

GUÍA 3: POTENCIALES TERMODINÁMICOS, CAMBIOS DE FASE

1. Sean  $x, y, z$  cantidades que satisfacen una relación funcional  $f(x, y, z) = 0$ . Sea  $w$  una función de cualquier par de variables  $x, y, z$ . Probar:

(a)  $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z = \frac{1}{\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z}$

(b)  $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1$

(c)  $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_w \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_w = \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_w$

(d)  $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_w + \left. \frac{\partial x}{\partial w} \right|_y \left. \frac{\partial w}{\partial y} \right|_z$

1. ¿Puede existir una sustancia cuya ecuación de estado es

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$$

y cuya energía interna vale:

$$U(T, V) = U_0 + C_V T - \frac{a}{V} ?$$

2. Se dispone de los siguientes datos para el agua líquida a  $25^\circ\text{C}$  y presión atmosférica:

$$\begin{aligned} \alpha &= 256 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \\ \left( \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_p &= 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-2} \\ v &= 1.003 \text{ cm}^3/\text{g} \end{aligned}$$

donde

$$\alpha = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$$

es el coeficiente de expansión térmica y  $v$  es el volumen específico. Determinar el efecto de la presión sobre el  $C_p$  del agua en estas condiciones.

3. Si se definen  $\alpha \equiv \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$ ,  $\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_T$  y  $\kappa_S \equiv -\frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial P} \right|_S$  respectivamente como el coeficiente de expansión térmica, la compresibilidad isotérmica y la compresibilidad adiabática, mostrar

(a)  $C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$

(b)  $C_V = \frac{TV\alpha^2\kappa_S}{(\kappa_T - \kappa_S)\kappa_T}$

(c)  $C_p = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S}$

4. En un recipiente de paredes aislantes se ponen en contacto 100g de hielo a  $0^\circ\text{C}$  y 2 kg de agua a  $20^\circ\text{C}$ . La presión se mantiene constante en 1 atm. Luego de cierto tiempo, el sistema alcanza el equilibrio.

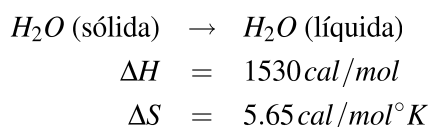
(a) ¿Cuánto habrá variado la entalpía total del sistema cuando éste haya llegado al equilibrio?

(b) Calcule la temperatura de equilibrio.

(c) Calcule la variación de entropía de los 100g de hielo y la de los 2 kg de agua, al pasar del estado inicial al final.

5. Una sustancia tiene las siguientes propiedades: i) a  $T = T_0 = cte$ , el trabajo realizado por una expansión de  $V_0$  a  $V$  es  $W = RT_0 \ln(V/V_0)$ , ii) la entropía está dada por  $S = R(V_0/V)(T/T_0)^a$ , ( $V_0$ ,  $T_0$  y  $a$  ctes.)
- Calcule la energía libre de Helmholtz.
  - Halle la ecuación de estado.
  - Calcule el trabajo que se realiza a una temperatura  $T$  arbitraria (no necesariamente  $T_0$ ).
6. El agua líquida muy pura puede sobreenfriarse a presión atmosférica hasta temperaturas muy por debajo de  $0^\circ\text{C}$ . Suponer que se ha enfriado una masa de agua como un líquido hasta  $-5^\circ\text{C}$ . Un pequeño cristal de hielo cuya masa es despreciable, es añadido como perturbación al líquido sobreenfriado. Si el cambio de estado subsiguiente sucede adiabáticamente y a presión atmosférica constante ¿qué fracción del sistema se solidifica? ¿Cuál es el cambio de entropía del sistema?
7. Probar la regla de la fase y luego decidir cuál de las siguientes situaciones de equilibrio de fases son compatibles para sistemas no reactivos.
- Equilibrio entre tres formas alotrópicas del hielo
  - Equilibrio entre vapor de agua, agua líquida y dos formas alotrópicas del hielo
  - Equilibrio entre dos fases de gas denso en un sistema con un número arbitrario de componentes
  - Equilibrio de  $(m + 3)$  fases de un sistema de  $m$  componentes.

