar la presión a la que es preciso someter el mercurio sólido para que funda a 0 °C.

Solución: Partiendo de la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T \Delta v}$$

Integramos:

$$dp = \frac{L}{T \Delta v} dT \rightarrow dp = \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta p = \int_{234.25}^{273.15} \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T} = \frac{2.94}{2.5 \cdot 10^{-3}} \ln \left(\frac{273.15}{234.25} \right) = 180.67 \text{ cal/cm}^3 = 7.455 \cdot 10^3 \text{ atm}$$

Conocido el cambio de presión que se producirá, la presión final es 7456 atm.

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 4° El volumen de 1 kg de agua a 0 °C es de 1000.22 cm³, y el de 1 Kg de hielo a 0 °C, 1090.82 cm³. Por cada atmósfera que aumenta la presión la temperatura de fusión del hielo desciende 0.0075 °C. Calcúlese con estos datos el calor de fusión del hielo.

Solución: Dividiendo los volúmenes por las masas obtenemos los volúmenes específicos que son 1.00022 cm³/g y 1.09082 cm³/g. Según sabemos por el enunciado, por cada atmósfera que incrementa la presión la temperatura desciende 0.0075 °C, por tanto para calcular el calor latente de fusión del hielo, pensaremos que la presión sube de una atmósfera a 2 atmósferas y la temperatura de fusión del hielo desciende a -0.0075 °C Recurriendo a la Ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T\Delta v} \rightarrow dp = \frac{L}{T\Delta v} dT \rightarrow dp = \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta p = \int_{273.15}^{273.1425} \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T} = \frac{L}{-0.0906} \ln\left(\frac{273.1425}{273.15}\right) = 1 \text{ atm}$$

$$\frac{L}{-0.0906} \ln\left(\frac{273.1425}{273.15}\right) = 1 \rightarrow L = 3299.6 \text{ atm}\cdot\text{cm}^3/\text{g} = \underline{79.96 \text{ cal/g}}$$

- 5° El ácido fórmico hierve a 100.5 °C cuando soporta la presión de 1 atm. A la presión de 0.35 atm la temperatura de ebullición desciende hasta 83.22 °C. Aceptando que el calor latente es constante y vale 106.4 cal/g, calcular el cambio de volumen específico que experimenta el ácido fórmico cuando pasa de líquido a vapor, suponiéndolo constante.

Solución: Partiendo de la ecuación de Clapeyron e integrando:

$$dp = \frac{L}{T\Delta v} dT \rightarrow dp = \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta p = p_f - p_0 = 0.65 = \int_{T_0}^{T_f} \frac{L}{\Delta v} \frac{dT}{T} = \frac{106.4}{\Delta v} \ln\left(\frac{373.65}{356.37}\right)$$

$$0.65 = \frac{106.4}{\Delta v} \ln\left(\frac{373.65}{356.37}\right) \rightarrow \Delta v = 7.75 \text{ cal/atm}\cdot\text{g} = \underline{319.8 \text{ cm}^3/\text{g}}$$

- 6° El calor de vaporización del agua entre 0 y 100 °C, expresado en J/g, varía con la temperatura según la expresión:

$$L(T) = 3068.12 - 2.17T$$

Calcúlese la presión de vapor del agua a 25 °C.

Solución: Partiendo de la siguiente ecuación e integrándola:

$$L = \frac{RT^2}{M} \frac{d(\ln p)}{dT} \rightarrow \frac{M}{RT^2} L dT = d(\ln p)$$

$$\int_{373.15}^{298.15} \frac{18}{8.31T^2} (3068.12 - 2.17T) dT = \int_1^{p_v} d(\ln p)$$

$$\ln(p_v) = -6645.3 \left(\frac{1}{298.15} - \frac{1}{373.15} \right) - 4.717 \ln\left(\frac{298.15}{373.15}\right) \rightarrow p_v = \underline{0.0327 \text{ atm}}$$

7° El valor de L de vaporización del agua es 539.4 cal/g en el punto de ebullición normal (1 atm y 100 °C).

