

01.87.02. Ej1
04.87.

CNEA - AC 3/87

PMTM/A-87

REPUBLICA ARGENTINA
COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
Dependiente de la Presidencia de la Nación
GERENCIA DE DESARROLLO
Departamento Materiales

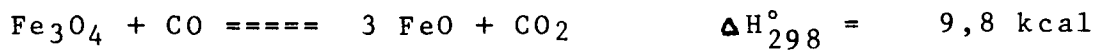
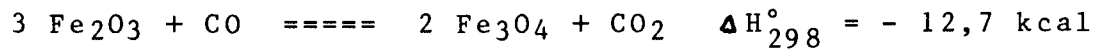
VII Curso de Metalurgia y Tecnología de Materiales

PROBLEMAS DE TERMODINAMICA

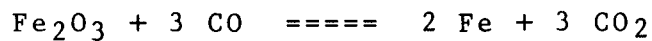
Buenos Aires

1987

Problema 1: La reducción del óxido de hierro en un horno de fundición se desarrolla siguiendo la siguiente reacción:



Calcule ΔH_{298}° para la reacción

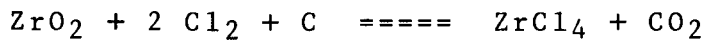


Problema 2: Calcule (a) la entalpía del NiO a 1707 °C ;
(b) el calor requerido para aumentar la temperatura de un mol de NiO desde 25 °C hasta 1707 °C sabiendo que

$$\Delta H_{298}^\circ, \text{NiO} = -57,5 \text{ kcal/mol}$$

$$c_p, \text{NiO} = 12,91 \text{ cal/grado mol}$$

Problema 3: Calcular el calor de reacción de la cloruración del óxido de circonio a 25 °C y a 777 °C de acuerdo a la siguiente reacción:



sabiendo que para ZrCl_4 : $\Delta H_{298}^\circ = -234,7 \text{ kcal/mol}$

$$c_p = 31,92 - 2,91 \times 10^5 T^{-2} \text{ cal/}^\circ\text{mol}$$

para CO_2 : $\Delta H_{298}^\circ = -94,05 \text{ kcal/mol}$

$$c_p = 10,55 + 2,16 \times 10^{-3} T - 2,05 \times 10^5 T^{-2}$$

para ZrO_2 : $\Delta H_{298}^\circ = -259,5 \text{ kcal/mol}$

$$c_p = 16,44 + 1,80 \times 10^{-3} T - 3,36 \times 10^5 T^{-2}$$

para Cl_2 : $c_p = 8,82 - 0,06 \times 10^{-3} T - 0,68 \times 10^5 T^{-2}$

para C: $c_p = 4,10 + 1,02 \times 10^{-3} T - 2,10 \times 10^5 T^{-2}$

Problema 4: Las ecuaciones

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

son importantes pues expresan la velocidad del cambio de entropía con respecto a la presión a temperatura constante y la velocidad del cambio de la entropía con el volumen a temperatura constante en términos de cantidades fácilmente medibles. Exprese estas derivadas en términos de β y k , los coeficientes de expansión térmica y de compresibilidad respectivamente.

Problema 5: Demuestre que, a través del uso de la segunda ley, la diferencia en capacidades caloríficas a presión / constante y a volumen constante

$$C_p - C_v = \left[P + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

se puede escribir en términos de cantidades

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

que se determinan más fácilmente en las experimentaciones.

Problema 6: En una botella Dewar (aislamiento adiabático) se agregan 20 gramos de hielo a -5°C a 30 gramos de agua a 25°C . Si las capacidades caloríficas $c_{p1} = 1 \text{ cal/gr}^\circ$ y $c_{p\text{hielo}} = 0,5 \text{ cal/gr}^\circ$ ¿Cuál es el estado final del sistema?. La presión es constante.

$$\Delta H_{\text{fus}} = 80 \text{ cal/gr}$$

Calcular además ΔS y ΔH para la transformación.

