

## FÍSICA 4

### 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:

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

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

$$c) \left. \frac{\partial w}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y = \left. \frac{\partial w}{\partial z} \right|_y$$

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

2. Puede existir una sustancia cuya ecuación de estado es

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

y cuya energía interna vale:

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

3. 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.

4. 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

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

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

$$c) * C_P = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S}$$

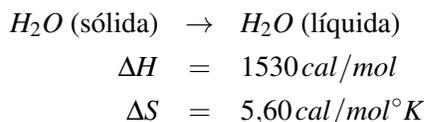
5. En un recipiente de paredes aislantes se ponen en contacto 100g de hielo a  $0^{\circ}\text{C}$  y 2 kg de agua a  $20^{\circ}\text{C}$ . La presión se mantiene constante en 1 atm. Luego de cierto tiempo, el sistema alcanza el equilibrio.
- Cuánto habrá variado la entalpía total del sistema cuando éste haya llegado al equilibrio?
  - Calcule la temperatura de equilibrio.
  - 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.

6. Una sustancia tiene las siguientes propiedades: i) a  $T = T_0 = cte$ , el trabajo realizado por una expansión reversible 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  $T_0$ ).

7. 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?

8. 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.

9. A una temperatura de  $10^{\circ}\text{C}$  y una presión de 1 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 atm. y a  $T \neq 10^{\circ}\text{C}$  ? ( $C_p(\text{hielo}) = 0,5 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C} = 9,0 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{C}$ ,  $C_p(\text{agua}) = 1,0 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C} = 18,0 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{C}$ )
- Despreciando ahora la variación de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  con la temperatura, calcular la temperatura de equilibrio hielo-agua a 1 atm.

10. En un intervalo de temperaturas cercanas a  $T$ , la fuerza tensora en una varilla plástica estirada está relacionada con su longitud por la expresión:

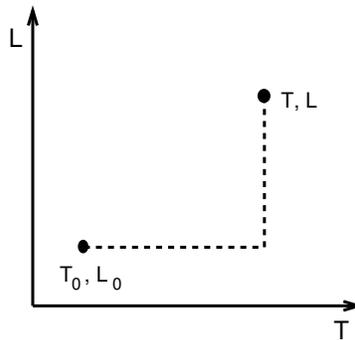
$$F(T, L) = aT^2(L - L_0)$$

con  $a$ ,  $L_0$  constantes,  $L_0 \equiv$  longitud sin estirar.

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

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

- a) Escriba la expresión diferencial del primer principio y, a partir de ella, halle  $dS$  tomando como variables independientes  $T$  y  $L$ .
- b) 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  $L$ )
- c) Conociendo  $S(T_0, L_0)$ , determine  $S(T, L)$  a cualquier otra  $T$  y  $L$ . Para ello, tenga en cuenta el siguiente gráfico:



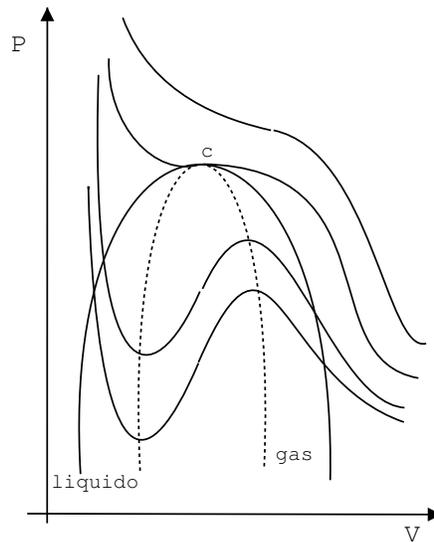
- d) Calcule la capacidad calorífica a  $L = cte$ ,  $c_L(T, L)$ , cuando la longitud de la varilla es  $L$ , en vez de  $L_0$ .
- e) Si se parte de  $T = T_0$  y  $L = L_0$  y se ejerce tracción sobre la varilla aislada adiabáticamente, en forma reversible, hasta que se alcanza  $L_f$ , cuál será la temperatura final  $T_f$ ?
11. \* 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:

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

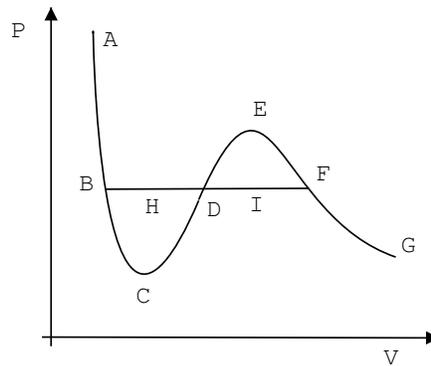
donde  $l$  es el calor latente de la transformación y  $\Delta V$  es el cambio de volumen entre las dos fases.

12. \* 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.

13. 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

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

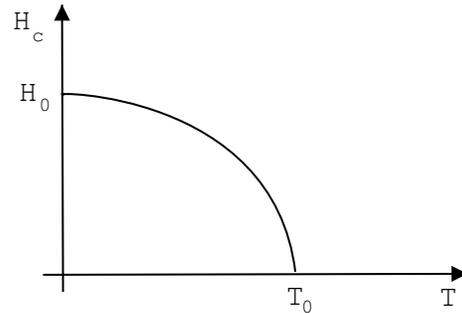
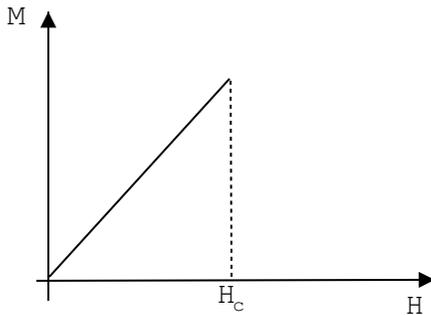
Fíjense que  $a$  y  $b$  desaparecieron de la ecuación de estado. Esta forma universal se llama la ley de los estados correspondientes.

14. \* 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 positivas) donde  $M$  es la magnetización macroscópica del material.

- 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?
  - Demostrar que la fase estable es la paramagnética para  $T \geq T_0$  y la ferromagnética para  $T \leq T_0$ .
  - Mostrar que a la temperatura de transición el calor específico presenta un salto  $\Delta c = a^2 T_0 / 2b$ .
15. \* 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  $H_c = H_0 (1 - T^2/T_0^2)$ .



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