

TEMA 14



CAMBIOS DE FASE

- 1. INTRODUCCIÓN
- 2. CONDICIONES GENERALES DE EQUILIBRIO DE LOS SISTEMAS
 HETEROGÉNEOS MULTICOMPONENTES: TEOREMA DE GIBBS
- 3. REGLA DE LAS FASES
- 4. CLASIFICACIÓN DE LOS CAMBIOS DE FASE
- 5. CAMBIOS DE FASE DE PRIMER ORDEN: FÓRMULA DE CLAPYERON, ECUACIÓN DE CLAUSIUS
- 6. SUPERFICIES pVT
- 7. CAMBIOS DE FASE DE SEGUNDO ORDEN: ECUACIONES DE EHRENFEST
- 8. ESTUDIO PARTICULAR DE ALGUNAS TRANSICIONES DE FASE



REFERENCIAS



* C. Fernández Pineda, S. Velasco Maillo (Termodinámica) (2009):

Capítulo 12: (Transiciones de fase I)

Capítulo 13: (Transiciones de fase II)

* J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica) (1989):

Capítulo 12: (Cambios de fase)

Capítulo 13: (Regla de las fases)

* F. Tejerina (Termodinámica: Tomo 2) (1977):

Capítulo 16: (Condiciones de equilibrio en un sistema heterogéneo)

(Ecuación de Clapeyron; Ecuación de Clausius)

(Cambios de fase de segunda especie)



1. INTRODUCCIÓN

→ Hasta aquí hemos trabajado preferentemente con sistemas homogéneos (1 fase) monocomponentes

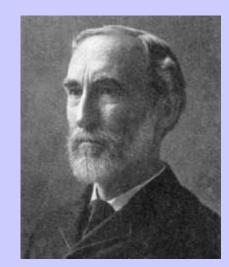
Concepto de fase

¿ Sistemas heterogéneos?

- → <u>Presente tema</u>: Sistemas heterogéneos (varias fases) multicomponentes
 - ⇒ Establecer las condiciones de equilibrio de este tipo de sistema

(Teorema de Gibbs + Regla de las Fases)

- → La materia puede presentarse en muy diversas fases dependiendo del estado termodinámico en que se encuentre. (p.j. hielo, agua líquida o vapor de agua)
- → Conocimiento de las características termodinámicas de los cambios de fase y de las condiciones de equilibrio de las mismas ↔ Objeto principal de la presente lección



Josiah Willard Gibbs 1839-1903



2. <u>CONDICIONES GENERALES DE EQUILIBRIO DE LOS</u> <u>SISTEMAS HETEROGÉNEOS MULTICOMPONENTES:</u> <u>TEOREMA DE GIBBS</u>

- ⇒ Estudio de las condiciones de equilibrio de un sistema homogéneo (Tema 11+Tema 13)
- → Método de Gibbs: Desplazamiento virtual compatible con las condiciones de ligadura que soporta el sistema (p.j. aislado térmicamente, a presión o volumen Cste., etc.)
- → Evolución y análisis del proceso de tendencia al equilibrio mediante la ecuación general de la Termodinámica (Ecuación de Gibbs)

$$TdS \ge dU - \sum_{i} A_{i} da_{i} + Ecuaciones de ligaduras$$

⇒ Generalización a un sistema heterogéneo multicomponente



Método de Gibbs:

Desplazamiento virtual de un sistema aislado del entorno, heterogéneo multicomponente compuesto de "c" componentes y "f" fases → Evolución para que recupere el estado de equilibrio.

Condiciones de ligadura (i=1,2,....c)

$$dS = \sum_{j=1}^{f} dS^{j} = 0$$

$$dV = \sum_{j=1}^{f} dV^{j} = 0$$

$$dn_{i} = \sum_{j=1}^{f} dn_{i}^{j} = 0$$



Representación energética: $U = U(S^j, V^j, n_i^j)$

$$U=U\left(S^{\,j},V^{\,j},n_i^{\,j}
ight)$$

$$dU = \sum_{j=1}^{f} dU^{j} = 0$$

Método de los Multiplicadores de Lagrange

$$x\lambda_{1} \rightarrow dS = \sum_{j=1}^{f} dS^{j} = 0$$

$$x(-\lambda_{2}) \rightarrow dV = \sum_{j=1}^{f} dV^{j} = 0$$

$$x\lambda_{3i} \rightarrow dn_{i} = \sum_{j=1}^{f} dn_{i}^{j} = 0$$

$$(i = 1, 2, c)$$

$$\sum_{j=1}^{f} \left(T^{j} - \lambda_{1}\right) dS^{j} - \sum_{j=1}^{f} \left(p^{j} - \lambda_{2}\right) dV^{j} + \sum_{j=1}^{f} \sum_{i=1}^{c} \left(\mu_{i}^{j} - \lambda_{3i}\right) dn_{i}^{j} = 0$$

$$\Rightarrow T^1 = \lambda_1 \quad p^1 = \lambda_2 \quad \mu_i^1 = \lambda_{3i} \qquad (i = 1, 2, \dots c)$$

$$\sum_{j=2}^{f} (T^{j} - \lambda_{1}) dS^{j} - \sum_{j=2}^{f} (p^{j} - \lambda_{2}) dV^{j} + \sum_{j=2}^{f} \sum_{i=1}^{c} (\mu_{i}^{j} - \lambda_{3i}) dn_{i}^{j} = 0$$

$$T^{j} = \lambda_{1}$$
 $(j = 1, 2, f)$
 $p^{j} = \lambda_{2}$ $(j = 1, 2, f)$
 $\mu_{i}^{j} = \lambda_{3i}$ $(j = 1, 2, f), (i = 1, 2, c)$