Problema 7: (a) Un kilogramo de agua a 0°C se pone en contacto con una gran fuente térmica a 100°C . Cuando el agua ha alcanzado 100°C ¿cuál ha sido la variación de la entropía del agua? ¿Cuál la de la fuente térmica? ¿Y la del universo?

(b) Si el agua se hubiera calentado desde 0°C hasta 100°C poniéndola primero en contacto con una fuente a 50°C y luego con una fuente a 100°C ¿cuál habría sido la variación de entropía del universo?

(c) Explicar cómo se podría calentar agua de 0°C a 100°C sin variación de entropía del universo.

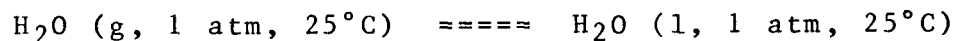
Problema 8: Calcular la entropía del cobre a 1073 °C a partir de los siguientes datos

$$^{\circ}S_{300} = 8 \text{ cal/mol K}$$

$$c_p = 5,41 + 1,5 \times 10^{-3} T \text{ cal/mol K}$$

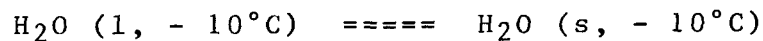
Problema 9: Se calienta un kilogramo de hierro desde 25 °C hasta 1700 °C. Calcular, usando datos de tablas: (a) El cambio en la entropía del hierro si se calienta reversiblemente, (b) El cambio en la entropía del hierro si el mismo se calienta con una fuente a 1700 °C, (c) En ambos casos ¿cuál es el cambio en la entropía del universo? y (d) El cambio entálpico del hierro.

Problema 10: Calcule ΔG° para



La presión del vapor de agua a 25°C es 23,76 mmHg.

Problema 11: Calcule el cambio en la energía libre de Gibbs para el proceso



La presión de vapor del agua a -10°C es 2,149 mmHg y la presión de vapor del hielo a -10°C es 1,950 mmHg.

El proceso se puede llevar a cabo siguiendo los siguientes pasos reversibles: (1) Un mol de agua se transfiere a -10°C / desde líquido a vapor saturado ($p = 2,149$) siendo nulo el cambio de energía libre ya que las dos fases están en equilibrio. (2) Se permite que el vapor se expanda de 2,149 a 1,950 mmHg a -10°C. (3) Se transfiere ese mol de agua a -10°C desde vapor a $p = 1,950$ a hielo a -10°C.

Problema 12: En una investigación de las propiedades termodinámicas del manganeso alfa se midieron las siguientes variaciones de entalpía

$$^{\circ}H_{\text{Mn}}^{\alpha} (700) - ^{\circ}H_{\text{Mn}}^{\alpha} (298) = 2895 \text{ cal/mol}$$

$$^{\circ}H_{\text{Mn}}^{\alpha} (1000) - ^{\circ}H_{\text{Mn}}^{\alpha} (298) = 5450 \text{ cal/mol}$$

donde el supracero indica que el manganeso está puro.
Suponiendo para c_p una variación lineal con la temperatura y que en este intervalo no se producen transformaciones alotrópicas, encontrar una ecuación para representar

$$^{\circ}H_{Mn}^{\alpha}(T) - ^{\circ}H_{Mn}^{\alpha}(298) = f(T)$$

Problema 13: La diferencia de la energía libre de Gibbs entre las fases sólida y líquida de un metal M está dada por la expresión

$$^{\circ}G_M^L - ^{\circ}G_M^S = -148,2 + 10,49 T - 2,3 T \ln T \quad \text{cal/mol}$$

Determinar la temperatura de la transformación de fases sólido-líquido y los cambios de entalpía y entropía correspondientes.

