

FÍSICA 4

SEGUNDO CUATRIMESTRE 2013

GUÍA 3: POTENCIALES TERMODINÁMICOS, CAMBIOS DE FASE

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

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

y cuya energía interna vale:

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

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

$$\begin{aligned}\alpha &= 256 \times 10^{-6} \text{C}^{-1} \\ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_p &= 9,6 \times 10^{-6} \text{C}^{-2} \\ v &= 1,003 \text{cm}^{-3}/\text{g}\end{aligned}$$

donde

$$\alpha = \frac{1}{v} \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$$

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

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

b) $C_V = \frac{TV\alpha^2\kappa_S}{(\kappa_T - \kappa_S)\kappa_T}$

c) $C_p = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S}$

No dependen del material, si la termodinámica vale, esto vale.

✓ 4. En un recipiente de paredes aislantes se ponen en contacto 100g de hielo a 0°C y 2kg 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 total del sistema cuando éste haya llegado al equilibrio?

○ b) Calcule la temperatura de equilibrio.

○ c) Calcule la variación de entropía de los 100g de hielo y la de los 2kg de agua, al pasar del estado inicial al final.

- ✓ 5. Una sustancia tiene las siguientes propiedades: i) a $T = T_0 = \text{cte}$, 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 Helmholtz.

○ b) Halle la ecuación de estado.

○ c) Calcule el trabajo que se realiza a una temperatura T arbitraria (no necesariamente T_0). *en un proceso reversible*

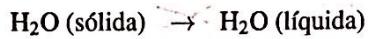
- ✓ 6. El agua líquida muy pura puede sobrefriarse a presión atmosférica hasta temperaturas muy por debajo de 0°C. Suponer que se ha enfriado una masa de agua como un líquido hasta -5°C. Un pequeño cristal de hielo cuya masa es despreciable, es añadido como perturbación al líquido sobrefriado. Si el 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. Probar la regla de la fase y luego decidir cuál de las siguientes situaciones de equilibrio de fases son compatibles para sistemas no reactivos.

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

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



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

$$\Delta S = 5,65 \text{ cal/mol K}$$

S

$$L_f = 1440 \text{ cal/mol}$$

a) ¿Es espontánea esta reacción a 10°C ?

b) ¿Cuánto valdrán $\Delta H(T)$ y $\Delta S(T)$ a 1 atm y a $T \neq 10^\circ\text{C}$? ($C_p(\text{hielo}) = 9 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$, $C_p(\text{agua}) = 18 \text{ cal/mol}^\circ\text{C}$)

c) Despreciando ahora la variación de ΔH y ΔS con la temperatura, calcular la temperatura de equilibrio hielo-agua a 1 atm.

✓ 9. 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 ctes > 0 , $L_0 \equiv$ longitud sin estirar.

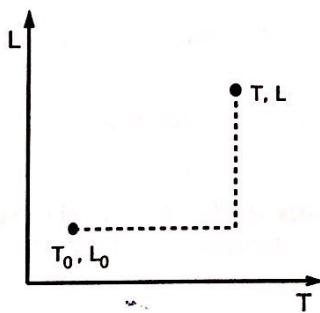
Para $L = L_0$, la capacidad calorífica c_L de la varilla es:

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

a) Escriba la expresión diferencial del primer principio y, a partir de ella, halle dS tomando como variables independientes E y L .

b) Halle $\frac{\partial S}{\partial L} \Big|_T$ (use la relación de Maxwell que se deriva de la función de Helmholtz, en función de T y L)

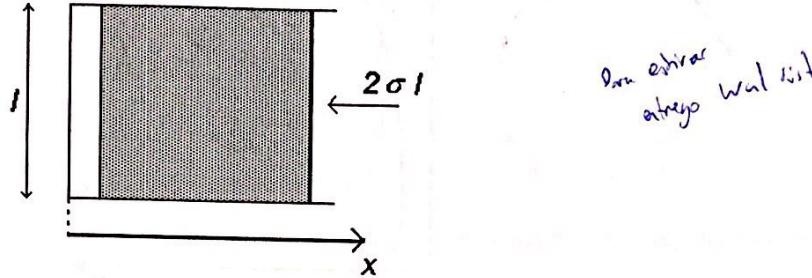
c) Conociendo $S(T_0, L_0)$, determine $S(T, L)$ a cualquier otra T y L . Para ello, tenga en cuenta el siguiente gráfico:



d) Calcule la capacidad calorífica a $L = \text{cte}$, $c_L(T, L)$, 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 ?