8. A una temperatura de  $10^\circ\text{C}$  y una presión de  $1\text{atm}$  se tienen los siguientes valores para una reacción



- ¿Es espontánea esta reacción a  $10^\circ\text{C}$  ?
  - ¿Cuánto valdrán  $\Delta H(T)$  y  $\Delta S(T)$  a  $1\text{ atm}$ . y a  $T \neq 10^\circ\text{C}$  ? ( $C_p(\text{hielo}) = 0.5\text{ cal/mol}^\circ\text{C}$ ,  $C_p(\text{agua}) = 1.0\text{ cal/mol}^\circ\text{C}$ )
  - Despreciando ahora la variación de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  con la temperatura, calcular la temperatura de equilibrio hielo-agua a  $1\text{ atm}$ .
9. En un intervalo de temperaturas cercanas a  $T$ , la fuerza tensora en una varilla plástica estirada está relacionada con su longitud por la expresión:

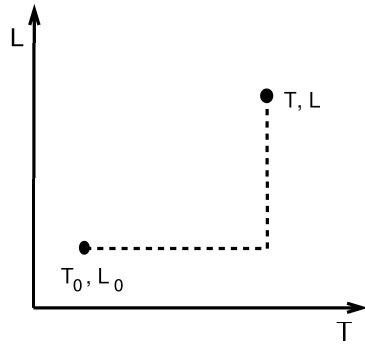
$$F(T, L) = aT^2(L - L_0)$$

con  $a$ ,  $L_0$  ctes  $> 0$ ,  $L_0 \equiv$  longitud sin estirar.

Para  $L = L_0$ , la capacidad calorífica  $c_L$  de la varilla es:

$$c_L(T, L_0) = bT \quad (L = L_0; b = cte)$$

- Escriba la expresión diferencial del primer principio y, a partir de ella, halle  $dS$  tomando como variables independientes  $E$  y  $L$ .
- Halle  $\left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_T$  (use la relación de Maxwell que se deriva de la función de Helmholtz, en función de  $T$  y  $L$ )
- Conociendo  $S(T_0, L_0)$ , determine  $S(T, L)$  a cualquier otra  $T$  y  $L$ . Para ello, tenga en cuenta el siguiente gráfico:

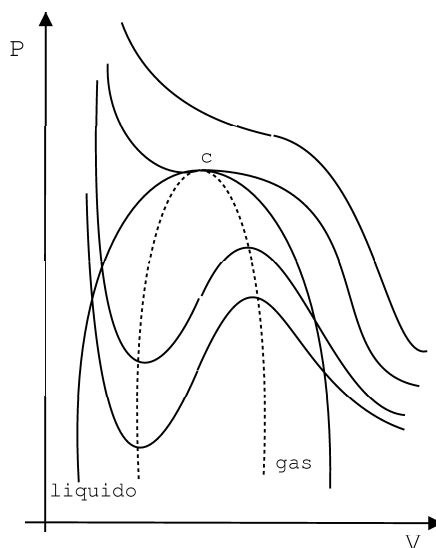


- (d) Calcule la capacidad calorífica a  $L = cte$ ,  $c_L(T, L)$ , cuando la longitud de la varilla es  $L$ , en vez de  $L_0$ .
- (e) Si se parte de  $T = T_0$  y  $L = L_0$  y se ejerce tracción sobre la varilla aislada adiabáticamente, en forma reversible, hasta que se alcanza  $L_f$ , ¿cuál será la temperatura final  $T_f$ ?
10. Considere un sistema de dos fases 1 y 2, mantenido a temperatura y presión ctes. Sean  $n_1$  y  $n_2$  los números de moles en cada fase y sea  $g_i$  la energía libre de Gibbs por mol de la  $i$ -ésima fase.
- (a) Halle la condición de equilibrio entre las dos fases.
- (b) Interprete en un gráfico  $p$  vs  $T$  qué sucede físicamente a ambos lados de la línea de equilibrio.
- (c) Deduzca la ecuación de Clausius-Clapeyron:

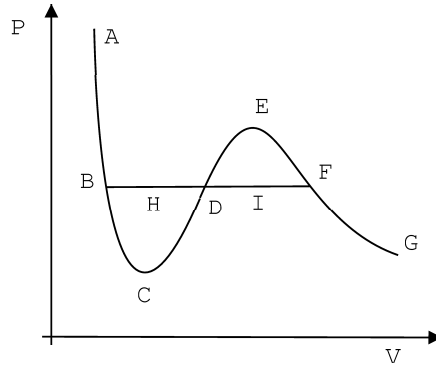
$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\Delta V}$$

donde  $l$  es el calor latente de la transformación y  $\Delta V$  es el cambio de volumen entre las dos fases.

11. Considere un sistema formado por dos fases de una sustancia que se compone de una única clase de moléculas. Determine el calor específico de un vapor con presión  $p$  y temperatura  $T$  sobre la curva de equilibrio líquido-vapor (es decir, el calor específico para un proceso en el cual el líquido siempre está en equilibrio con su vapor). Considere al vapor como un gas ideal.  
 Datos:  $c_p, c_v, q \equiv$  calor de la transición de fase líquido-vapor.
12. \* Las isothermas de un gas de Van der Waals tienen la forma indicada en la figura. La línea horizontal corresponde al equilibrio líquido-vapor. El punto  $c$  en la figura es el punto crítico del gas. Las isothermas continuas dentro de la campana con línea sólida en la figura corresponden a vapor sobresaturado o líquido sobreenfriado; la campana con línea punteada delimita la región físicamente permitida.