Problema 14: El titanio alfa se transforma en titanio beta a 882°C y el calor de transformación es 830 cal/mol . Hallar una expresión para el cambio de energía libre

$$^{\circ}G_{Ti}^{\beta} - ^{\circ}G_{Ti}^{\alpha} = f(T)$$

conociendo además

$$c_p^{\alpha} = 5,28 + 2,4 \times 10^{-3} T \quad \text{cal/mol K}$$

$$c_p^{\beta} = 6,91 \quad \text{cal/mol K}$$

Problema 15: El metal cinc funde a 420°C y su entropía a 25°C es $9,95 \text{ cal/mol K}$. Calcular la entropía del cinc líquido a 750°C .

Datos: ΔH de fusión a $T_f = 1740 \text{ cal/mol}$

$$c_p \text{ (sólido)} = 5,35 + 2,4 \times 10^{-3} T \quad \text{cal/mol K}$$

$$c_p \text{ (líquido)} = 7,5 \quad \text{cal/mol K}$$

Hallar también una expresión para la diferencia de energía libre entre las fases sólida y líquida del cinc en función de la temperatura.

Problema 16: El calor de vaporización del cobre a su tem

peratura de ebullición normal es 74,5 kcal/mol. La presión de vapor del cobre a 1500°C es de 0,256 mmHg. Calcular el punto de ebullición del cobre.

Problema 17: Las densidades del bismuto líquido y sólido son respectivamente 10 y 9,673 gr/cm³ a su temperatura de fusión normal, 270°C. El calor de fusión del bismuto es 2633 cal/mol. Calcular el punto de fusión del bismuto bajo una presión de 100 atmósferas.

Problema 18: La regla de Trouton establece que

$$\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} = \text{cte} = 21 \text{ cal/mol K}$$

El punto de ebullición del cinc a una atmósfera es de 907°C. Calcular la presión de vapor a 800°C suponiendo que el cinc cumple con la regla de Trouton.

Problema 19: Empleando las siguientes propiedades termodinámicas del cinc

$$\begin{aligned} c_{pZn}^S &= 5,35 + 2,4 \times 10^{-3} T && \text{cal/mol K} \\ c_{pZn}^L &= 7,75 && \text{cal/mol K} \\ c_{pZn}^G &= 5/2 R \text{ (aprox. gas ideal monoatómico)} \\ \Delta H_{\text{fus},Zn} &\text{ (á } 420^\circ\text{C)} = 1,74 \text{ kcal/mol} \\ \Delta H_{\text{vap},Zn} &\text{ (á } 907^\circ\text{C)} = 27,3 \text{ kcal/mol} \end{aligned}$$

estimar el efecto sobre las respectivas temperaturas de equilibrio cuando hay un cambio de presión de 100 atmósferas.

$$\begin{aligned} d_{Zn}^S &= 7,14 \text{ gr/cm}^3 \\ d_{Zn}^L &= 6,62 \text{ gr/cm}^3 \end{aligned}$$

Problema 20: El punto de fusión del galio es 30°C a una atmósfera, las densidades son

$$d_{Ga}^L = 6,08 \text{ gr/cm}^3 \quad \text{y} \quad d_{Ga}^S = 5,885 \text{ gr/cm}^3$$

y el calor de fusión es 18,5 cal/gr. Calcular el cambio en la temperatura de fusión provocado por el aumento en la presión de una atmósfera.

Problema 21: El punto de fusión del cadmio a una atmósfera de presión es de 321°C y el cambio de volumen durante la fusión es 0,0064 cm³/gr. Calcular el punto de fusión del cadmio considerando que el mismo verifica la ley de Richard (a) a 2 atmósferas y (b) en el vacío.

Problema 22: La presión de vapor del cinc líquido como una función de la temperatura está dada por:

$$\log p \text{ (mmHg)} = - \frac{6620}{T} - 1,255 \log T + 12,34$$

Calcule el calor de vaporización del cinc en su punto de ebullición a 907°C.

Problema 23: Sea una solución binaria en estado líquido en equilibrio con una fase vapor. Vincular la actividad de uno de los componentes de la solución líquida con la presión parcial en el vapor.