- ✓ 10. La figura representa una película de jabón sostenida por un marco de alambre. Por tensión superficial, la película ejerce sobre el alambre transversal una fuerza $2\sigma l$. Esta fuerza actúa en el sentido de mover el alambre de forma de reducir el área de la película. La magnitud σ se denomina coeficiente de tensión superficial de la película y el factor 2 se debe a que la película tiene dos superficies. Dicho coeficiente depende de la temperatura en la forma: $\sigma(T) = \sigma_0 - \alpha T$, donde σ_0 y α son constantes independientes de T o x .



- a) Supongamos que la distancia x es el único parámetro externo significativo. Hallar una relación que exprese la variación dE de la energía media de la película en función del calor dQ absorbido por ella en un proceso reversible en el que la distancia varía dx .
- b) Calcule la variación de la energía media $\Delta E = E(x) - E(0)$ de la película si se la estira a la temperatura constante T_0 desde una longitud nula hasta x .
- c) En el proceso mencionado en b), calcule el trabajo $W(0 \rightarrow x)$ realizado por la película.
11. Considere un sistema de dos fases 1 y 2, mantenido a temperatura y presión ctes. 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.

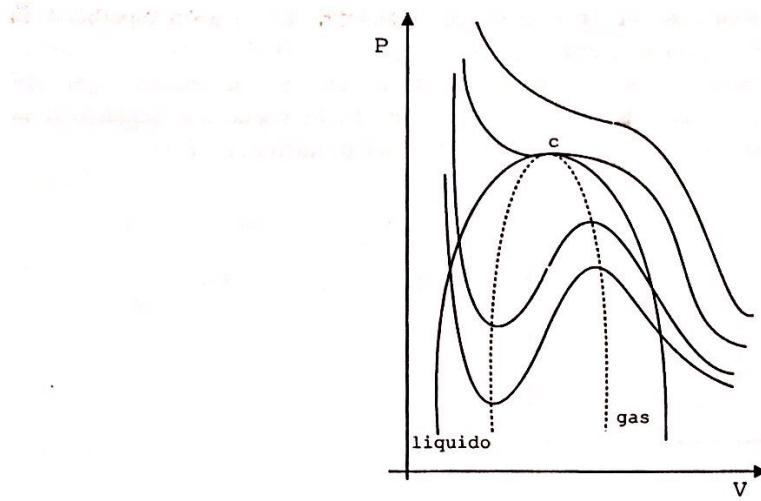
- a) Halle la condición de equilibrio entre las dos fases.
 b) Interprete en un gráfico $p - T$ qué sucede físicamente a ambos lados de la línea de equilibrio.
 c) Deduzca la ecuación de Clausius-Clapeyron:

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

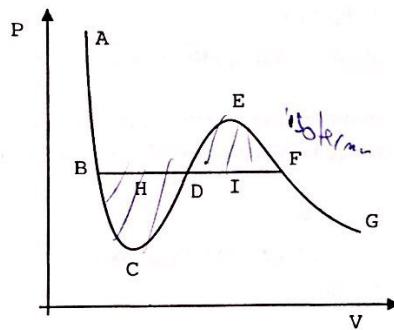
donde l es el calor latente de la transformación y ΔV es el cambio de volumen entre las dos fases.

12. 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.

- ✓ 13. Las isotermas de un gas de Van der Waals tienen la forma indicada en la figura. La linea 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 físicamente 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.

