

### 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) ¿Cuál será la ecuación de estado del sistema  $p = p(V, T)$  para  $x_o$  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)  $\Delta H_{sust}$
- (b)  $\Delta S_{sust}$
- (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 las siguientes afirmaciones son ciertas

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

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

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

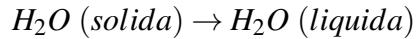
8. La función de Gibbs para un mol de cierto gas está dada por:

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

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  $10^{\circ}\text{C}$  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  $10^{\circ}\text{C}$  ?
  - (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  $\Delta H$  y  $\Delta S$  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  $250^{\circ}\text{K}$  y se lo pone en contacto con una fuente de calor a  $400^{\circ}\text{K}$ , 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  $400^{\circ}\text{K}$ ?
- (f) ¿Cuánto varía la entropía del sistema? Explicitar el camino utilizado para el cálculo.
- (g) ¿Cuánto varía la entropía del universo?