- (a) Hallar las coordenadas del punto  $c(T_c, V_c$  y  $P_c$ ) en la figura.  
 (b) Demostrar que las áreas definidas por los puntos  $BCDHB$  y  $DIFED$  en la figura siguiente son iguales.



- (c) Mostrar que si se define  $\bar{P} \equiv P/P_c, \bar{V} \equiv V/V_c$  y  $\bar{T} \equiv T/T_c$  entonces se puede reescribir la ecuación de estado de Van der Waals de la manera siguiente

$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - 1/3) = \frac{8\bar{T}}{3}$$

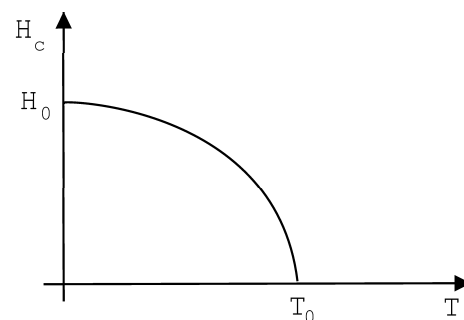
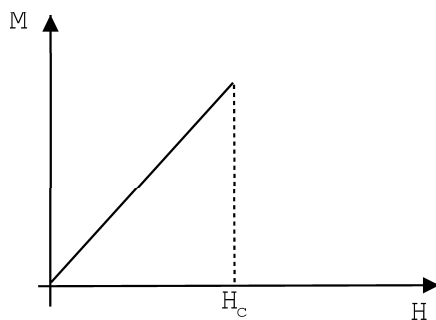
Fíjense que  $a$  y  $b$  desaparecieron de la ecuación de estado. Esta forma universal se llama la ley de los estados correspondientes.

13. \* En un sólido magnético la transición entre la fase paramagnética (alta temperatura) y la ferromagnética (baja temperatura) se puede describir con la siguiente expresión para la energía libre de Helmholtz, propuesta por Landau:

$$F(T, p, M) = F_0(T, p) + \frac{a}{2}(T - T_0)M^2 + \frac{b}{4}M^4$$

( $a$  y  $b$  constantes) donde  $M$  es la magnetización macroscópica del material.

- (a) Graficar cualitativamente  $F(T, p, M)$  en función de  $M$  para  $T \geq T_0$  y para  $T \leq T_0$ . ¿Cuál es la fase estable en cada caso?  
 (b) Demostrar que la fase estable es la paramagnética para  $T \geq T_0$  y la ferromagnética para  $T \leq T_0$ .  
 (c) Mostrar que a la temperatura de transición el calor específico presenta un salto  $\Delta c = a^2 T_0 / 2b$ .
14. \* Un superconductor es un material diamagnético perfecto que posee la siguiente curva de magnetización en función del campo magnético  $H$ : donde  $H_c$  depende de la temperatura en la forma  $H_c = H_0 (1 - T^2/T_0^2)$ .



- (a) Hallar la diferencia de energía libre entre el material normal (no superconductor) y el superconductor para  $H = 0$ .  
 (b) Hallar la diferencia de entropía  
 (c) Hallar el salto en el  $C_p$  a la temperatura de transición.

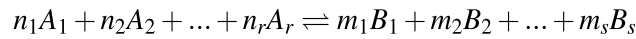
15.

(a) Mostrar que la energía libre de Helmholtz para un gas ideal se puede escribir

$$F = V [A] \{C_V T + w - T (C_V \ln T - R \ln [A] + s)\}$$

donde  $n_A$  es el número de moles,  $[A] \equiv n_A/V$  es la concentración del gas,  $w$  es el trabajo por mol hecho por el gas y  $s$  es una constante.

(b) \* Considere la reacción siguiente



donde  $n_i, m_i$  son los coeficientes estequiométricos (número de moléculas de cada tipo necesaria para que la reacción tenga lugar) y  $A_i, B_i$  representan las moléculas implicadas en la reacción. Mostrar que

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_s]^{m_s}} = K(T)$$

y encuentre  $K(T)$ .

(c) \* Mostrar que  $K(T)$  cumple la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d}{dT} \ln [K(T)] = \frac{Q}{RT^2}$$

donde  $Q$  es el calor desarrollado por la reacción a volumen y temperatura constante.