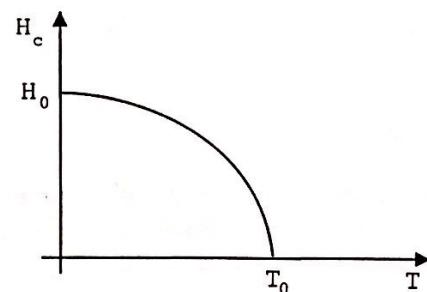
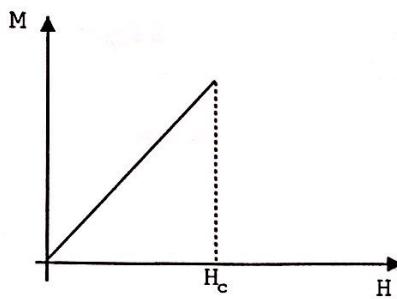
- ND 14. En un sólido magnético la transición entre la fase paramagnética (alta temperatura) y la ferromagnética (baja temperatura) se puede describir con la siguiente expresión para la energía libre de Helmholtz, propuesta por Landau:

$$F(T, p, M) = F_0(T, p) + \frac{a}{2}(T - T_0)M^2 + \frac{b}{4}M^4$$

(a y b constantes) 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 $T \leq T_0$. ¿Cuál es la fase estable en cada caso?
~~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 $\Delta c = a^2 T_0 / 2b$.

- 15) 15. 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 $H_c = H_0 (1 - T^2/T_0^2)$.



- Hallar la diferencia de energía libre entre el material normal (no superconductor) y el superconductor para $H = 0$.
- Hallar la diferencia de entropía
- Hallar el salto en el C_p a la temperatura de transición.

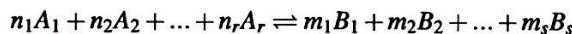
16.

- Mostrar que la energía libre de Helmholtz para un gas ideal se puede escribir

$$F = V[A] \{C_V T + w - T(C_V \ln T - R \ln [A] + s)\}$$

donde n_A es el número de moles, $[A] \equiv n_A/V$ es la concentración del gas, w es el trabajo por mol hecho por el gas y s es una constante.

- Considera la reacción siguiente



donde n_i , m_i son los coeficientes estequiométricos (número de moléculas de cada tipo necesaria para que la reacción tenga lugar) y A_i , B_i representan las moléculas implicadas en la reacción. Mostrar que

$$\frac{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2} \dots [A_r]^{n_r}}{[B_1]^{m_1} [B_2]^{m_2} \dots [B_s]^{m_s}} = K(T)$$

y encuentre $K(T)$.

- Mostrar que $K(T)$ cumple la siguiente ecuación diferencial

$$\frac{d}{dT} \ln [(T)] = \frac{Q}{RT^2}$$

donde Q es el calor desarrollado por la reacción a volumen y temperatura constante.

Guía 3: Entalpía

$$H = U + pV \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp \rightarrow dH = Tds + Vdp \quad (\text{E.1})$$

- relación de Maxwell: $\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p \quad (\text{E.2})$

Si se tiene un sistema que realiza un proceso (ya sea irreversible o no) sometido en todo momento a una presión externa constante, p_0 , y, a su vez, en los estados de equilibrio inicial y final del sistema, la presión del sistema también es p_0 . Bajo estas condiciones usando $\Delta U = Q_{AS} - W_{ES} = Q_{AS} - p_0 \Delta V$ (E.3)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) \rightarrow \Delta H = \Delta U + p_0 \Delta V \rightarrow \text{Reemplazando } \Delta U \rightarrow \boxed{\Delta H = Q_{AS}} \quad (\text{E.4})$$

- Notar que a presión externa constante la variación de entalpía es igual al calor absorbido. ¿Qué ventaja tiene eso? Que estamos igualando algo que depende del camino (δQ) a una función de estado.

