## Física 3

(Cs. de la atmósfera y los océanos)

## Primer cuatrimestre de 2015 **Guía 3**: Potenciales termodinámicos. Cambios de fase

- 1. Analizar la validez de las siguientes afirmaciones:
  - (a)  $\Delta H$  de un proceso cualquiera es igual al calor neto intercambiado.
  - (b)  $\Delta H$  de un proceso cualquiera es igual al calor neto intercambiado a presión constante.
  - (c) El calor neto intercambiado en un proceso es una función de estado.
- 2. En un recipiente de paredes aislantes se ponen en contacto 100 g 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 del sistema cuando este haya llegado al equilibrio?
  - (b) Calcule la temperatura de equilibrio.
  - (c) Calcule la variación de la entropía de los 100 g de hielo al pasar del estado inicial al final, y la de los 2 kg de agua.
- 3. Decir si son posibles los siguientes procesos realizados a T y P constantes:
  - (a) Una sustancia pasa de la fase 1 a la fase 2 a  $P_0 = 1$  atm y  $T_0 = 300$  K;  $\Delta H_{P_0,T_0} = 100$  cal  $\mathrm{mol}^{-1}$  y  $\Delta S_{P_0,T_0} = 1$  cal  $\mathrm{mol}^{-1}$  K<sup>-1</sup>.
  - (b) Idem con  $\Delta H_{P_0,T_0}=200~{\rm cal~mol^{-1}}~{\rm y}~\Delta S_{P_0,T_0}=0.5~{\rm cal~mol^{-1}}~{\rm K^{-1}}.$
  - (c) Idem con  $\Delta H_{P_0,T_0}=300~{\rm cal~mol^{-1}}~{\rm y}~\Delta S_{P_0,T_0}=1~{\rm cal~mol^{-1}}~{\rm K^{-1}}.$
- 4. Un sistema termodinámico evoluciona desde un estado I hacia un estado F en forma reversible y en contacto con una fuente térmica a 300 K. Como consecuencia de la transformación, el medio ambiente recibe 250 cal en forma de trabajo, y la entropía del sistema aumenta en 0.5 cal  $K^{-1}$ .
  - (a) ¿Cuánto vale el calor intercambiado entre el sistema y el medio?
  - (b) ¿Cuál es la variación de su energía libre A?
  - (c) ¿Cuál es la variación de su energía interna?
  - (d) ¿Cómo cambian sus respuestas a los puntos anteriores si se realiza una transformación irreversible entre los mismos estados?
- 5. La función de Helmholtz de un sistema mantenido a T y V constantes depende de T, V, y una variable adicional X en la forma

$$A = A_0 + BTX^2 - CXV^2,$$

donde  $A_0$ , B, y C son 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(T,V) para  $X=X_0$  mantenido constante?

1

6. Una sustancia tiene las siguientes propiedades:

- (i) A  $T=T_0$  constante, 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 son constantes).

Usando estas propiedades calcule:

- (a) La energía libre de Helmholtz.
- (b) La ecuación de estado
- (c) El trabajo que se realiza a una temperatura T arbitraria (no necesariamente  $T_0$ ).
- 7. La función de Gibbs para un mol de cierto gas está dada por

$$G = RT \ln P + A + BP + \frac{CP^2}{2} + \frac{DP^3}{3},$$

donde A, B, C, y 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, A, B, C, D, y sus derivadas.
- 8. La función de Gibbs para un sistema formado por vapor de agua y una gota condensada de radio *r* es

$$G = G_0 - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho R^* T \ln\left(\frac{p}{p_S(T)}\right) + 4\pi r^2 \gamma,$$

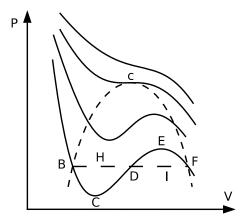
donde  $\gamma$  es la tensión superficial,  $\rho$  es la densidad del líquido,  $R^*$  es la constante de los gases por unidad de masa para el vapor, p es la presión parcial del vapor de agua, y  $p_S(T)$  es la presión de vapor de saturación (en la transición de fase).

- (a) Grafique cualitativamente la función de Gibbs en función del radio r para  $p/p_S(T) \leq 1$  (condiciones subsaturadas o exactamente saturadas), y para  $p/p_S(T) > 1$  (condición sobresaturada).
- (b) Para el caso  $p/p_S(T) > 1$ , muestre que el radio

$$r_c = \frac{2\gamma}{\rho R^* T \ln(p/p_S)}$$

es un equilibrio inestable.

