

Física 3

(Cs. de la atmósfera y los océanos)

Primer Cuatrimestre 2018

Guía 3: Potenciales termodinámicos. Cambios de fase

- Analizar la validez de las siguientes afirmaciones:
 - ΔH de un proceso cualquiera es igual al calor neto intercambiado.
 - ΔH de un proceso cualquiera es igual al calor neto intercambiado a presión constante.
 - El calor neto intercambiado en un proceso es una función de estado.
- En un recipiente de paredes aislantes se ponen en contacto 100 g de hielo a 0 °C y 2 kg de agua a 20 °C. La presión se mantiene constante en 1 atm. Luego de cierto tiempo, el sistema alcanza el equilibrio.
 - ¿Cuánto habrá variado la entalpía del sistema cuando este haya llegado al equilibrio?
 - Calcule la temperatura de equilibrio.
 - Calcule la variación de la entropía de los 100 g de hielo al pasar del estado inicial al final, y la de los 2 kg de agua.
- Decir si son posibles los siguientes procesos realizados a T y P constantes:
 - Una sustancia pasa de la fase 1 a la fase 2 a $P_0 = 1$ atm y $T_0 = 300$ K; $\Delta H_{P_0, T_0} = 100$ cal mol⁻¹ y $\Delta S_{P_0, T_0} = 1$ cal mol⁻¹ K⁻¹.
 - Idem con $\Delta H_{P_0, T_0} = 200$ cal mol⁻¹ y $\Delta S_{P_0, T_0} = 0.5$ cal mol⁻¹ K⁻¹.
 - Idem con $\Delta H_{P_0, T_0} = 300$ cal mol⁻¹ y $\Delta S_{P_0, T_0} = 1$ cal mol⁻¹ K⁻¹.
- Un sistema termodinámico evoluciona desde un estado I hacia un estado F en forma reversible y en contacto con una fuente térmica a 300 K. Como consecuencia de la transformación, el medio ambiente recibe 250 cal en forma de trabajo, y la entropía del sistema aumenta en 0.5 cal K⁻¹.
 - ¿Cuánto vale el calor intercambiado entre el sistema y el medio?
 - ¿Cuál es la variación de su energía libre A ?
 - ¿Cuál es la variación de su energía interna?
 - ¿Cómo cambian sus respuestas a los puntos anteriores si se realiza una transformación irreversible entre los mismos estados?
- La función de Helmholtz de un sistema mantenido a T y V constantes depende de T , V , y una variable adicional X en la forma

$$A = A_0 + BTX^2 - CXV^2,$$

donde A_0 , B , y C son constantes positivas.

- ¿A qué valor de X corresponderá el equilibrio del sistema si $T = T_0$ y $V = V_0$?
 - ¿Cuál será la ecuación de estado del sistema $P = P(T, V)$ para $X = X_0$ mantenido constante?
- Una sustancia tiene las siguientes propiedades:

- (i) A $T = T_0$ constante, 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 son constantes).

Usando estas propiedades calcule:

- (a) La energía libre de Helmholtz.
(b) La ecuación de estado
(c) El trabajo que se realiza a una temperatura T arbitraria (no necesariamente T_0).

7. La función de Gibbs para un mol de cierto gas está dada por

$$G = RT \ln P + A + BP + \frac{CP^2}{2} + \frac{DP^3}{3},$$

donde A, B, C , y D son funciones solo de la temperatura.

- (a) Encontrar la función de estado del gas.
(b) Expresar las demás funciones termodinámicas en función de p, A, B, C, D , y sus derivadas.

8. La función de Gibbs para un sistema formado por vapor de agua y una gota condensada de radio r es

$$G = G_0 - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho R^* T \ln\left(\frac{p}{p_S(T)}\right) + 4\pi r^2 \gamma,$$

donde γ es la tensión superficial, ρ es la densidad del líquido, R^* es la constante de los gases por unidad de masa para el vapor, p es la presión parcial del vapor de agua, y $p_S(T)$ es la presión de vapor de saturación (en la transición de fase).

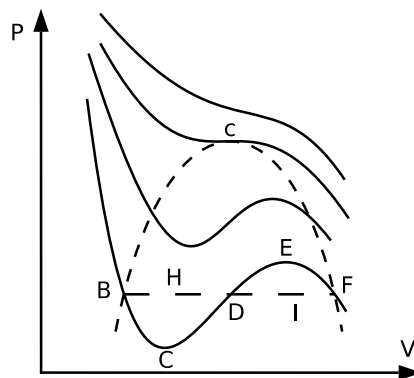
- (a) Grafique cualitativamente la función de Gibbs en función del radio r para $p/p_S(T) \leq 1$ (condiciones subsaturadas o exactamente saturadas), y para $p/p_S(T) > 1$ (condición sobresaturada).
(b) Para el caso $p/p_S(T) > 1$, muestre que el radio

$$r_c = \frac{2\gamma}{\rho R^* T \ln(p/p_S)}$$

es un equilibrio inestable.