Problema 4a: Es un problema de calorimetría pero formulado a partir de la entalpía

$$\Delta H_{total} = \Delta H_h + \Delta H_{agua} = 0 \quad (\text{4a.1})$$

$$\Delta H_h = m_h l_f + m_h c_{p\ aqua} (T_e - 273K) \quad (\text{4a.2})$$

$$\Delta H_{agua} = m_{agua} c_{p\ aqua} (T_e - 293K) \quad (\text{4a.3}) \quad \text{Calculen ustedes la } T_e$$

Parte c: $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_{rev}}{T} \rightarrow \Delta S_{agua} = m_{agua} c_{p_{agua}} \int_{293}^{T_e} \frac{dT}{T} \quad \Delta S_h = +m_h c_{p_{agua}} \int_{273}^{T_e} \frac{dT}{T} + \frac{m_h L_f}{273K} \quad (\text{4c.1})$

$$\Delta S_h + \Delta S_{agua} = m_{agua} c_{p_{agua}} \ln\left(\frac{T_e}{293K}\right) + m_h c_{p_{agua}} \ln\left(\frac{T_e}{273K}\right) + \frac{m_h L_f}{273K} \quad (\text{4c.2})$$

Función de Helmholtz (Repaso):

$$F = U - TS \rightarrow dF = dU - TdS - SdT \rightarrow \quad (\text{H.1})$$

usando $dU = Tds - pdV \rightarrow dF = -pdV - SdT \quad (\text{H.2})$

El potencial F es útil cuando se tiene un sistema que realiza un proceso (ya sea irreversible o no) sometido en todo momento a una temperatura externa constante, T_0 , y, a su vez, en los estados de equilibrio inicial y final del sistema, la temperatura del sistema también es T_0 . Bajo estas condiciones usando la primera ley:

$$\Delta U = Q_{AS} - W_{ES} \rightarrow \Delta U - Q_{AS} = -W_{ES} \quad (\text{H.3})$$

$$Q_{AS} \leq T_0 \Delta S \rightarrow \Delta U \leq T_0 \Delta S - W_{ES} \quad (\text{H.4})$$

$$\Delta F = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - T_0 \Delta S \leq -W_{ES} \quad (\text{H.5})$$

$\boxed{W_{ES} \leq -\Delta F}$ (H.6) Si el proceso es reversible vale la igualdad.

Función de Gibbs (Repaso):

$$G = U - TS + PV = H - TS = F + PV \rightarrow dG = -SdT + Vdp \quad (\text{G.1})$$

El potencial G es útil cuando se tiene un sistema que realiza un proceso (ya sea irreversible o no) sometido en todo momento a una temperatura y una presión externas constantes, T_0 , p_0 , y, a su vez en los estados de equilibrio inicial y final del sistema, la temperatura y la presión del sistema también son T_0 y P_0 . Estas condiciones se dan en un cambio de fases (por ejemplo en la transición líquido-gas).

$$W_{ES} \leq \Delta F \rightarrow p_0 \Delta V \leq -\Delta F \quad (\text{G.2})$$

$$\Delta G = \Delta F + \Delta(pV) = \Delta F + p_0 \Delta V \leq 0 \quad (\text{G.3})$$

$\Delta G \leq 0$ (G.4) Si el proceso es reversible vale la igualdad.

De lo que deducimos que en un sistema en equilibrio de fases, G tiene el mismo valor para las distintas fases.

Problema 6

Proceso adiabático a $p_0 = \text{cte}$, conviene usar $\Delta H_{tot} = 0$

Si se enfriá muy lentamente agua muy pura puede alcanzarse temperaturas menores que la de solidificación en estado líquido.

$$\Delta H_l = H_l(273K, 1atm) - H_l(268K, 1atm) = mc_{p_l}(273K - 268K) \quad (6.1)$$

$$\Delta H'_s = H'_s(273K, 1atm) - H'_s(273K, 1atm) = -m'l_f \quad (6.2)$$

$$\Delta H_l + \Delta H'_s = mc_{p_l}(273K - 268K) - m'l_f = 0 \quad (6.3)$$

Analizar cómo elegir un camino reversible para hallar ΔS

Problema 5 (Alexis)

Problema 8a: Un proceso es espontáneo si la variación de G es menor que 0. Hielo sobrecalentado.

$$G = H - TS \rightarrow \Delta g = g_L - g_S = (h_L - h_S) - T_0(s_L - s_S) = 1530 \frac{\text{cal}}{\text{mol.}} - 283K \left(5.65 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}} \right) = -68.65 \frac{\text{cal}}{\text{m.}}$$

$g_L \leq g_S$ El sistema pasa espontáneamente de sólido a líquido.