- a) Muchas bacterias pueden sobrevivir a 100 °C formando esporas. La mayor parte de las bacterias mueren a 120 °C. Por lo tanto, en los autoclaves empleados para esterilizar instrumentos médicos y de laboratorio, se aumenta la presión para alcanzar el punto de ebullición del agua a 120 °C ¿A que presión hierve el agua a 120 °C?
- b) ¿Cual es el punto de ebullición del agua en lo alto de una montaña donde la presión atmosférica es de 446 torr?

Solución: Realizaremos los cálculos partiendo de la ecuación integrada de Clapeyron:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{LM}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Tomaremos la presión $p_1 = 1$ atm y temperatura inicial $T_1 = 100$ °C = 373.15 K que es a las condiciones donde la entalpía de vaporización vale 539.4 cal/g.

a) La presión final p_2 a la cual ebulle el agua con temperatura $T_2 = 393.15$ K es:

$$\ln\left(\frac{p_2}{1}\right) = -\frac{539.4 \cdot 4.1818}{8.31} \left(\frac{1}{393.15} - \frac{1}{373.15}\right) \rightarrow p_2 = \underline{1.946 \text{ atm}}$$

b) Volvemos a usar la misma ecuación para determinar la temperatura de ebullición, pero esta vez en lo alto de una montaña:

$$\ln\left(\frac{446}{760}\right) = -\frac{539.4 \cdot 4.1818}{8.31} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373.15}\right) \rightarrow T_2 = \underline{358.5 \text{ K}}$$

8° Calcúlese el punto de ebullición del agua a 2000 m de altura sobre el nivel del mar sabiendo que el calor latente de vaporización del agua es de 2257.2 J/g y suponiendo una temperatura media del aire de 17 °C. Considérese que el aire es un gas ideal de masa molecular media 29 g/mol.

Solución: Determinaremos la presión en atmósferas a 2000 m de altura utilizando la expresión siguiente:

$$p(y) = p_0 \exp\left(-\frac{Mm_p g y}{kT}\right)$$

Donde $k = 1.66 \cdot 10^{-24}$ mol⁻¹ es la inversa del número de Avogadro, $p_0 = 1$ atm, $M = 29$ g/mol masa molecular o molar del aire, $m_p = 1.67 \cdot 10^{-27}$ Kg masa del protón, $g = 9.81$ m/s² gravedad en la superficie, y T la temperatura media del aire. Haciendo cálculos:

$$p(2000) = \exp\left(-\frac{29 \cdot 1.67 \cdot 10^{-27} \cdot 9.81 \cdot 2000}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 290.15}\right) = 0.789 \text{ atm}$$

Utilizando la ecuación integrada de Clapeyron, hallaremos la temperatura final:

$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{LM}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Con p_1 a nivel del mar, ósea igual a 1 atm con por tanto T_1 igual 100 °C = 373.15 K.

Procedemos a calcular T_2 que es la temperatura a la presión de 0.789 atm.

$$\ln\left(\frac{0.789}{1}\right) = -\frac{2257.2 \cdot 29}{8.31} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{290.15}\right) \rightarrow T_2 = 366.52 \text{ K} = \underline{93.37 \text{ °C}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 9° La presión de vapor de los hexafluoruros de uranio (UF_6) sólido y líquido, en milímetros de mercurio, está dada por:

$$\log_{10} p_s = 10.648 - \frac{2559}{T} \qquad \log_{10} p_l = 7.540 - \frac{1511}{T}$$

- ¿Bajo que condiciones pueden estar en equilibrio UF_6 sólido, líquido y gaseoso?
- ¿A que temperatura puede estar el UF_6 en equilibrio con su vapor a 1 atm? ¿Es sólido o líquido bajo estas condiciones?
- Determine las entalpías de sublimación, vaporización y fusión para el UF_6 .

Solución: a) Cada una de las ecuaciones anteriores representa una curva de frontera entre dos fases. El punto triple es aquel donde las dos curvas se cruzan, y eso implica que en dicho punto tendrán idéntica temperatura y presión. Por tanto:

$$\log_{10} p_s = 10.648 - \frac{2559}{T} = \log_{10} p_l = 7.540 - \frac{1511}{T} \rightarrow 10.648 - \frac{2559}{T} = 7.540 - \frac{1511}{T}$$

$$T = \underline{337.19 \text{ K}} \qquad p = \underline{1145.25 \text{ mm de Hg}}$$

- b) Sustituimos la presión (1 atm = 760 mm de Hg) en las ecuaciones de transiciones de fase.

