

## Física 3

(Cs. de la atmósfera y los océanos)

Segundo cuatrimestre de 2007

### 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 mol<sup>-1</sup> y  $\Delta S_{P_0, T_0} = 1$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.
  - (b) Idem con  $\Delta H_{P_0, T_0} = 200$  cal mol<sup>-1</sup> y  $\Delta S_{P_0, T_0} = 0.5$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.
  - (c) Idem con  $\Delta H_{P_0, T_0} = 300$  cal mol<sup>-1</sup> y  $\Delta S_{P_0, T_0} = 1$  cal mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.
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<sup>-1</sup>.
  - (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?
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).

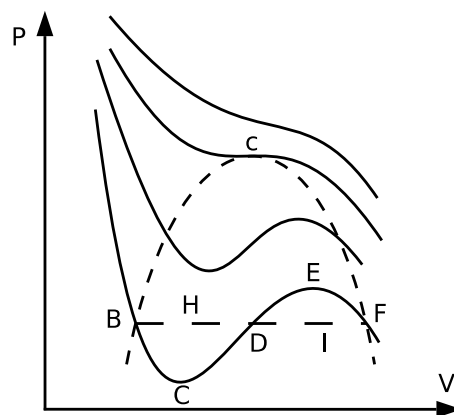
- (a) Grafique cualitativamente la función de Gibbs en función del radio  $r$  para  $p/p_S(T) \leq 1$  (condiciones subsaturadas o exactamente saturadas), y para  $p/p_S(T) > 1$  (condición sobresaturada).
- (b) Para el caso  $p/p_S(T) > 1$ , muestre que el radio

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

es un equilibrio inestable.

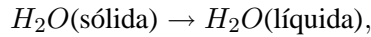
- (c) ¿Cómo evoluciona la gota si  $r > r_c$ ? ¿Y si  $r < r_c$ ?

9. Las isothermas de un gas de van der Waals tienen la forma indicada en la figura.



El punto  $c$  es el punto crítico del gas. Las isothermas continuas 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 áreas 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  $1671 \text{ cm}^3$ . Si el calor latente de vaporización del agua es de  $540 \text{ cal g}^{-1}$ , calcule  $\Delta V$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta A$ , y  $\Delta G$ .
11. A una temperatura de  $10^\circ\text{C}$ , se tiene  $\Delta H = 1530 \text{ Kcal mol}^{-1}$  y  $\Delta S = 5.65 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . para una reacción



- (a) ¿Es espontánea esta reacción a  $10^\circ\text{C}$ ?
- (b) ¿Cuánto valdrán  $\Delta H(T)$  y  $\Delta S(T)$  a 1 atm y  $T \neq 10^\circ\text{C}$  (datos:  $C_{P,\text{hielo}} = 0.5 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $C_{P,\text{agua}} = 1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ).
- (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  $25^\circ\text{C}$  y 1 atm, las entropías molares de la calcita y de la aragonita (dos fases del  $\text{CO}_3$ ) son de  $22.20 \text{ cal K}^{-1}$  y de  $21.20 \text{ cal K}^{-1}$  respectivamente. Sus entalpías de formación, en iguales condiciones, son de  $-288.45 \text{ Kcal mol}^{-1}$  y  $-288.49 \text{ Kcal mol}^{-1}$ . Determine la variación de  $G$  para la transformación calcita-aragonita a  $25^\circ\text{C}$  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  $T_1 = 25^\circ\text{C}$  al estado gaseoso a la misma temperatura. (Datos: presión del vapor saturado del agua a  $T_1 = 25^\circ\text{C}$ :  $P_1 = 23,76 \text{ mm Hg}$ ; presión del vapor saturado del agua a  $T_2 = 100^\circ\text{C}$ :  $P_2 = 760 \text{ mm Hg}$ ; calor de evaporación a la temperatura  $T_2$ :  $C_2 = 9720 \text{ cal mol}^{-1}$ ; en todo el rango de temperaturas precedente  $C_P = 9 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  para el vapor, mientras que la capacidad calorífica del líquido es  $18.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .)
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  $T = 300 \text{ K}$ . 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  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Suponer que se ha enfriado una masa de agua en estado líquido hasta  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 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?