En forma desarrollada:

$$T^{1} = T^{2}.... = T^{f}$$
 $p^{1} = p^{2}.... = p^{f}$
 $\mu_{i}^{1} = \mu_{i}^{2}... = \mu_{i}^{f} \quad (i = 1, 2, ...c)$

Ecuaciones que determinan las condiciones de equilibrio del sistema heterogéneo multicomponente (Teorema de Gibbs)



3. REGLA DE LAS FASES

- En general, un sistema formado por c constituyentes químicos en equilibrio puede describirse en función de sus coordenadas p, V, T y de los números de moles de sus constituyentes n_1 , n_2 , n_3 ,, n_i
- La regla de las fases, formulada por Gibbs, proporciona una regla general entre el número de fases, el número de componentes y el número de varianzas o libertades de un sistema en equilibrio.

¿ Componentes, c?

¿ Varianzas o libertades, l ?



- Sea un sistema heterogéneo (f fases) multicomponente (c componentes) en equilibrio termodinámico a la temperatura (T) y presión (p):
- \rightarrow Se puede modificar algunos variables manteniendo el estado de equilibrio, el número de fases (f) y el de los componentes (c) \Rightarrow Libertades o varianzas (l)
- \rightarrow El estado de equilibrio del sistema: Ecuaciones de Gibbs \leftrightarrow c.(f-1) Ecuaciones
- \rightarrow Las masas de los componentes del sistema en las distintas fases \leftrightarrow f Ecuaciones
- \rightarrow Variables del sistema: T, p y concentraciones de cada componente \leftrightarrow 2+ c.f

l = número de variables – número de ecuaciones

$$l+f=2+c$$

Regla de fases de Gibbs (1875)

P. ¿ Cómo se modifican las libertades de un sistema si en una de las fases no existe uno de los constituyentes ?.



* Un sistema está formado por un solo componente en las fases líquida y vapor en equilibrio. ¿Es posible mantener la temperatura constante, pero incrementar la presión sin que desaparezca la fase vapor ?.

* Un sistema está formado por agua (l), SO_4Cu (s) y las siguientes sales con agua de cristalización: $SO_4Cu.H_2O$ (s), $SO_4Cu.3H_2O$ (s), $SO_4Cu.5H_2O$ (s). Estúdiese las condiciones de equilibrio.



4. CLASIFICACIÓN DE LOS CAMBIOS DE FASE

- En la naturaleza se observan multitud de cambios de fase en sistemas muy diferentes \rightarrow Para su estudio sería necesario disponer de una clasificación
- Clasificación propuesta inicialmente por Paul Ehrenfest en 1933 y posteriormente modificada con el fin de abarcar la mayor cantidad de cambios de fase conocidos:

$$T_1 = T_2$$

$$p_1 = p_2$$

$$\mu_1 = \mu_2 \quad (g_1 = g_2)$$

 \leftrightarrow potencial energía de Gibbs (g) \rightarrow (T, p):

$$dg = -sdT + vdp$$



Paul Ehrenfest (1880-1933)

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T \partial p}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{P}$$

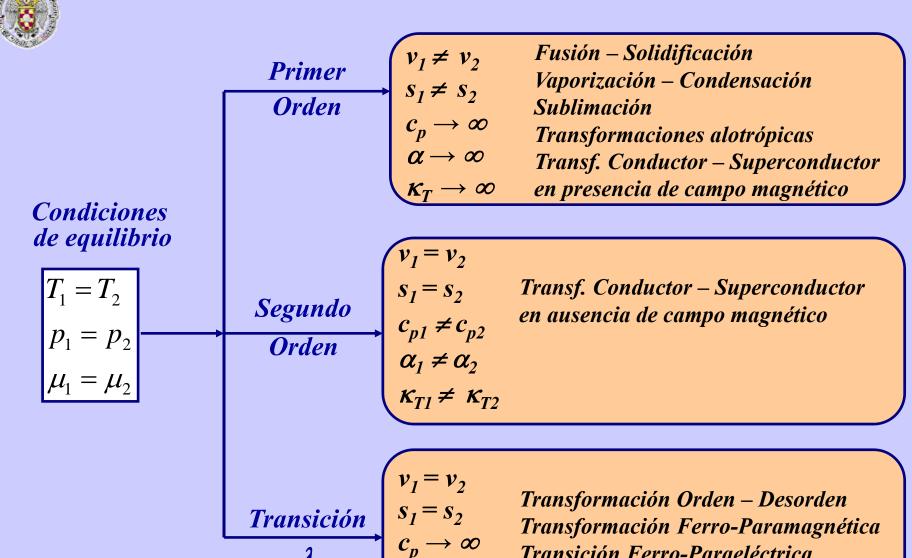
$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{c_p}{T}$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right)_T = -v \kappa_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}\right)_{T,p} = v \alpha$$