Problema 24: La presión de vapor del cobre en aleaciones cobre-hierro a 1550°C fue medida en función de la composición

x_{Cu}	1	0,792	0,476	0,217
p_{Cu} (mmHg)	0,547	0,486	0,449	0,399

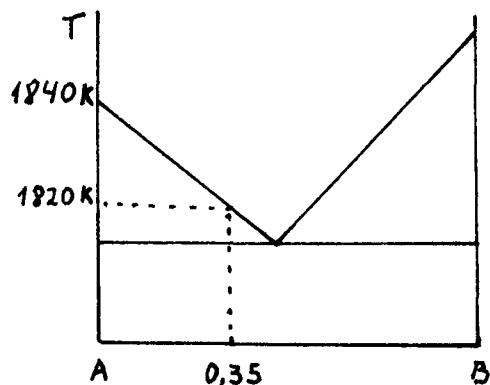
Evaluar a partir de estos datos la actividad y el coeficiente de actividad del cobre a cada composición indicando qué tipo de desviación presenta respecto de la idealidad (graficar).

Problema 25: Para la aleación cobre-cinc a 1060°C se han determinado los siguientes valores de la presión parcial del cinc

x_{Zn}	1	0,45	0,30	0,20	0,15	0,10	0,05
p_{Zn} (mmHg)	3040	970	456	180	90	45	22

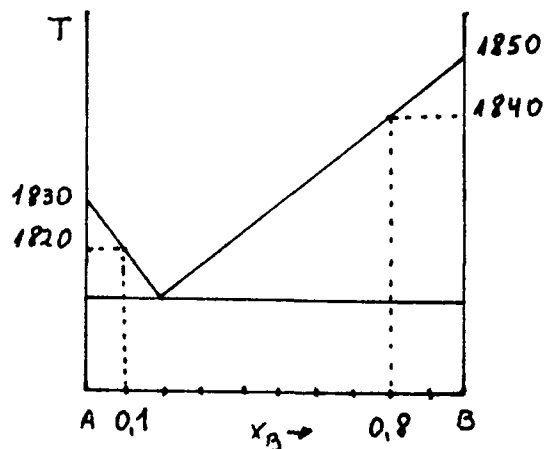
(a) Calcular las actividades tomando como estado tipo líquido puro a T y P y, líquido puro con comportamiento de solución diluída respectivamente. (b) ¿Cuál es la variación de energía libre cuando un átomo gramo de cinc líquido se disuelve en una gran cantidad de aleación cinc-cobre de fracción atómica de Zn igual a 0,60?

Problema 26: Considerar el siguiente diagrama de fases que corresponde a un sistema binario A-B. Considerar la solución líquida (a) sobre la línea de líquidus de composición $x_B = 0,35$ y $T = 1820$ K. Evaluar la actividad del componente A en la fase líquida con respecto al líquido A puro a la misma temperatura y presión que la solución. ¿Cómo es el comportamiento del sistema para esa composición?. Realice un esquema G_m vs x a P y a 1820 K.



$$\Delta H_{fus}(A) = 5300 \text{ cal/mol}$$

Problema 27: Suponiendo que los componentes A y B son metales que cumplen estrictamente con la ley de Richard, evaluar las actividades a_A^L a $x_B^L = 0,10$ y a_B^L cuando $x_B^L = 0,80$. Dibujar el diagrama de energía libre versus composición. ¿Es ideal o no el comportamiento del sistema?

