FÍSICA 4

CURSO DE VERANO 2022 — CÁTEDRA BOCHICCHIO

SERIE 7: POTENCIALES TERMODINÁMICOS - ECUACIONES DE ESTADO - ECUACIONES DE MAXWELL

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. Demostrar que para el gas que cumple

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

$$U(T,V) = U_0(T) - \frac{arT^2}{V}$$

   dU y dS son diferenciales exactos.

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

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

   y cuya energía interna vale:

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

4. Demostrar que $\frac{\partial U}{\partial V}|_T = 0$ 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 $p_0 = 1atm$ y $T_0 = 300K$

   (b) Lo mismo pero con $\Delta H_{p_o,T_o}(1 \to 2) = 200cal/mol, \Delta S_{p_0,T_0}(1 \to 2) = 0.5cal/(mol\ K)$

   (c) Lo mismo pero con $\Delta H_{p_o,T_o}(1 \to 2) = 300cal/mol, \Delta S_{p_0,T_0}(1 \to 2) = 1cal/(mol\ K)$

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

$$A = A_0 + BTx^2 - CxV^2$$

   donde A_0, B y C constantes positivas.

   (a) ¿A qué valor de x corresponderá el equilibrio del sistema si $T = T_0$ y $V = V_0$?

   (b) ¿Cuál será la ecuación de estado del sistema $p = p(V,T)$ para x_0 mantenido constante?

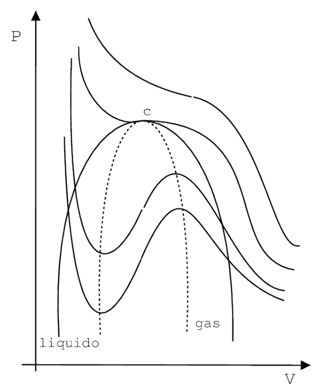
7. Un mol de una sustancia se halla en la fase 1 a la temperatura T_0 mayor que T_t, donde T_t es la temperatura de transición de la fase 1 a la 2, a una presión de 1 atm. Se la pone en contacto con una fuente de calor a la temperatura T_1 menor que T_t, manteniendo la sustancia a la presión de 1 atm. **Datos:** T_0,T_1,T_t,$\Delta H_{T_t,1\ atm}$ y los calores específicos que necesiten.
   Cuando el sistema, siempre en contacto con la fuente de calor a T_1 haya llegado al equilibrio, evaluar:
   (a) $\Delta H_{sustancia}$
   (b) $\Delta S_{sustancia}$
   (c) $\Delta S_{fuente\ a\ T_1}$
   (d) En las condiciones que se realiza el proceso, y sin conocer los calores específicos ni el $\Delta H_{T_t,\ 1\ atm}$, indicar cual de las siguientes afirmaciones son ciertas:
      i. $\Delta E_{sustancia} \leq 0$
      ii. $\Delta S_{sustancia} \geq 0$
      iii. $\Delta G_{sustancia} \leq 0$
      iv. $\Delta A_{sustancia} \leq 0$
      v. $\Delta H_{sustancia} = Q_{absorbido}$

8. La función de Gibbs para un mol de cierto gas está dada por:
   $$G = RT\ln p + A + Bp + \frac{1}{2}Cp^2 + \frac{1}{3}Dp^3$$
   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. 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.)
   (a) Calcule la energía libre de Helmoltz.
   (b) Halle la ecuación de estado.
   (c) Calcule el trabajo que se realiza a una temperatura T arbitraria (no necesariamente T_0).

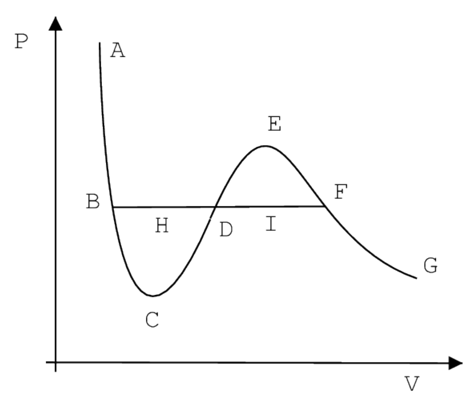
10. A una temperatura de $10°C$ y una presión de $1atm$ se tienen los siguientes valores para una reacción
   $$\begin{aligned} H_2O\ \text{(sólida)} &\rightarrow H_2O\ \text{(líquida)} \\ \Delta H &= 1530\,cal/mol \\ \Delta S &= 5.65\,cal/mol°K \end{aligned}$$
   (a) ¿Es espontánea esta reacción a $10°C$?
   (b) ¿Cuánto valdrán $\Delta H(T)$ y $\Delta S(T)$ a 1 atm. y a $T \neq 10°C$? ($C_p(hielo) = 0.5\,cal/mol°C$, $C_p(agua) = 1.0\,cal/mol°C$)
   (c) Despreciando ahora la variación de ΔH y ΔS con la temperatura, calcular la temperatura de equilibrio hielo-agua a $1\,atm$.

11. * Las isotermas 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 isotermas 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 fisicamente 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.