- ⇒ Ehrenfest propuso la siguiente clasificación:
- a) Un cambio de fase es de <u>Primer Orden</u> si se produce una discontinuidad finita de las derivadas primeras de la función g(T,p) en el estado de transición de ambas fases
- b) Un cambio de fase es de <u>Segundo Orden</u> si las derivadas primeras de la función g(T,p) son continuas y se produce una discontinuidad finita de las derivadas segundas

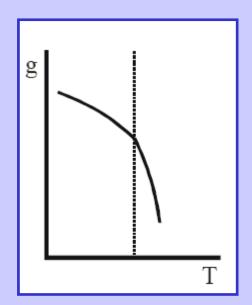


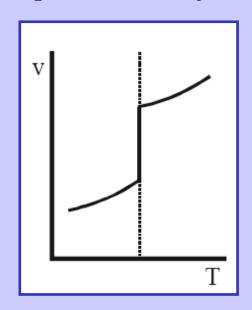


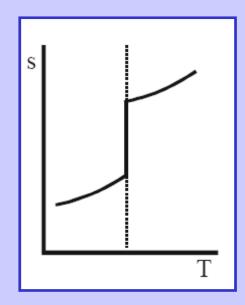
Transición Ferro-Paraeléctrica He I – He II líquido



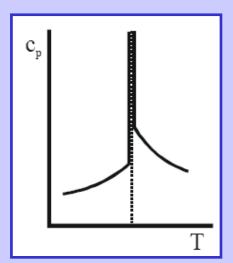
Representación gráfica de las variaciones de las principales funciones para una transformación de primer orden



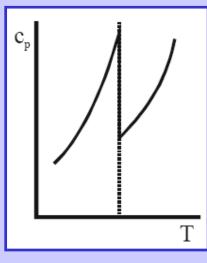




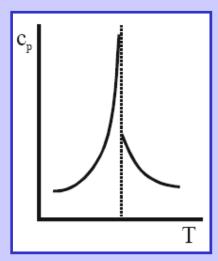
Variaciones que sufre el calor específico a presión constante para cambios de:



Primer Orden



Segundo Orden



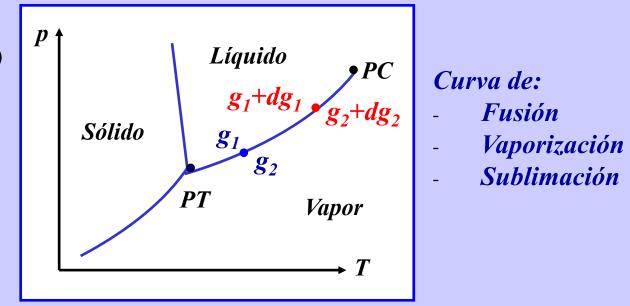
Transición λ



5. CAMBIOS DE FASE DE PRIMER ORDEN

- \rightarrow Ecuaciones que gobiernan los cambios de fase \leftrightarrow Relación entre las variables en estados en los que se presentan la coexistencia de dos fases 1 y 2
- a) Fórmula de Clapeyron
- \rightarrow En todos los cambios de fase $\Rightarrow g_1(p, T) = g_2(p, T)$

$$\Rightarrow d g_1(p, T) = dg_2(p, T)$$



 \rightarrow Evolución a lo largo de la curva de coexistencia de dos fases: $g_1+dg_2=g_2+dg_2$

$$dg_1 = -s_1 dT + v_1 dP$$

$$dg_2 = -s_2 dT + v_2 dP$$

$$dg_1 = -s_1 dT + v_1 dP$$
 $dg_2 = -s_2 dT + v_2 dP$ $\Rightarrow -s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP$

$$-s_1 dT + v_1 dP = -s_2 dT + v_2 dP$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

$$\Rightarrow \lim_{dT \to 0} \frac{dp}{dT} = \lim_{dT \to 0} \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(v_2 - v_1)}$$

Fórmula de Clapyeron

L: Calor latente molar de cambio de fase

- Fórmula de Clapyeron \rightarrow Proporciona la pendiente dp/dT en cada punto de las curvas de equilibrio

Consecuencias:

- 1)- Procesos de vaporización o sublimación: $v_2 > v_1$ (L>0) $\Rightarrow dp/dT > 0$ (Pendiente +)
- 2)- Proceso de fusión: $v_2 \cong v_1 \Rightarrow dp/dT \rightarrow \infty$ (Pendiente aproximadamente vertical) Positiva si $v_2 > v_1$ y negativa si $v_2 < v_1$
- 3)- En la vaporización (y sublimación) lejos de la temperatura crítica:

$$L \cong Tv_{2} \frac{dp}{dT}$$

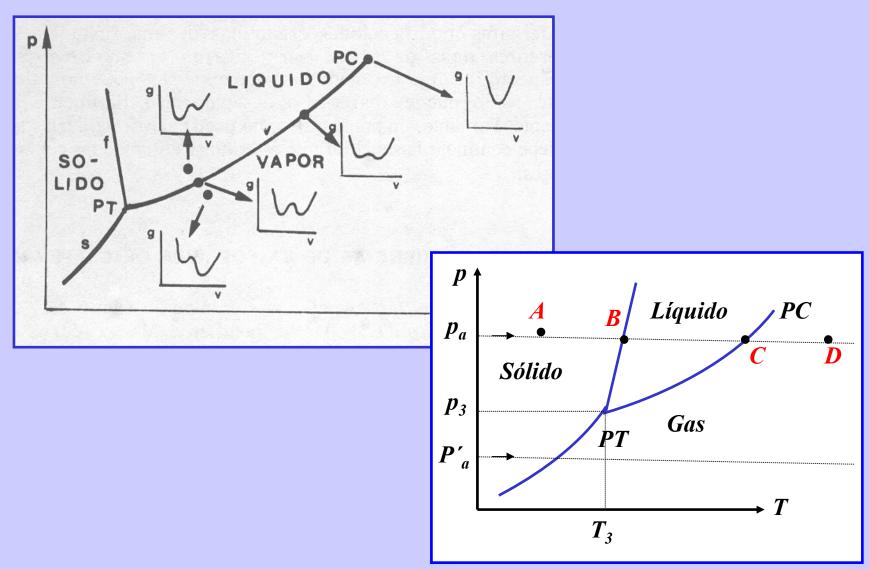
$$v_{2} = \frac{RT}{Mp}$$

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

$$\cong L \text{ se supone constante}$$

$$\Rightarrow \ln p = -\frac{LM}{RT} + A$$
 Ecuaciones integradas de Clapyeron
$$\ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) = -\frac{LM}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$





P- Cuando el barómetro en un sitio marca 0.6 bar ¿Cuál será el punto de ebullición del agua en estas condiciones? (El calor de vaporización del agua es 2258 kJ/kg)



b) Ecuación de Clausius

- En general, $L = L(T) \rightarrow P$ ara integrar la ecuación de Clapyeron es necesario conocer esta dependencia $\leftrightarrow L(T)/T$

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{L}{T} \right) = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{L}{T} \right) \right]_{p} + \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{L}{T} \right) \right]_{T} \frac{dp}{dT}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{L}{T}\right)\right]_{p} = \left(\frac{\partial \left(s_{2} - s_{1}\right)}{\partial T}\right)_{p} = \frac{c_{p,m}^{2} - c_{p,m}^{1}}{T}$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{L}{T}\right)\right]_{p} = \left(\frac{\partial(s_{2} - s_{1})}{\partial T}\right)_{p} = \frac{c_{p,m}^{2} - c_{p,m}^{1}}{T} \qquad \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{L}{T}\right)\right]_{T} = \left(\frac{\partial(s_{2} - s_{1})}{\partial p}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial(v_{2} - v_{1})}{\partial T}\right)_{p} = \alpha_{1}v_{1} - \alpha_{2}v_{2}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \left(\frac{L}{T} \right) = \frac{c_{p,m}^2 - c_{p,m}^1}{T} + \frac{\alpha_1 v_1 - \alpha_2 v_2}{v_2 - v_1} \frac{L}{T}$$
 Ecuación de Clausius

- * <u>Vaporización y sublimación:</u> $v_2 >> v_1$ $\alpha_2 >> \alpha_1$
- Si admitimos la fase vapor se comporta como gas ideal (bajas presiones): $\alpha_2 = \frac{1}{T}$

$$\Rightarrow \frac{d}{dT} \left(\frac{L}{T} \right) = \frac{c_{p,m}^2 - c_{p,m}^1}{T} - \frac{L}{T^2} \longrightarrow \frac{dL}{dT} = c_{p,m}^2 - c_{p,m}^1$$

- Si ambos calores específicos son muy similares $\rightarrow L = Cte$.
- Si la diferencia entre los calores específicos es una Cte. $b\neq 0 \rightarrow L=a+bT$



* El mercurio funde a T_0 =-38.9 °C cuando la presión vale P_0 =1 bar. Aceptando constantes su calor latente de fusión, Δh =12.31 J/g, y el cambio de volumen debido al paso de sólido a líquido, Δv =2.5 10^{-3} cm³/g, determinar la presión a la que es preciso someter el mercurio sólido para que funda a T=0°C.



6. SUPERFICIES pVT

- → Importancia en Termodinámica de las representaciones geométricas de los estados de equilibrio (Superficies de estado)
- Proyecciones de la superficie pVT de una sustancia genérica en los planos p-V, p-T y T-V

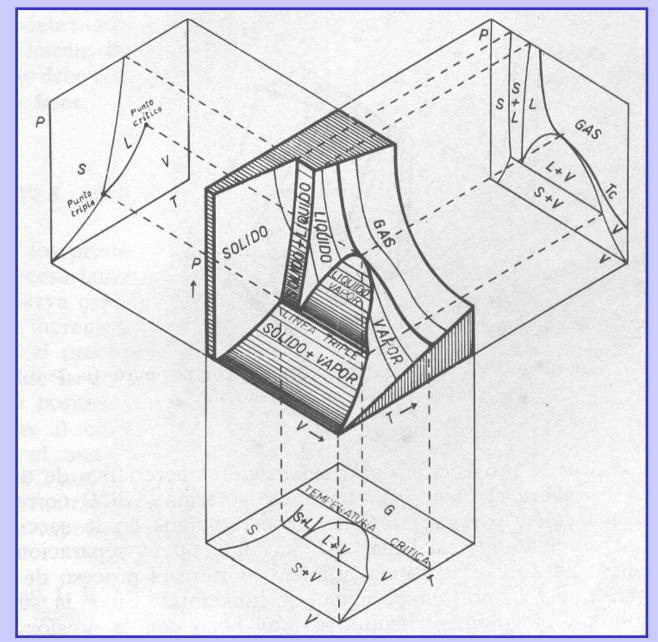
Diagrama pV

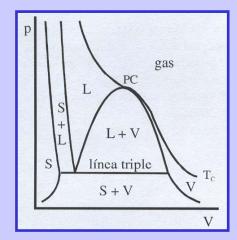
Superficie pVT características de un gas ideal