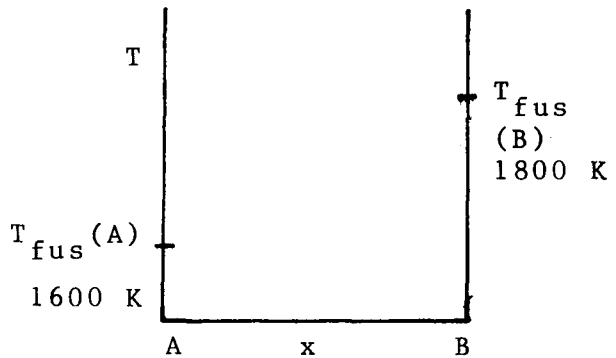


Problema 28: Dos elementos A y B son lo suficientemente similares en sus características fisicoquímicas como para formar un sistema "ideal". Trazar el diagrama de fases conociendo los datos que se indican en la figura. Hallar

$$x = f(T)$$

$$\Delta H_{fus}(A) = 3200 \text{ cal/mol}$$

$$\Delta H_{fus}(B) = 3600 \text{ cal/mol}$$



Problema 29: Las temperaturas de fusión y los calores de fusión del plomo y del antimonio son

$$T_{fus}(Pb) = 327^\circ C$$

$$T_{fus}(Sb) = 630^\circ C$$

$$\Delta H_{fus}(Pb) = 1,15 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta H_{fus}(Sb) = 4,8 \text{ kcal/mol}$$

Determinar: (a) Las líneas de equilibrio sólido-líquido sabiendo que el diagrama presenta un eutéctico e insolubilidad prácticamente total entre el plomo y el antimonio sólidos. (b) Evalúe gráficamente la temperatura y composición del eutéctico. Corrobore estos resultados con aquéllos de tablas.

Problema 30: Las energías libres molares de mezcla ΔG_m^M para la solución líquida estaño-cobre a $1320^\circ C$ y 1 atm se dan en la siguiente tabla en función de la composición

x_{Sn}	0	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50
ΔG_m^M (cal/mol)	0	-1777	-2739	-3187	-3322	-3125
x_{Sn}		0,70	0,80	0,90	1	
ΔG_m^M (cal/mol)		-2618	-2025	-1264	0	

Calcular: (a) Las energías libres relativas molares parciales del estaño y del cobre en las soluciones de composición $x_{Cu} = 0,30$ y $x_{Cu} = 0,50$

- (b) Las actividades del estaño y del cobre en dichas soluciones tomando como estado tipo estándar los componentes puros / líquidos a 1320°C y 1 atm.
- (c) Los coeficientes de actividad para las mismas soluciones. Diga asimismo si presentan desviación positiva o negativa respecto de la idealidad.
- (d) Las actividades de cada componente en las mismas soluciones tomando como estado tipo líquido puro con comportamiento según la ley de Henry.
- (e) En el gráfico ΔG_m^M versus x represente el ΔG_m^M correspondiente al comportamiento ideal y evalúe el E_{G_m} para las mismas soluciones.

Problema 31: Las entalpías de mezcla de aleaciones de cadmio-estaño a 500°C son las siguientes.

x_{Cd}	0	0,10	0,30	0,50	0,70	0,90	1
ΔH_m^M (cal/mol)	0	298,2	652,4	800,2	672,0	251,5	0

Calcular los valores de las entalpías relativas molares parciales de cadmio y estaño para una aleación en la cual $x_{Cd} = 0,60$.

Problema 32: Se ha sugerido que las aleaciones líquidas cobre-cinc (latones) responden al modelo de solución regular y se ha propuesto un valor de - 5000 cal/mol para el parámetro de interacción. Las presiones de vapor de cobre puro y cinc puro en milímetros de mercurio pueden describirse mediante las / siguientes ecuaciones

$$\log p_{Cu} \text{ (mmHg)} = - \frac{17520}{T} - 1,21 \log T + 13,21$$

$$\log p_{Zn} \text{ (mmHg)} = - \frac{6850}{T} - 0,755 \log T + 11,24$$

- (a) Calcular las actividades del cobre y del cinc para una solución con $x_{Zn} = 0,40$ a una temperatura de 1300 K.
- (b) Calcular las presiones de vapor del cinc y del cobre en equilibrio con la solución.

