

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°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

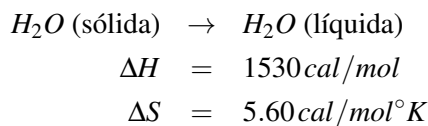
$$(a) C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

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

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

5. En un recipiente de paredes aislantes se ponen en contacto 100g de hielo a 0°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.

- (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.
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.)
- (a) Calcule la energía libre de Helmholtz.
- (b) Halle la ecuación de estado.
- (c) 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 $0^\circ C$. Suponer que se ha enfriado una masa de agua como un líquido hasta $-5^\circ C$. 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.
- (a) Equilibrio entre tres formas alotrópicas del hielo
- (b) Equilibrio entre vapor de agua, agua líquida y dos formas alotrópicas del hielo
- (c) Equilibrio entre dos fases de gas denso en un sistema con un número arbitrario de componentes
- (d) Equilibrio de $(m + 3)$ fases de un sistema de m componentes.
9. A una temperatura de $10^\circ C$ y una presión de $1 atm$ se tienen los siguientes valores para una reacción



- (a) Es espontánea esta reacción a $10^\circ C$?
- (b) Cuánto valdrán $\Delta H(T)$ y $\Delta S(T)$ a $1 atm$. y a $T \neq 10^\circ C$? ($C_p(\text{hielo}) = 0.5 \text{ cal/g}^\circ C = 9.0 \text{ cal/mol}^\circ C$, $C_p(\text{agua}) = 1.0 \text{ cal/g}^\circ C = 18.0 \text{ cal/mol}^\circ C$)
- (c) Despreciando ahora la variación de ΔH y ΔS 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:

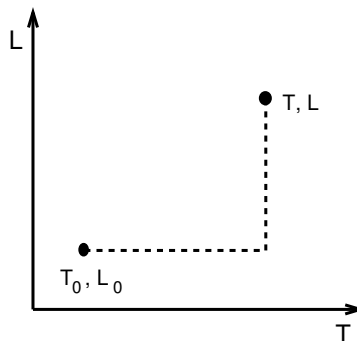
$$F(T, L) = aT^2(L - L_0)$$

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:

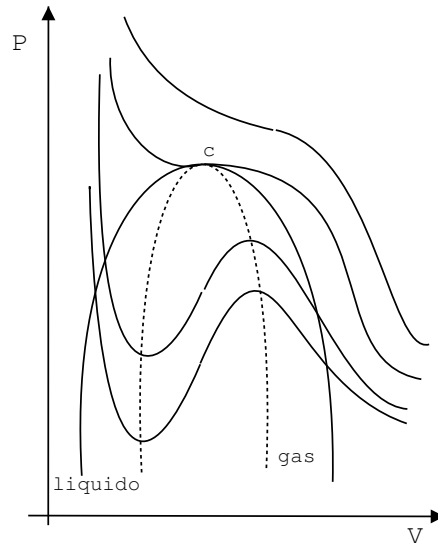


- (d) Calcule la capacidad calorífica a $L = cte$, $c_L(T, L)$, cuando la longitud de la varilla es L , en vez de L_0 .
- (e) Si se parte de $T = T_0$ y $L = L_0$ y se ejerce tracción sobre la varilla aislada adiabáticamente, en forma reversible, hasta que se alcanza L_f , cuál será la temperatura final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

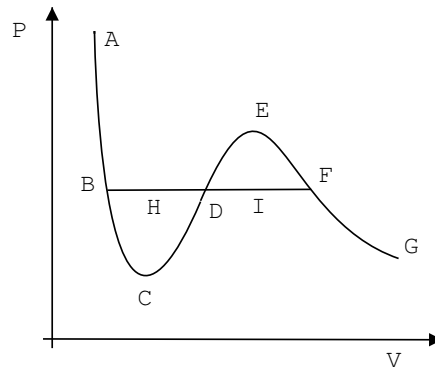
$$\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T\Delta V}$$

donde l es el calor latente de la transformación y ΔV 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 $c(T_c, V_c \text{ y } P_c)$ 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:

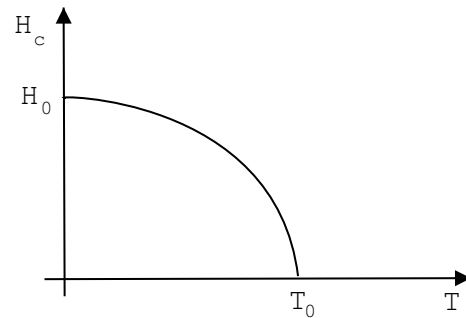
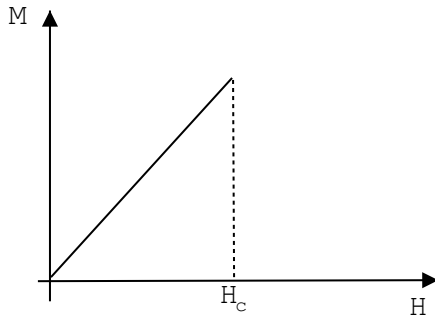
$$F(T, p, M) = F_0(T, p) + \frac{a}{2}(T - T_0)M^2 + \frac{b}{4}M^4$$

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

- (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 $\Delta c = a^2 T_0 / 2b$.

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 $H_c = H_0 (1 - T^2/T_0^2)$.



- (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.