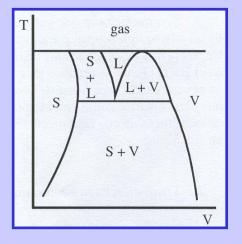
Diagrama pT



Superficie pVT características de un cuerpo puro $(v_2>v_1)$ y su proyección sobre los planos pT, pV y VT

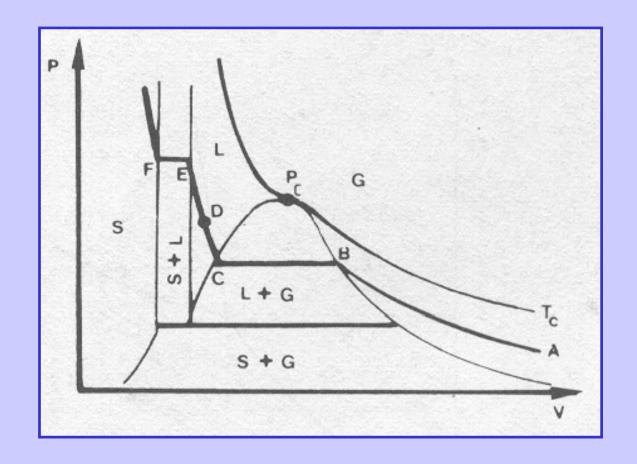






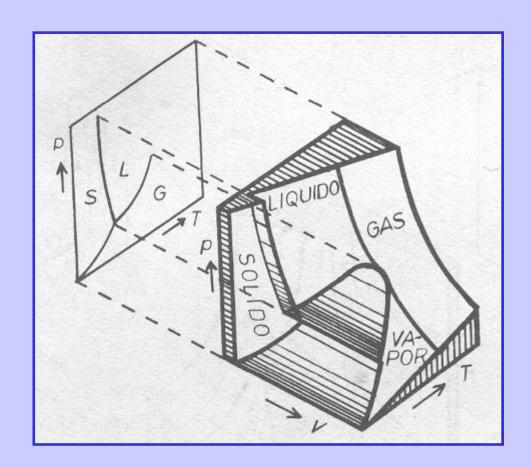


Proyección de la superficie pVT característica de una sustancia $(v_2>v_1)$ sobre el plano pV

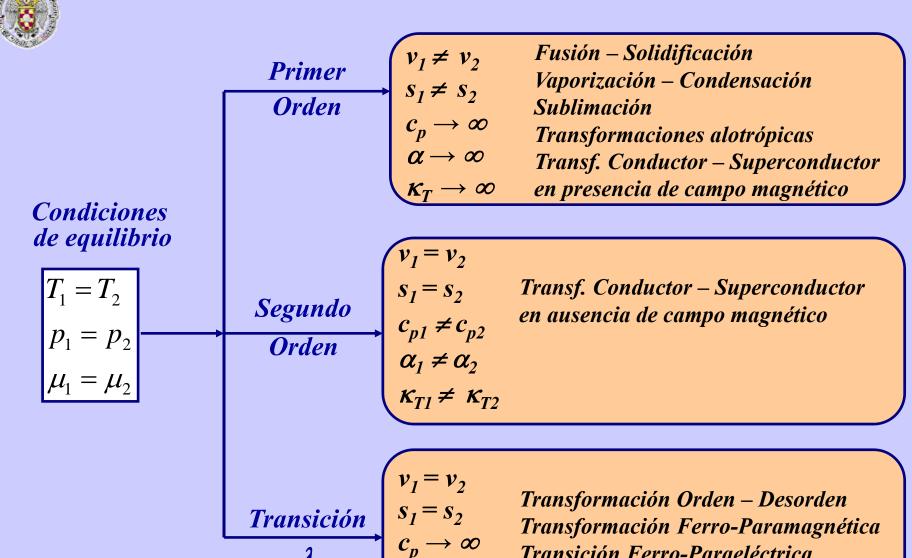




Superficie pVT características de un cuerpo puro $(v_2 < v_1)$ y su proyección sobre el plano pT







Transición Ferro-Paraeléctrica He I – He II líquido



7. <u>CAMBIOS DE FASE DE SEGUNDO ORDEN</u>

 \rightarrow Fórmula de Clapyeron \leftrightarrow g_1 (p, T) = g_2 (p, T) Válida para cualquier tipo de cambio de fase

$$\Rightarrow \frac{dp}{dT} = \frac{s_2 - s_1}{v_2 - v_1}$$

- Cambio de fase de segundo orden: $v_2=v_1$ y $s_1=s_2$

$$\frac{0}{0}$$

Ecuaciones de Ehrenfest:

$$ds_1 = ds_2 \Rightarrow Tds_1 = Tds_2$$
 $v_1 = v_2$

$$v_1 = v_2$$

$$Tds = c_{p,m} dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_{p} dp$$

$$Tds = c_{p,m} dT - T v \alpha dp$$

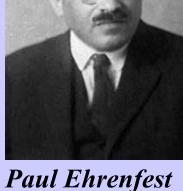
$$Tds = c_{p,m}dT - T v \alpha dp$$

→ Se obtiene para las dos fases:

$$c_{p,m}^{1} dT - T v \alpha_{1}dp = c_{p,m}^{2} dT - T v \alpha_{2}dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_{p,m}^2 - c_{p,m}^1}{Tv(\alpha_2 - \alpha_1)} = \frac{1}{v} \frac{\Delta c_{p,m}}{T}$$

$$1^a Ecuación de Ehrenfest$$



(1880-1933)