Problema 33: En soluciones cinc-cadmio los coeficientes de actividad para distintas composiciones (á 800 K) son

x_{Cd}	0,20	0,30	0,40	0,50
γ_{Cd}	2,153	1,817	1,544	1,352

- (a) Determine si la solución se comporta como regular
 (b) Calcule los valores integrales de calor molar de mezcla, en tropía molar de mezcla y energía libre molar de mezcla.
 (c) Calcule los valores de calor molar parcial de mezcla del / cinc y del cadmio y la energía libre molar parcial de mezcla del cadmio en una solución con $x = 0,50$ a 800 K admitiendo com portamiento regular.

Problema 34: A partir de los datos siguientes calcule las entalpías relativas molares parciales del cinc y del cadmio en una aleación admio-cinc en la cual $x_{Zn} = 0,60$. Resolver en for ma gráfica y en forma analítica usando el modelo regular.

x_{Zn}	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60
ΔH_m^M (cal/mol)	180	317	413	468	491	478
x_{Zn}	0,70	0,80	0,90			
ΔH_m^M (cal/mol)	424	329	188			

Problema 35: El coeficiente de actividad del cinc en una aleación cinc-cadmio líquida a 435°C puede calcularse mediante la expresión

$$\log \gamma_{Zn} = 0,38 x_{Cd}^2 - 0,13 x_{Cd}^3$$

- Calcular: (a) la expresión correspondiente a $\log \gamma_{Cd}$
 (b) la actividad y el potencial químico respecto del estado tipo líquido puro a 435°C y a la presión del sistema pa ra $x_{Cd} = 0,50$.

Problema 36: A 475°C el sistema plomo-estaño muestra com- portamiento de solución regular, siendo la expresión para el coeficiente del plomo

$$\log \gamma_{Pb} = - 0,32 (1 - x_{Pb})^2$$

(a) Expresar γ_{Sn}

(b) Si un mol de plomo a 25°C y a 1 atm se agrega a una cantidad suficientemente grande de solución líquida de composición $x_{Pb} = 0,50$ como para considerar constante la composición, calcular el calor intercambiado por la solución líquida con el termostato, la variación de energía libre del mol de plomo y la actividad del plomo en la solución de $x_{Pb} = 0,50$ a 475°C tomando como estado tipo el plomo puro líquido a 475°C y a 1 atm.

Datos: $\Delta H_{fus} (Pb) = 1150 \text{ cal/mol}$ $T_{fus} (Pb) = 600 \text{ K}$

$$c_{pPb}(s) = 5,67 + 2,33 \times 10^{-3} T$$

$$c_{pPb}(l) = 7,75 - 0,74 \times 10^{-3} T \quad \text{en cal/mol K}$$

Problema 37: Calcule la actividad del bismuto en una aleación de bismuto-cinc que contiene 70 átomos % de cinc a 600°C a partir de los siguientes datos obtenidos midiendo su presión de vapor

x_{Zn}	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70	0,80
γ_{Zn}	2,591	2,303	2,098	1,898	1,721	1,551	1,384	1,219
x_{Zn}	0,90							
γ_{Zn}	1,089							

Problema 38: Calcule la actividad del estaño en una aleación aluminio-estaño que contiene 40 átomos % de estaño a 727°C a partir de los siguientes datos