Para transición de fase sólido a vapor: $\log_{10} 760 = 10.648 - \frac{2559}{T_s} \rightarrow T_s = 329.5 \text{ K}$

Para transición de fase líquido a vapor: $\log_{10} 760 = 7.540 - \frac{1511}{T_l} \rightarrow T_l = 324.3 \text{ K}$

Sustituimos la temperatura T_s en la ecuación de transición de fase de líquido a vapor y la de T_l en la ecuación de transición de fase de sólido a vapor.

$$\log_{10} p_l = 7.540 - \frac{1511}{329.5} \rightarrow p_l = 900.04 \text{ mm de Hg}$$

$$\log_{10} p_s = 10.648 - \frac{2559}{324.3} \rightarrow p_s = 571.7 \text{ mm de Hg}$$

Introduciendo la temperatura de la transición sólido vapor a 1 atm en la ecuación de la transición líquido vapor, la presión nos da superior a 760 mm de Hg. Al contrario obtenemos que nos da inferior a 760 mm de Hg. Esto significa que desde el punto triple la curva de transición de sólido a vapor está por debajo de la de líquido a vapor, por tanto carece de sentido la curva líquido vapor en ese intervalo de temperaturas ya que solo existe la de sólido vapor. Por ello la temperatura correcta es la obtenida para sólido vapor, ósea 329.5 K.

- c) La masa molar del UF_6 es de 352 g/mol. Partiendo de la ecuación:

$$L = \frac{RT^2}{M} \frac{d(\ln p)}{dT}$$

Determinamos los calores latentes de vaporización y sublimación (iguales a entalpías molares de vaporización y sublimación):

$$\Delta H_{\text{subli}} = L_{\text{subli}} = \frac{RT^2}{M} \frac{d(\ln p_s)}{dT} = \frac{RT^2}{M} \frac{2559}{T^2 \cdot \log_{10} e} = \frac{8.31 \cdot 2559}{352 \cdot \log_{10} e} = 139.11 \text{ J/g}$$

$$\Delta H_{\text{vap}} = L_{\text{vap}} = \frac{RT^2}{M} \frac{d(\ln p_l)}{dT} = \frac{RT^2}{M} \frac{1511}{T^2} = \frac{8.31 \cdot 1511}{352 \cdot \log_{10} e} = 82.14 \text{ J/g}$$

Julián Moreno Mestre

El término $\log_{10} e$ viene de derivar el logaritmo decimal. Dado que la entalpía es función de estado, la diferencia de las entalpías de vaporización y sublimación es igual a la de , por tanto:

$$\Delta H_{fus} = \Delta H_{subli} - \Delta H_{vap} = 56.97 \text{ J/g}$$

Expresados como entalpías molares:

$$\Delta h_{subli} = \underline{48967 \text{ J/mol}} \quad \Delta h_{vap} = \underline{28913 \text{ J/mol}} \quad \Delta h_{fus} = \underline{20053 \text{ J/mol}}$$

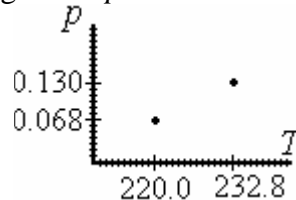
- 10° Cierta sustancia posee dos formas alotrópicas, que distinguiremos como I y II, con la misma presión de vapor, $p_1 = 0.068 \text{ atm}$ a la temperatura $T_1 = 220 \text{ °C}$. A la temperatura $T_2 = 232.8 \text{ °C}$ la presión de vapor del sólido I coincide con la del líquido, $p_2 = 0.13 \text{ atm}$. Determinar los puntos triples de esa sustancia y representar un esquema de su diagrama de fases.