* En general:

 $dp/dT > 0 \rightarrow La$ temperatura de transición crece al aumentar la presión



Del mismo modo: $dv_1 = dv_2$

$$dv_1 = dv_2$$

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\alpha_1 v \ dT - \kappa_{T1} v \ dp = \alpha_2 v \ dT - \kappa_{T2} v \ dp$$

$$\left| \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\kappa_{T2} - \kappa_{T1}} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa_T} \right| \quad 2^a Ecuación de Ehrenfest$$

* En general:

 $dp/dT > 0 \rightarrow La$ temperatura de transición crece al aumentar la presión

$$\frac{dp}{dT} = \frac{c_{p,m}^2 - c_{p,m}^1}{Tv(\alpha_2 - \alpha_1)} = \frac{1}{v} \frac{\Delta c_{p,m}}{T}$$

$$1^a Ecuación de Ehrenfest$$

$$T v (\Delta \alpha)^2 = \Delta \kappa_T \Delta c_{p,m}$$



8. ESTUDIO PARTICULAR DE ALGUNAS TRANSICIONES DE FASE

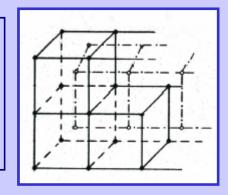
- a) Transición Orden-Desorden
- → Cambio de simetría
 - Fase ordenada: Los átomos de un mismo tipo ocupan posiciones concretas (e.j. nudos de una red)
 - Fase desordenada: Los distintos átomos intercambian al azar sus posiciones
 - -Algunos casos: No se produce un cambio de posición de los átomos, sino tan solo un desplazamiento hace pasar de una simetría cúbica a una tetragonal $(BaTiO_3)$
 - Aleaciones metálicas binarias como en el latón β

Aleación Zn y Cu: a 742 K

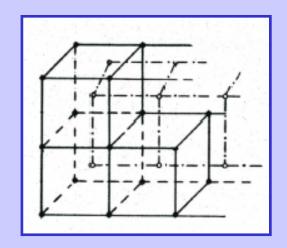
- Fase ordenada: Zn ↔ vértices de una celdilla cúbica

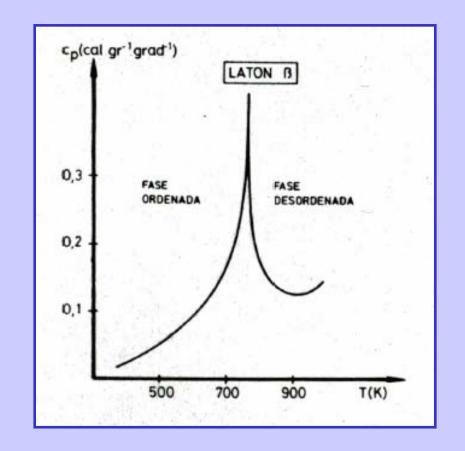
 $Cu \leftrightarrow en$ el centro del cubo elemental

- Fase desordenada: El cristal no presenta un orden concreto









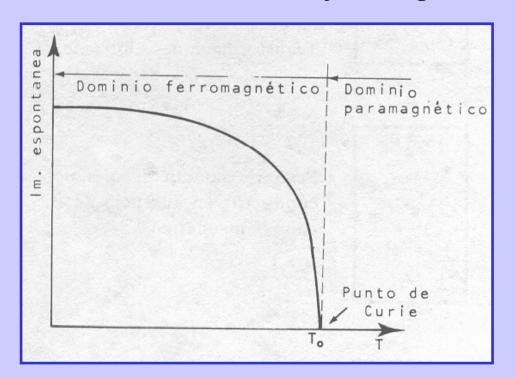
Aleación Zn y Cu: a 742 K

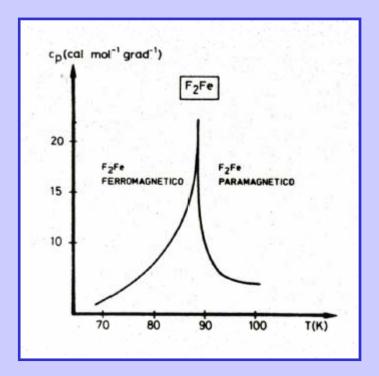
- Fase ordenada: Zn ↔ vértices de una celdilla cúbica
 - Cu ↔ en el centro del cubo elemental
- Fase desordenada: El cristal no presenta un orden concreto



b) Transición Para-Ferromagnética

→ Cambio de una sustancia ferromagnética a paramagnética en el punto de Curie





e.j. Hierro ↔ 770 °C; Níquel ↔ 365 °C; Cobalto ↔ 1075 °C



c) Transición Para-Ferroeléctrica

→ Sustancias ferroeléctricas (BaTiO3, KNbO3, LiTaO3):