- (c) ¿Cómo evoluciona la gota si  $r > r_c$ ? ¿Y si  $r < r_c$ ?
- 9. Las isotermas de un gas de van der Waals tienen la forma indicada en la figura.



El punto c es el punto crítico del gas. Las isotermas contínuas dentro de la campana corresponden a vapor sobresaturado, las punteadas corresponden a la línea de equilibrio líquido-vapor.

- (a) Hallar las coordenadas del punto c ( $T_c$ ,  $V_c$ , y  $P_c$ ).
- (b) Demostrar que las areas definidas por los puntos BCDH y DIFE son iguales.
- 10. Cuando 1 g de agua se transforma en vapor a la presión atmosférica, el volumen que ocupa es de  $1671~{\rm cm}^3$ . Si el calor latente de vaporización del agua es de  $540~{\rm cal~g}^{-1}$ , calcule  $\Delta V, \Delta S, \Delta H, \Delta A, y \Delta G$ .
- 11. A una temperatura de 10 °C, se tiene  $\Delta H=1530~{\rm Kcal~mol^{-1}}~{\rm y}~\Delta S=5.65~{\rm cal~mol^{-1}}~{\rm K^{-1}}.$  para una reacción

$$H_2O(\text{s\'olida}) \to H_2O(\text{l\'iquida}),$$

- (a) ¿Es espontánea esta reacción a 10 °C?
- (b) ¿Cuánto valdrán  $\Delta H(T)$  y  $\Delta S(T)$  a 1 atm y  $T \neq 10$  °C (datos:  $C_{P, {
  m hielo}} = 0.5$  cal mol $^{-1}$  °C $^{-1}$ ,  $C_{P, {
  m agua}} = 1.0$  cal mol $^{-1}$  °C $^{-1}$ ).
- (c) Despreciando ahora la variación de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  con la temperatura, calcular la temperatura de equilibrio hielo-agua a 1 atm.
- 12. A 25 °C y 1 atm, las entropías molares de la calcita y de la aragonita (dos fases del  $CO_3$ ) son de 22.20 cal K<sup>-1</sup> y de 21.20 cal K<sup>-1</sup> respectivamente. Sus entalpías de formación, en iguales condiciones, son de -288.45 Kcal mol<sup>-1</sup> y -288.49 Kcal mol<sup>-1</sup>. Determine la variación de G para la transformación calcita-aragonita a 25 °C y 1 atm de presión. ¿Cuál de las dos fases es estable en estas condiciones?
- 13. Encontrar  $\Delta S$  para pasar 1 mol de agua líquida a  $T_1=25$  °C al estado gaseoso a la misma temperatura. (Datos: presión del vapor saturado del agua a  $T_1=25$  °C:  $P_1=23,76$  mm Hg; presión del vapor saturado del agua a  $T_2=100$  °C:  $P_2=760$  mm Hg; calor de evaporación a la temperatura  $T_2$ :  $C_2=9720$  cal mol $^{-1}$ ; en todo el rango de temperaturas precedente  $C_P=9$  cal mol $^{-1}$  K $^{-1}$  para el vapor, mientras que la capacidad calorífica del líquido es 18.0 cal mol $^{-1}$  K $^{-1}$ .)
- 14. Un mol de gas ideal experimenta una expansión isotérmica reversible desde un volumen inicial de 0.5 litros hasta un volumen final de 2.5 litros. Sabiendo que la energía libre A disminuye 1050 cal en el proceso:
  - (a) ¿Cuál es la temperatura del sistema?
  - (b) ¿Cuál es la variación de G?
- 15. Se tiene un mol de gas ideal confinado en un recipiente a presión  $P_0$ . Se lo comprime hasta un volumen  $V_f$  en forma reversible e isotérmica. La variación de energía libre es  $\Delta A$ .
  - (a) Demuestre que la temperatura está dada por la siguiente expresión:

$$T = -\frac{\Delta A}{R \ln(V_f/V_i)},$$

siendo  $V_i$  el volumen inicial.

- (b) Encuentre  $\Delta G$  en función de  $\Delta A$ .
- 16. En un cilindro de 1 litro de volumen se encuentra un pistón trabado en la parte media. De un lado hay 10 moles y del otro 12 moles de un gas ideal monoatómico. Todo el sistema está dentro de un baño térmico a  $T=300~\rm K$ . Se destraba el pistón y el sistema llega al equilibrio. Calcular para ambos lados:
  - (a)  $\Delta U$

- (b)  $\Delta H$
- (c)  $\Delta G$
- (d)  $\Delta A$
- 17. 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 en estado líquido hasta -5 °C. Un pequeño cristal de hielo cuya masa es despreciable es añadido como perturbación al líquido sobrenfriado. 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?