Datos:

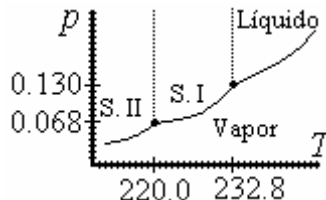
Fases	$\Delta h \text{ (Kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$	$\rho \text{ (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}$
I	Sublimación: 80.90	2.090
II	Sublimación 76.80	1.840
Líquido	Vaporización: 47.40	1.610

Solución: Con los datos del problema, ya conocemos dos puntos triples de coordenadas (p,T) . El primero de ellos es en el que coexisten los dos sólidos y el vapor $(0.068, 220)$. El segundo en el que coexiste el sólido I, el líquido y el vapor y cuyas coordenadas son $(0.13, 232.8)$.

La siguiente parte es representar las fases en un diagrama Tp . Comenzamos situando los dos puntos triples en un diagrama Tp :



Unimos por curvas más o menos exponenciales los puntos triples, y haremos partir de ellas por curvas exponenciales las fronteras en el diagrama entre las fases líquida y vapor. También colocaremos temporalmente dos verticales entre las fases líquida y vapor, ya que desconocemos la pendiente de las rectas que separan las dos fases sólida y la fase sólida I de la líquida.



La línea que separa las dos fases sólidas se denomina línea alotrópica, y la que separa la líquida de las sólidas se llama línea de fusión. Determinaremos el valor de las pendientes de las dos líneas utilizando la fórmula de Clapeyron:

$$\Delta h_{fusión} = h_{líquido} - h_{II} = 29.4 \text{ kcal/mol} \quad \Delta h_{alotrópica} = h_I - h_{II} = 4.1 \text{ kcal/mol}$$

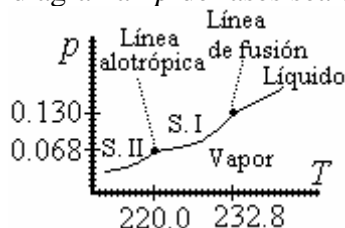
$$\Delta v_{alotrópica} = \rho_I^{-1} - \rho_{II}^{-1} = 0.143 \text{ cm}^3/\text{g} \quad \Delta v_{fusión} = \rho_I^{-1} - \rho_{II}^{-1} = -0.065 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{fusión} = \frac{\Delta h_{fusión}}{T \Delta v_{fusión}} > 0$$

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{alotrópica} = \frac{\Delta h_{alotrópica}}{T \Delta v_{alotrópica}} < 0$$

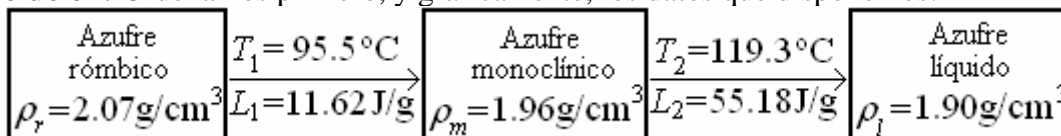
Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Por tanto es de esperar que su diagrama Tp de fases sea de esta forma:



- 11° A presión atmosférica la temperatura de la transición de azufre rómbico a monoclinico es 95.5 °C (ambos S_8) y la temperatura de fusión del azufre monoclinico es 119.3 °C. Los calores de transición y de fusión son, respectivamente, 11.62 y 55.18 J/g y las densidades del azufre rómbico, monoclinico y líquido son, respectivamente, 2.07, 1.96 y 1.90 g/cm³. Suponiendo que los calores de transición y de fusión y las densidades no dependen ni de la temperatura ni de la presión, calcúlense los valores de la temperatura y presión a la cual coexisten en equilibrio el azufre rómbico, monoclinico y líquido.

Solución: Ordenamos primero, y gráficamente, los datos que disponemos:



Mediante la ecuación de Clapeyron determinaremos las curvas de transición de fase de azufre rómbico a monoclinico y de monoclinico a líquido.

