

FÍSICA 4 B

Segundo Cuatrimestre de 2022

GUÍA 3: POTENCIALES TERMODINÁMICOS, CAMBIOS DE FASE

A lo largo de la guía es útil tener presente las siguientes propiedades:

$$a) \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z = \frac{1}{\left. \frac{\partial y}{\partial x} \right|_z}$$

$$b) \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right|_x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_y = -1$$

$$c) \left. \frac{\partial \omega}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial z} \right|_y = \left. \frac{\partial \omega}{\partial z} \right|_y$$

$$d) \left. \frac{\partial \omega}{\partial y} \right|_z = \left. \frac{\partial \omega}{\partial y} \right|_x + \left. \frac{\partial \omega}{\partial x} \right|_y \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right|_z$$

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

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

y cuya energía interna vale:

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

2. Se dispone de los siguientes datos para el agua líquida a 25 °C y presión atmosférica:

$$\alpha = \left. \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p = 256 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

$$\left. \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|_p = 9.6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-2}$$

$$v = 1.003 \text{ cm}^3/\text{g}$$

donde α 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.

3. Si se definen $\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$, $\kappa_T = -\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$, $\kappa_S = -\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right|_S$ respectivamente como el coeficiente de expansión térmica, la compresibilidad isotérmica y la compresibilidad adiabática, mostrar

$$a) C_p - C_V = \frac{T V \alpha^2}{\kappa_T}$$

$$b) C_V = \frac{T V \alpha^2 \kappa_S}{\kappa_T (\kappa_T - \kappa_S)} \text{ (Ayuda: encontrar una relación entre } C_p \text{ y } C_V \text{ y luego utilizar a)}$$

$$c) C_P = \frac{T V \alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S}$$

4. 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.

- ¿Cuánto habrá variado la entalpía total del sistema cuando éste haya llegado al equilibrio?
- Calcule la temperatura de equilibrio.
- 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.

5. 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 $W = R \cdot T \cdot \ln(V/V_0)$,

ii) la entropía está dada por $S = R \cdot V_0/V \cdot (T/T_0)^a$, (V_0 , T_0 y a ctes.)

- Calcule la energía libre de Helmholtz.
 - Halle la ecuación de estado.
 - Calcule el trabajo que se realiza a una temperatura T arbitraria (no necesariamente T_0).
6. El agua líquida muy pura puede sobre enfriarse a presión atmosférica hasta temperaturas muy por debajo de 0 °C. Suponer que se ha enfriado una masa de agua como un líquido hasta -5 °C. Un pequeño cristal de hielo cuya masa es despreciable, es añadido como perturbación al líquido sobre enfriado. 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?
7. En un intervalo de temperaturas cercanas a T , la fuerza tensora en una varilla plástica estirada está relacionada con su longitud por la expresión:

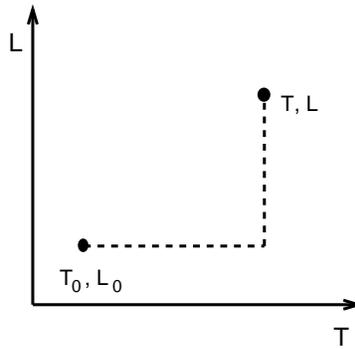
$$F(T,L) = aT^2(L-L_0)$$

con a , L_0 constantes, $L_0 \equiv$ longitud sin estirar.

Para $L = L_0$, la capacidad calorífica c_L de la varilla es:

$$c_L(T,L_0) = bT \quad (L = L_0; b = cte)$$

- Escriba la expresión diferencial del primer principio y, a partir de ella, halle dS tomando como variables independientes T y L .
- Halle $\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_L$, use la relación de Maxwell que se deriva de la función de Helmholtz, en función de T y L .
- 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 ?
8. La ecuación fundamental de cierto sistema hidrostático viene dada por: $S = \sqrt[3]{anVU}$ donde a es una constante conocida. Halle la ecuación de estado así como C_p , C_v , $\alpha = \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p$, $\kappa_T = -\left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$
9. La energía libre de Gibbs por mol de cierto sistema termodinámico cerrado está dado por $g(T, P) = g_0 + aT - bT \ln(T) - cT \ln\left(\frac{cT}{P}\right)$ con a , b , c y g_0 constantes. Hallar:
- La ecuación de estado
 - La expresión de la entropía en función de T y v
 - El calor específico a presión constante
10. La ecuación de estado de un hilo metálico cumple que $F=T \cdot f(L)$ donde F es la fuerza aplicada y $f(L)$ una función que solo depende de la longitud. Por otra parte, se sabe que $U=U(T)$
- Demuestre que $C_p - C_L = \frac{F^2}{T} \left. \frac{\partial L}{\partial F} \right|_T$
 - Encuentre la curva de las adiabáticas en función de una integral de $f(L)$.
11. Un cilindro contiene 100g de agua a 15°C . Mediante un pistón se aumenta la presión sobre el agua isotérmica y reversiblemente desde 10^6 Pa hasta 10^8 Pa. Sabiendo que $\beta=1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ y $\kappa_T=0.47 \cdot 10^{-9} \text{ Pa}^{-1}$
- Encuentre la ecuación de estado suponiendo que el agua en condiciones normales de presión y temperatura ocupa un volumen de 1l
 - Calcule ΔU , ΔH , ΔG y ΔF durante el proceso descrito
12. Sabiendo que el calor latente de vaporización del agua es $L_f=536 \text{ cal/g}$, calcule la variación de entalpía, de energía libre de Helmholtz y de energía libre de Gibbs. Durante el cambio de fase de Agua líquida a vapor a presión constante. Considere que $V_{liq} \ll V_{gas}$ y que el vapor se comporta como un gas ideal.
13. Una película delgada de área A_0 se encuentra a temperatura T_0 . La película se estira de forma isoterma hasta duplicar su área inicial. Durante el proceso el cambio de tensión superficial viene dado por:

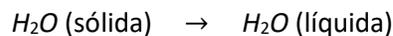
$$\frac{d\sigma}{dA} = \frac{-aT^2}{A^2}$$

Donde a es una constante. Sabiendo que el coeficiente de dilatación superficial de la lamina $\beta = \left. \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial T} \right|_{\sigma} = 2T$, determinar la variación de entropía y la variación de la energía libre de Gibbs durante el proceso

14. *Probar la regla de las fases y luego decidir cuál de las siguientes situaciones de equilibrio de fases son compatibles para sistemas no reactivos.

- Equilibrio entre tres formas alotrópicas del hielo
- Equilibrio entre vapor de agua, agua líquida y dos formas alotrópicas del hielo
- Equilibrio entre dos fases de gas denso en un sistema con un número arbitrario de componentes
- Equilibrio de $(m+3)$ fases de un sistema de m componentes.

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



$$\Delta H = 1530\text{cal/mol}$$

$$\Delta S = 5,60\text{cal/mol}^\circ\text{K}$$

- ¿Es espontánea esta reacción a 10°C ?
 - ¿Cuánto valdrán $\Delta H(T)$ y $\Delta S(T)$ a 1atm y a $T \neq 10^\circ\text{C}$? ($C_p(\text{hielo}) = 0.5\text{ cal/g}^\circ\text{C} = 9.0\text{ cal/mol}^\circ\text{C}$,
 $C_p(\text{agua}) = 1.0\text{ cal/g}^\circ\text{C} = 18.0\text{ cal/mol}^\circ\text{C}$)
 - Despreciando ahora la variación de ΔH y ΔS con la temperatura, calcular la temperatura de equilibrio hielo-agua a 1atm .
16. * Considere un sistema de dos fases 1 y 2, mantenido a temperatura y presión constantes. 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.
- Halle la condición de equilibrio entre las dos fases.
 - Interprete en un gráfico p vs T qué sucede físicamente a ambos lados de la línea de equilibrio.
 - Deduzca la ecuación de Clausius-Clapeyron:

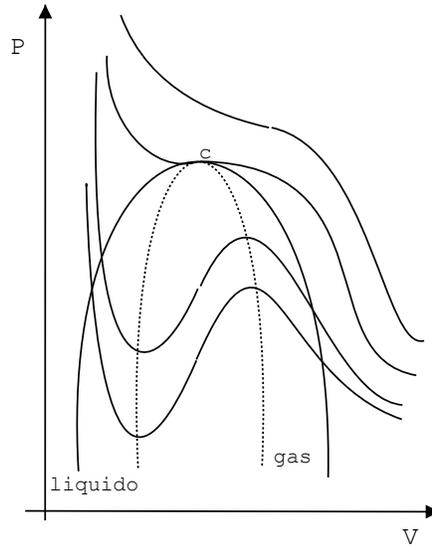
$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T\Delta V}$$

donde l es el calor latente de la transformación y ΔV es el cambio de volumen específico (volumen por mol) entre las dos fases.

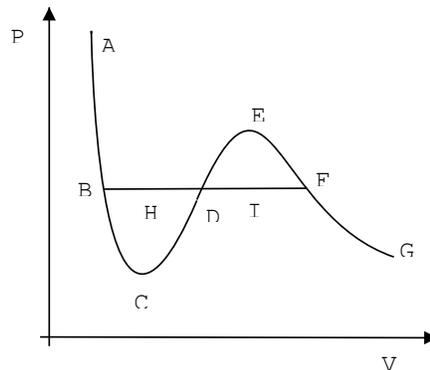
17. * Considere un sistema formado por dos fases de una sustancia que se compone de una única clase de moléculas. Determine el calor específico de un vapor con presión p y temperatura T sobre la curva de equilibrio líquido-vapor (es decir, el calor específico para un proceso en el cual el líquido siempre 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.

18. *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 sobre enfriado; la campana con línea punteada delimita la región físicamente permitida.



- a) Hallar las coordenadas del punto $c(T_c, V_c$ y $P_c)$ en la figura.
- b) Demostrar qué en un ciclo isotérmico reversible, el trabajo que realiza cualquier sistema es nulo.
- c) Suponga que puede realizar el ciclo BCDEFIDHB en forma reversible. La línea BHDIF representa la coexistencia del gas y el líquido, por lo tanto es una curva isotérmica. Demostrar que las áreas definidas por los puntos $BCDHB$ y $DIFED$ en la figura siguiente son iguales. ¿Por qué el trabajo del ciclo $BCDHB$ o $DIFED$ no se anula? ¿Cómo se relaciona esto con la regla de Maxwell?



- d) 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

$$\left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - 1/3) = \frac{8\bar{T}}{3}$$

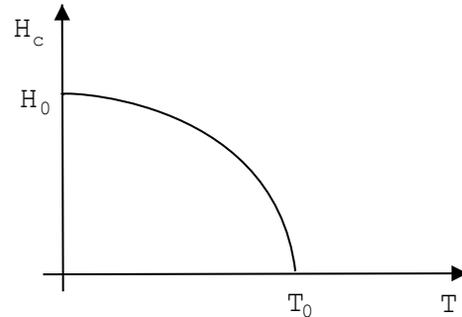
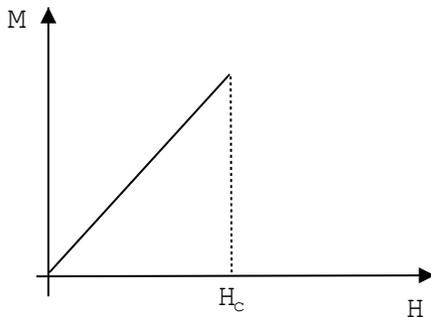
Fíjese que a y b desaparecieron de la ecuación de estado. Esta forma universal se llama la ley de los estados correspondientes.

19. * 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, en ausencia de un campo magnético externo, 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 $T \leq T_0$.
- 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 $\Delta c = a^2 T_0 / 2b$.
20. * 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 $H_c = H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_0^2}\right)$



- 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.