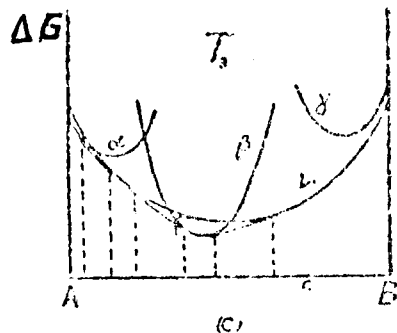
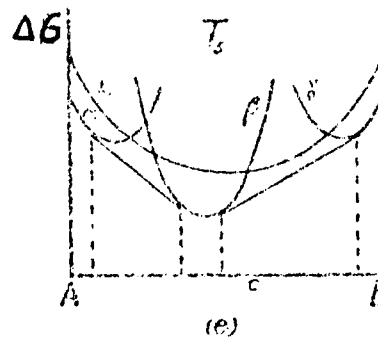
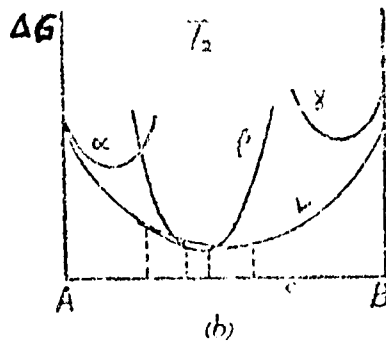
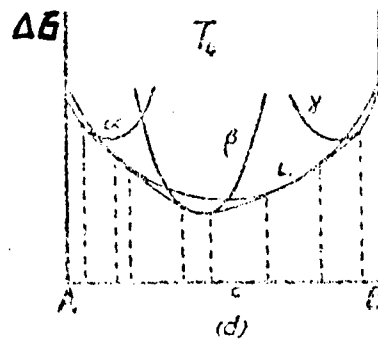
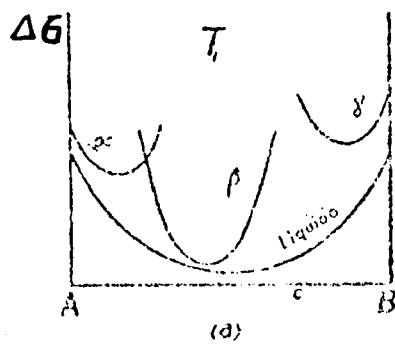
x_{Al}	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,40	0,30	0,20
γ_{Al}	1,041	1,106	1,199	1,292	1,415	1,557	1,722	1,933
x_{Al}	0,10							
γ_{Al}	2,148							

Problema 39: El coeficiente de actividad del cinc en una aleación magnesio-cinc puede representarse por

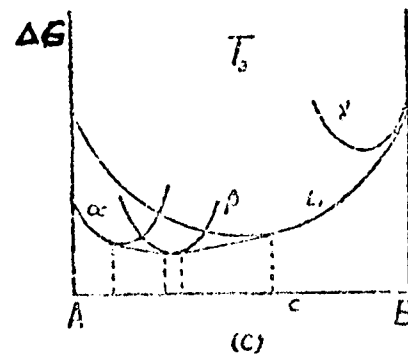
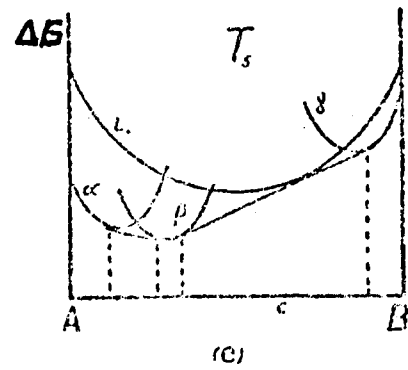
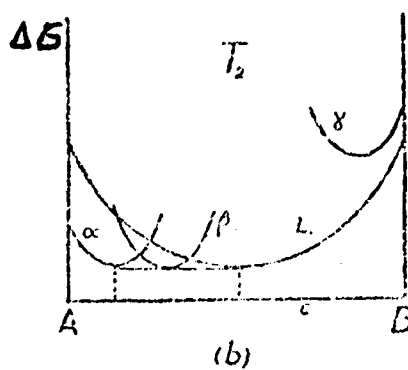
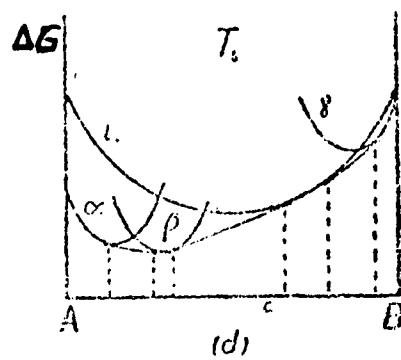
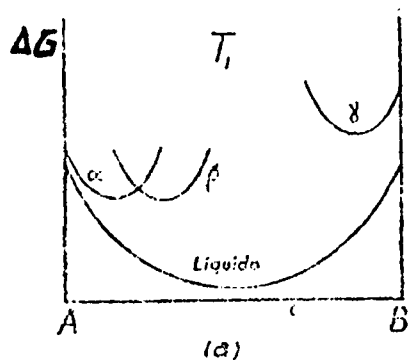
$$\log \gamma_{Zn} = \left(-\frac{1750}{T} + 0,831 \right) (x_{Zn}^{2,5} - 1,667 x_{Zn}^{1,5} + 0,667)$$