Azufre rómbico a monoclinico:

$$dp = \frac{L_1}{T \Delta v_1} dT \rightarrow dp = \frac{L_1}{\rho_m^{-1} - \rho_r^{-1}} \frac{dT}{T} \rightarrow p = 4.286 \cdot 10^8 \ln T + k$$

Aplicando la condición inicial determinamos el valor de k :

$$101325 = 4.286 \cdot 10^8 \ln(368.65) + k \rightarrow k = -2532859393 \text{ pas} \quad *$$

Azufre monoclinico a líquido:

$$dp = \frac{L_2}{T \Delta v_2} dT \rightarrow dp = \frac{L_2}{\rho_l^{-1} - \rho_m^{-1}} \frac{dT}{T} \rightarrow p = 3.425 \cdot 10^9 \ln T + k'$$

Aplicando la condición inicial determinamos el valor de k' :

$$101325 = 3.425 \cdot 10^9 \ln(392.45) + k' \rightarrow k' = -20455399980 \text{ pas} \quad *$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones formado por las dos ecuaciones que describen las curvas de transición de fase:

$$\begin{aligned} p &= 3.425 \cdot 10^9 \ln T - 20455399980 & p &= 4.286 \cdot 10^8 \ln T - 2532859393 \\ T_f &= \underline{396 \text{ K}} & p_f &= 3.094 \cdot 10^7 \text{ pas} = \underline{305.4 \text{ atm}} \end{aligned}$$

* Se hace necesario para los cálculos finales cargar con bastantes cifras.

- 12° Un gramo de agua a la presión de una atmósfera cambia de volumen específico en el punto de ebullición, pasando de $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ a $1673 \text{ cm}^3/\text{g}$. Sabiendo que el calor de vaporización del agua es de 539 cal/g , determínese las variaciones experimentadas por la energía interna, la entropía y la entalpía.

Solución: La entalpía de ebullición del agua es:

$$\Delta H = Q_{\text{vap}} = L \cdot m = \underline{539 \text{ cal}}$$

Para calcular el cambio de energía interna, hay que restarle el trabajo de expansión al calor de vaporización según el primer principio:

$$\Delta U = Q_{\text{vap}} - W$$

Este trabajo de expansión es a presión constante, luego:

$$W = p\Delta V = 40.52 \text{ cal}$$

Por tanto:

$$\Delta U = \underline{498.48 \text{ cal}}$$

El cambio de entropía (proceso isoterma) es:

$$\Delta S = \frac{Q_{\text{vap}}}{T} = \underline{1.44 \text{ cal/K}}$$

- 13° Calcule los grados de libertad para un sistema compuesto por sacarosa sólida en equilibrio con una disolución acuosa de sacarosa.

Solución:

Hay dos fases: una disolución y un sólido: $\varphi = 2$.

No hay reacciones químicas: $r = 0$.

Hay dos componentes: agua y sacarosa, $c = 2$

No existen restricciones de neutralidad: $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$

- 14° Calcule los grados de libertad para un sistema compuesto por una disolución líquida de metanol y etanol, en equilibrio con una mezcla en fase vapor de metanol y etanol.

Solución:

Hay dos fases: una disolución gaseosa y una disolución de los dos alcoholes, $\varphi = 2$.

No hay reacciones químicas: $r = 0$.

Hay dos componentes: metanol y etanol, $c = 2$

No existen restricciones de neutralidad: $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 15° Para una disolución acuosa del ácido débil cianhídrico (HCN), escriba las condiciones de equilibrio químico y calcule los grados de libertad.

Solución:

Hay dos fases: una disolución gaseosa y una disolución de los dos alcoholes, $\varphi = 2$.

No hay reacciones químicas: $r = 0$.

Hay dos componentes: metanol y etanol, $c = 2$

No existen restricciones de neutralidad: $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$

- 16° Calcular el número de grados de libertad en los siguientes casos:

- Una mezcla gaseosa de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco que no reaccionan entre sí.
- Una mezcla gaseosa de nitrógeno, hidrógeno y amoníaco que reaccionan entre sí.
- Una muestra de amoníaco que se descompone en hidrógeno y nitrógeno hasta establecerse un equilibrio.

Solución: a) Una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 1$.

No hay un reacciones químicas, $r = 0$.

Hay tres componentes, $c = 3$.

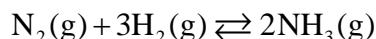
No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 0 - 0 - 1 + 2 = \underline{4}$$

b) Una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 1$.

Hay una reacción química, $r = 1$.