Presentan un polarización eléctrica permanente en ausencia de campo eléctrico externo ← Interacción de dipolos eléctricos permanentes

ightarrow Esta propiedad desaparece con la temperatura pasando la sustancia a ser

paraeléctrica (transición tipo λ)

- BaTiO₃ se polariza a 393 K

d) Transición Conductor-Superconductor

→ 1911 (Heike Kamerling Onnes):

Descubrimiento de la <u>superconductividad</u>

del mercurio, estaño y plomo

* Características:

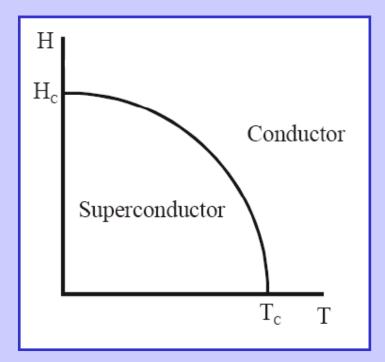
- → Ausencia de resistencia eléctrica
- → Diamagnéticos perfectos

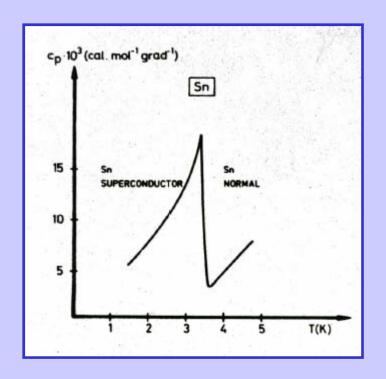


Heike Kamerling Onnes (1853-1926)



→ Diagrama de fases





- Hasta 1986: Se han descubierto varios elementos y compuestos que presentan fases superconductoras: La temperatura más alta T_c =23.3 K (Nb₃Ge sintetizado en 1973) \leftrightarrow límite natural
 - En 1986: Compuesto cerámico $(LaBa)_2CuO_4$ que presentaba una fase superconductora con T_c =35 K \rightarrow Inicio de una carrera para sintetizar nuevos materiales con T_c más altas $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8-\delta} \ con \ T_c = 133 \ K$



* Posibilidad de aplicaciones tecnológicas de los materiales superconductores

- Cables superconductores que ahorran cantidades importantes de energía.
 Posibilidad de construcción de generadores de potencia y equipos más pequeños y potentes.
- Circuitos integrados muchísimo más rápidos que los actuales y libres de interferencias.
- Electroimanes superconductores que producen campos magnéticos muy intensos (>25 T) para aplicaciones científicas y médicas "Magnetic Resonance Imaging"
- etc.



e) Transición He I- He II

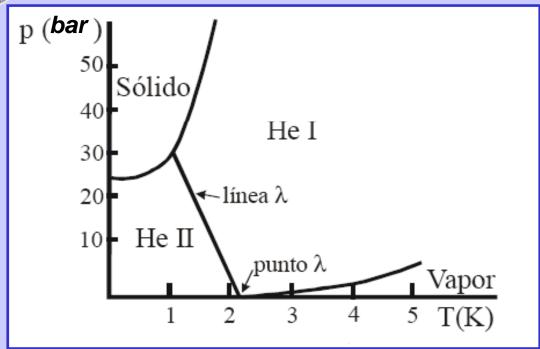


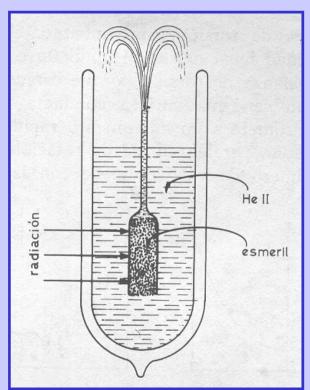
Diagrama de fases del ⁴He a bajas temperaturas

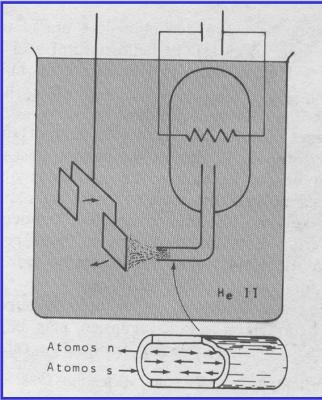
- → Existen dos fases líquidas He I y He II. El He II se mantiene hasta el 0 absoluto
- → No existe coexistencia sólido-vapor
- → Dos puntos triples: (sólido-He I-He II) y (vapor-He I-He II)
- \rightarrow La curva de coexistencia (sólido-He II) ($T\rightarrow 0K$) tiene pendiente horizontal \Rightarrow Entropías idénticas (Fórmula de Clapeyron)



* Propiedades de la fase He II

- Posee una conductividad térmica muy elevada
- Presenta propiedad de superfluidez (Ausencia casi total de la viscosidad) (1937)
- Efecto fuente:



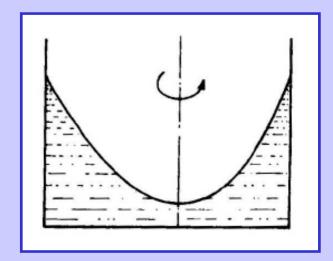


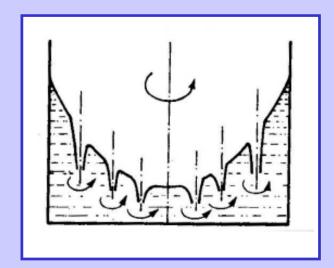


Pyotr Leonidovich Kapitsa (1894-1984) Nikolai Semyonov (1896-1986)



• El líquido He II presenta un comportamiento rotacional muy llamativo

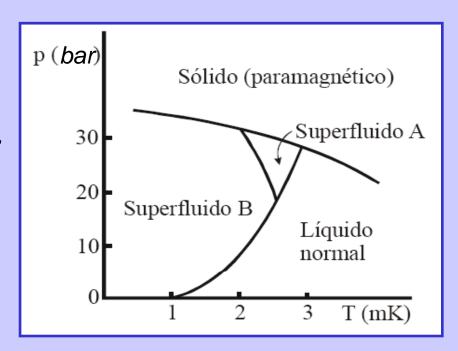




→ nº de vórtices aumenta con la velocidad de rotación

* Diagrama de fase del ³He

- ⁴He está formado por un número par de partículas elementales (Bosón)
- ³He está formado por un número impar de partículas elementales (Fermión)





* El incremento de entropía producido por la vaporización de cierta sustancia cuyo punto de ebullición normal es 7 °C viene dado, en función de la temperatura, por la expresión: $\Delta s = a(T_0 - T)$

donde a=0.283 Jmol $^{-1}$ K $^{-2}$ y $T_0=560$ K. Haciendo uso de las aproximaciones habituales, determínese la ecuación de la curva de equilibrio líquido/vapor, así como las coordenadas del punto crítico de dicha sustancia.



* Dos fases de un cuerpo puro coexisten en equilibrio a lo largo de la línea:

$$\ln \frac{p - p_0}{p_0} = A - \frac{B}{T - T_0}$$

donde A, B, P_0 y T_0 son constantes. Los volúmenes específicos de las fases en equilibrio están relacionados entre sí mediante la ecuación:

$$v_2 = v_1 + C(T - T_0)^2$$

siendo C otra constante. Determínese el calor de cambio de fase, las variaciones de entropía y del potencial de Gibbs de la transición $1 \rightarrow 2$ en función de la temperatura y las coordenadas del punto crítico de la sustancia considerada.



- * La temperatura de fusión del mercurio a la presión de 1 bar es de 234.1 K y la entalpía de fusión es 2.34 kJ/mol. Sabiendo que las densidades del mercurio sólido y líquido, en el punto de fusión, son 14.19 y 13.69 g/cm³, respectivamente, calcule:
 - a)- El cambio de energía interna y de entropía en el proceso de fusión de un mol,
 - b)- El cambio de temperatura de fusión provocado por un aumento de presión de 1 bar.



* La presión de vapor de los hexafluoruros de uranio (UF_6) sólido y líquido, en mbar, esta dada por:

$$\log p_s = 14.193 - \frac{3411}{T}$$

$$\log p_l = 10.051 - \frac{2029}{T}$$

¿Bajo qué condiciones pueden estar en equilibrio UF_6 sólido, líquido y vapor?.

 $\ensuremath{\partial} A$ qué temperatura puede estar el UF_6 en equilibrio con su vapor a 1 bar?.

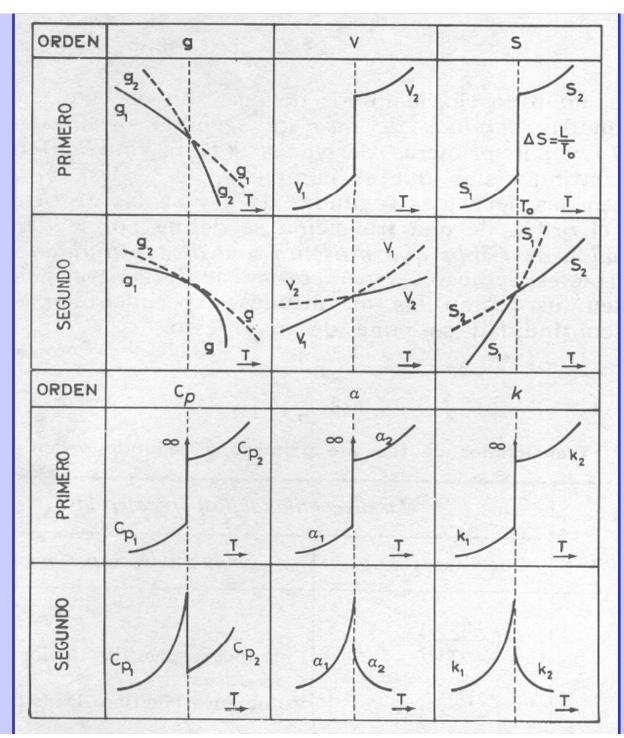
¿Es sólido o líquido bajo estas condiciones?.

Determine las entalpías de sublimación, vaporización y fusión para el UF_6 .



- * En la transición de grafito a diamante a 25 °C y 1 bar, el volumen disminuye 1.90 ml por mol y el potencial de Gibbs aumenta 2872 J por mol.
- ¿Cuál es la presión necesaria para que el diamante sea la fase estable a 25 °C?.





Facultad de Ciencias Físicas (UCM)