Calcule el coeficiente de actividad y la actividad del magnesio en una aleación magnesio-cinc que contiene una fracción atómica de magnesio igual a 0,32 a 727°C.

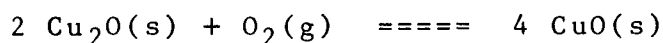
Problema 40: Dados los siguientes diagramas de energía libre versus composición, trazar el diagrama de equilibrio correspondiente.



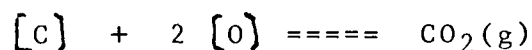
Problema 41: Dados los siguientes diagramas de energía libre versus composición, trazar el correspondiente diagrama de equilibrio.



Problema 42: La presión parcial de oxígeno en equilibrio con Cu_2O y CuO se encontró que era 0,0208 atm a 900°C y 0,1303 atm a 1000°C . Calcular ΔH° para la reacción

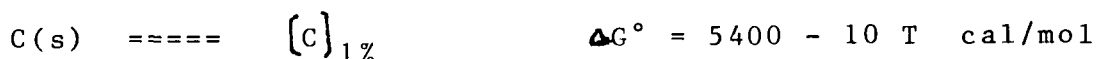
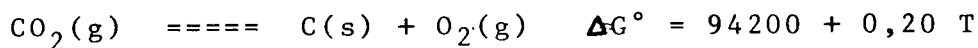


Problema 43: Durante un proceso de soldadura por arco bajo protección de CO_2 se produce la siguiente reacción



a 1600°C . Calcular el porcentaje de carbono disuelto si la presión de CO_2 es 1 atmósfera.

Datos:



El contenido de oxígeno en equilibrio está dado por

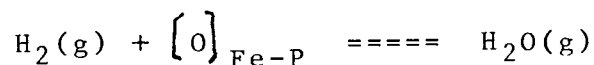
$$\log \% \text{O} = - \frac{6320}{T} + 2,7$$

Y los coeficientes de actividad vienen dados por

$$\log f_{\% \text{O}} = -0,2 (\% \text{O}) - 0,1 (\% \text{C})$$

$$\log f_{\% \text{C}} = 0,22 (\% \text{C}) - 0,13 (\% \text{O})$$

Problema 44: Una aleación hierro-fósforo líquida contiene 0,65% de fósforo en peso. La misma se equilibra con una mezcla de $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ en la cual $p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2} = 0,0494$ a 1600°C . Calcular la concentración de oxígeno en equilibrio para la reacción



Datos:

$$\log f_{\% \text{O}} = -0,2 (\% \text{O}) + 0,069 (\% \text{P})$$

$$\Delta H^\circ_{f, \text{H}_2\text{O}(\text{g})}(298) = -59,56 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{f, H_2O(g)}(298) = - 56,00 \text{ kcal/mol}$$

$$1/2 O_2(g) \text{ ===== } [0]_{1\%} \quad \Delta G^\circ = - 28000 - 0,69 T$$

$$c_{PH_2O(g)} = 8,22 + 1,5 \times 10^{-4} T$$

$$c_{PO_2(g)} = 8,27 + 2,58 \times 10^{-4} T$$

$$c_{PH_2(g)} = 6,62 + 8,1 \times 10^{-4} T \quad \text{en cal/mol}^\circ$$

Problemas recopilados y arreglados por: T.E.Pérez

R.B.Rebak