

Serie 7

Potenciales termodiámicos - Ecuaciones de estado - Ecuaciones de Maxwell

1. Demostrar que para el gas que cumple

$$p = \frac{RT}{V} \left(1 + \frac{aT}{V} \right)$$

$$U(T, V) = U_o(T) - \frac{aRT^2}{V}$$

dU y dS son diferenciales exactos.

2. ¿ Puede existir una sustancia cuya ecuación de estado es:

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

y cuya energía interna vale

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

3. Sea un gas de van der Waals: $\left(p + \frac{n^2 a}{v^2} \right) (v - nb) = n R T$

a) mostrar que $\frac{\partial C_V}{\partial V} \Big|_T = 0$

b) hallar $S(T, V)$ suponiendo $\frac{\partial C_V}{\partial T} \Big|_V = 0$ salvo constante aditiva

c) hallar $U(T, V)$

4. Demostrar que $\frac{\partial U}{\partial V} \Big|_T = 0$ en un sistema cuya ecuación de estado es $pV = nRT$

5. Decir si son posibles los siguientes procesos realizados a T y p constantes:

a) una sustancia pura pasa de la fase 1 a la 2 a $p_o = 1 \text{ atm.}$ y $T_o = 300^\circ K.$

El $\Delta H_{p_o, T_o}(1-2) = 100 \text{ cal/mol}, \Delta S_{p_o, T_o}(1-2) = 1 \text{ cal/mol}^\circ K$

b) Idem con $\Delta H_{p_o, T_o}(1-2) = 200 \text{ cal/mol}, \Delta S_{p_o, T_o}(1-2) = 0,5 \text{ cal/mol}^\circ K$

c) Idem con $\Delta H_{p_o, T_o}(1-2) = 300 \text{ cal/mol}, \Delta S_{p_o, T_o}(1-2) = 1 \text{ cal/mol}^\circ K$

6. En un sistema mantenido, a T y V constantes, cuya función de Helmholtz depende de T y V y de otra variable adicional x , de la forma

$$A = A_o + B T x^2 - C x V^2 \quad A_o, B, C \text{ ctes. positivas}$$

- a) ¿A qué valor de x corresponderá el equilibrio del sistema si $T = T_o$ y $V = V_o$?
- b) Cul ser la ecuacin de estado del sistema $p = p(V, T)$ para x_0 mantenido constante?
7. Un mol de una sustancia se halla en la fase 1 a la temperatura T_o mayor que T_t , donde T_t es la temperatura de transición de la fase 1 a la 2, a la presión de 1 atm. Se la pone en contacto con una fuente de calor a la temperatura T_1 menor que T_t , manteniendo la sustancia a la presión de 1 atm.

Datos: $T_o, T_t, T_1, \Delta H_{T_t, 1 \text{ atm}}$ y los calores específicos que se necesiten.

Cuando el sistema, siempre en contacto con la fuente de calor a T_1 haya llegado al equilibrio, evaluar:

- a) ΔH_{sust}
- b) ΔS_{sust}
- c) $\Delta S_{fuente \text{ a } T_1}$
- d) en las condiciones en que se realiza el proceso, y sin conocer los calores específicos ni el $\Delta H_{T_t, 1 \text{ atm.}}$, indicar cual de la siguientes afirmaciones son ciertas

$$\Delta E_{sust} \leq 0 \quad \Delta S_{sust} \geq 0$$

$$\Delta G_{sust} \leq 0 \quad \Delta A_{sust} \leq 0$$

$$\Delta H_{sust} = Q_{abs}$$

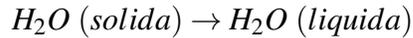
8. La función de Gibbs para un mol de cierto gas está dada por:

$$G = RT \ln p + A + B p + \frac{1}{2} C p^2 + \frac{1}{3} D p^3$$

donde A, B, C, 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, T, A, B, C, D y sus derivadas.

9. A una temperatura de 10°C y una presión de 1 atm. se tienen los siguientes valores para una reacción



$$\Delta H = 1,530 \text{ kcal/mol} \quad \Delta S = 5,65 \text{ cal/mol } ^{\circ}\text{K}$$

- a) ¿ Es espontánea esta reacción a 10°C ?
 - b) ¿ Cuánto valdrán $\Delta H(T)$ y $\Delta S(T)$ a 1 atm. y a $T \neq 10^{\circ}\text{C}$? ($C_p(\text{hielo}) = 0,5 \text{ cal/mol } ^{\circ}\text{C}$, $C_p(\text{agua}) = 1,0 \text{ cal/mol } ^{\circ}\text{C}$)
 - c) despreciando ahora la variación de ΔH y ΔS con la temperatura, calcular la temperatura de equilibrio hielo-agua a 1 atm.
10. Se tiene un mol de líquido que se transforma en vapor a la temperatura $T_{\text{vap}} = 300^{\circ}\text{K}$ si la presión es de 1 atm.

$$\Delta H_{l,v}(300^{\circ}\text{K}, 1 \text{ atm.}) = 2500 \text{ cal/mol}$$

$$C_p(\text{liq}) = 15 \text{ cal/mol } ^{\circ}\text{C} \quad C_p(\text{vap}) = 7/2 R$$

$$V_{\text{liq}} = 20 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

El líquido se halla inicialmente a 250°K y se lo pone en contacto con una fuente de calor a 400°K , en un recipiente mantenido a la presión de 1 atm.

- a) Hallar la temperatura y el volumen del vapor en el estado final, suponiendo que el vapor se comporta como un gas ideal.
- b) Calcular la variación de entalpía del sistema entre el estado inicial y final.
- c) ¿Cuánto es el calor intercambiado por el sistema con la fuente?
- d) ¿Cuánto varía la energía interna del sistema?
- e) ¿Cuánto varía la entropía de la fuente a 400°K ?
- f) ¿Cuánto varía la entropía del sistema? Explicitar el camino utilizado para el cálculo.
- g) ¿Cuánto varía la entropía del universo?