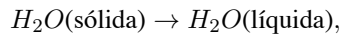
- (c) ¿Cómo evoluciona la gota si $r > r_c$? ¿Y si $r < r_c$?

9. Las isothermas de un gas de van der Waals tienen la forma indicada en la figura.



El punto c es el punto crítico del gas. Las isothermas continuas dentro de la campana corresponden a vapor sobresaturado, las punteadas corresponden a la línea de equilibrio líquido-vapor.

- (a) Hallar las coordenadas del punto c (T_c , V_c , y P_c).
- (b) Demostrar que las áreas definidas por los puntos $BCDH$ y $DIFE$ son iguales.
10. Cuando 1 g de agua se transforma en vapor a la presión atmosférica, el volumen que ocupa es de 1671 cm^3 . Si el calor latente de vaporización del agua es de 540 cal g^{-1} , calcule ΔV , ΔS , ΔH , ΔA , y ΔG .
11. A una temperatura de 10°C , se tiene $\Delta H = 1530 \text{ Kcal mol}^{-1}$ y $\Delta S = 5.65 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. para una reacción



- (a) ¿Es espontánea esta reacción a 10°C ?
- (b) ¿Cuánto valdrán $\Delta H(T)$ y $\Delta S(T)$ a 1 atm y $T \neq 10^\circ\text{C}$ (datos: $C_{P,\text{hielo}} = 0.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $C_{P,\text{agua}} = 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$).
- (c) Despreciando ahora la variación de ΔH y ΔS con la temperatura, calcular la temperatura de equilibrio hielo-agua a 1 atm.
12. A 25°C y 1 atm, las entropías molares de la calcita y de la aragonita (dos fases del CO_3) son de 22.20 cal K^{-1} y de 21.20 cal K^{-1} respectivamente. Sus entalpías de formación, en iguales condiciones, son de $-288.45 \text{ Kcal mol}^{-1}$ y $-288.49 \text{ Kcal mol}^{-1}$. Determine la variación de G para la transformación calcita-aragonita a 25°C y 1 atm de presión. ¿Cuál de las dos fases es estable en estas condiciones?
13. Encontrar ΔS para pasar 1 mol de agua líquida a $T_1 = 25^\circ\text{C}$ al estado gaseoso a la misma temperatura. (Datos: presión del vapor saturado del agua a $T_1 = 25^\circ\text{C}$: $P_1 = 23,76 \text{ mm Hg}$; presión del vapor saturado del agua a $T_2 = 100^\circ\text{C}$: $P_2 = 760 \text{ mm Hg}$; calor de evaporación a la temperatura T_2 : $C_2 = 9720 \text{ cal mol}^{-1}$; en todo el rango de temperaturas precedente $C_P = 9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ para el vapor, mientras que la capacidad calorífica del líquido es $18.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.)
14. Un mol de gas ideal experimenta una expansión isotérmica reversible desde un volumen inicial de 0.5 litros hasta un volumen final de 2.5 litros. Sabiendo que la energía libre A disminuye 1050 cal en el proceso:
- (a) ¿Cuál es la temperatura del sistema?
- (b) ¿Cuál es la variación de G ?
15. Se tiene un mol de gas ideal confinado en un recipiente a presión P_0 . Se lo comprime hasta un volumen V_f en forma reversible e isotérmica. La variación de energía libre es ΔA .

- (a) Demuestre que la temperatura está dada por la siguiente expresión:

$$T = -\frac{\Delta A}{R \ln(V_f/V_i)},$$

siendo V_i el volumen inicial.

- (b) Encuentre ΔG en función de ΔA .
16. En un cilindro de 1 litro de volumen se encuentra un pistón trabado en la parte media. De un lado hay 10 moles y del otro 12 moles de un gas ideal monoatómico. Todo el sistema está dentro de un baño térmico a $T = 300 \text{ K}$. Se destraba el pistón y el sistema llega al equilibrio. Calcular para ambos lados:
- (a) ΔU

(b) ΔH

(c) ΔG

(d) ΔA

17. El agua líquida muy pura puede sobre-enfriarse a presión atmosférica hasta temperaturas muy por debajo de $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Suponer que se ha enfriado una masa de agua en estado líquido hasta $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Un pequeño cristal de hielo cuya masa es despreciable es añadido como perturbación al líquido sobrenfriado. 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?