Hay tres componentes, $c = 3$.

Existen restricciones de neutralidad, esto se debe a que existe una relación estequiométrica entre las especies que es que la fracción molar de hidrógeno es tres veces superior a la fracción molar de nitrógeno hidrógeno, $\rho = 1$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 1 - 0 - 1 + 2 = \underline{3}$$

c) Una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 1$.

Hay una reacción química, $r = 1$.



Hay tres componentes, $c = 3$.

Existe una restricción de neutralidad, $\rho = 1$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 1 - 1 - 1 + 2 = \underline{2}$$

- 17º** ¿Cuántos grados de libertad posee un sistema formado por:
- una disolución de ClK y ClNa en agua, coexistiendo con cristales de ambas sales?
 - una disolución de las mismas sales en agua en presencia de hielo, cristales de ambas sales y sus vapores?

Solución: a) Dos fases sólidas, y una fase de disolución, $\varphi = 3$.

No hay reacciones químicas, $r = 0$.

Hay tres componentes, las dos sales y el agua, $c = 3$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 0 - 0 - 3 + 2 = \underline{2}$$

b) Tres fases sólidas, una fase de disolución y una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 5$.

No hay reacciones químicas, $r = 0$.

Hay tres componentes, las dos sales y el agua, $c = 3$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 0 - 0 - 5 + 2 = \underline{0}$$

- 18º** ¿Cuántos grados de libertad posee cada uno de los siguientes sistemas?

- Agua líquida en equilibrio con una mezcla de vapor de agua y gas neón.
- Una disolución líquida de agua y alcohol en equilibrio con vapores de ambos.
- Cloruro amónico sólido parcialmente descompuesto en el vacío en ClH y NH₃ gaseosos.

Solución: a) Una fase líquida y una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 2$.

No hay reacciones químicas, $r = 0$.

Hay dos componentes, agua y neón, $c = 2$.

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$

b) Una fase de disolución líquida, y una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 2$.

No hay reacciones químicas, $r = 0$.

Hay dos componentes, el agua y el alcohol, $c = 2$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$

c) Una fase sólida y una fase de mezcla gaseosa, $\varphi = 2$.

Hay una reacción química, $r = 1$.



Hay tres componentes, $c = 3$.

Existe una restricción de neutralidad, un equilibrio químico los componentes, $\rho = 1$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 1 - 1 - 2 + 2 = \underline{1}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

19° Determine el número de grados de libertad de los siguientes equilibrios:

- $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{CaO}(\text{s})$
- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- $\text{N}_2 + \text{O}_2$ líquidos en presencia de su vapor.
- $3\text{Fe}(\text{s}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_4(\text{s}) + 4\text{H}_2(\text{g})$

Solución: a) Partamos de la reacción:



Hay tres fases sólidas, $\varphi = 3$.

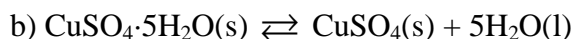
Solo hay una reacción química, $r = 1$.

Hay tres componentes, $c = 3$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 1 - 0 - 3 + 2 = \underline{1}$$



Hay dos fases sólidas y una fase líquida, $\varphi = 3$.

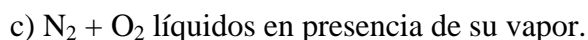
Solo hay una reacción química, $r = 1$.

Hay tres componentes, $c = 3$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 3 - 1 - 0 - 3 + 2 = \underline{1}$$



Son miscibles formando una misma disolución líquida y gaseosa, dos fases, $\varphi = 2$.

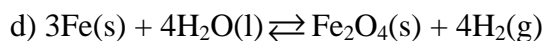
No hay una reacciones químicas, $r = 0$.

Hay dos componentes, $c = 2$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 2 - 0 - 0 - 2 + 2 = \underline{2}$$



Dos fases sólidas, una líquida y una gaseosa, $\varphi = 4$.

Hay una reacción química, $r = 1$.

Hay cuatro componentes, $c = 4$

No existen restricciones de neutralidad, $\rho = 0$.

Luego el número de grados de libertad es:

$$l = c - r - \rho - \varphi + 2 = 4 - 1 - 0 - 4 + 2 = \underline{1}$$