Relaciones de Maxwell

$$dU = Tds - pdV \rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_S = -\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right|_V \quad (\text{rm.1})$$

$$dH = Tds + Vdp \rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_p \quad (\text{rm.2})$$

$$dF = -pdV - SdT \rightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \quad (\text{rm.3})$$

$$dG = -SdT + Vdp \rightarrow -\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (\text{rm.4})$$

Problema 2:

$$C_p = \left. \frac{\delta q}{\delta T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \equiv C(T, p) \quad (2.1)$$

$$\left. \frac{\partial C_p}{\partial p} \right|_T = T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \right) \right|_p = T \left. \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \right) \right|_p = T \left. \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right|_p \quad (2.2) \text{ completar}$$

$$\textbf{Problema 3a: } C_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \quad (3.1) \text{ usando: } S(T, p) = S(T, V(T, p)) \quad (3.2)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (3.3) \quad T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (3.4)$$

$$C_p = C_V + T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (3.5) \text{ usando (rm.3) queda } C_p = C_V + T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p \quad (3.5)$$

$$\text{Usar } \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V \left. \frac{\partial T}{\partial V} \right|_p \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right|_T = -1 \quad (3.6)$$

Guía 3: Función de Gibbs (Repaso):

$$G = U - TS + PV = H - TS = F + PV \quad (\text{g.1})$$

El potencial G es útil cuando se tiene un sistema que realiza un proceso (ya sea irreversible o no) sometido en todo momento a una temperatura y una presión externas constantes, T_0 , p_0 , y a su vez en los estados de equilibrio inicial y final del sistema, la temperatura y la presión del sistema también son T_0 y P_0 . Estas condiciones se dan en un cambio de fases (por ejemplo en la transición líquido-gas). En un sistema en equilibrio de fases, G tiene el mismo valor para las distintas fases. Es decir:

$$G_l(T_0, p_0) + G_v(T_0, p_0) = \text{cte} \rightarrow n_l g_l(T_0, p_0) + n_v g_v(T_0, p_0) = \text{cte} \quad (\text{g.2})$$

$$\rightarrow dn_l g_l + dn_v g_v = 0 \quad (\text{g.3}) \text{ además } dn_l + dn_v = 0 \quad (\text{g.4})$$

$$\rightarrow dn_l(g_l - g_v) = 0 \quad (\text{g.5}) \text{ con lo cual: } g_l = g_v \quad (\text{g.6})$$

Problema 8a: Un proceso es espontáneo si la variación de G es menor que 0. Hielo sobrecalentado.

$$\Delta g = g_L - g_S = (h_L - h_S) - T_0(s_L - s_S) = 1530 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} - 283K \left(5.65 \frac{\text{cal}}{\text{mol.K}} \right) = -68.65 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

(8.1) $g_L \leq g_S$ (8.2) El sistema pasa espontáneamente de sólido a líquido.

Parte b: Hay que calcular $\Delta s(T) \equiv s_l(T, p_0) - s_s(T, p_0)$ y $\Delta h(T) \equiv h_l(T, p_0) - h_s(T, p_0)$ con $p_0 = 1\text{atm}$. $\Delta s(T) \rightarrow$ invento camino reversible y lo recorro por tramos:

$$s_s(273K, p_0) - s_s(T, p_0) = \int_T^{273K} c_{ps} \frac{dT}{T} = c_{ps} \ln\left(\frac{273K}{T}\right) \quad (8.3)$$

$$s_s(273K, p_0) - s_s(T, p_0) = \int_{\text{fus}}^{\text{rev}} \frac{\delta q}{T} = \frac{l_f}{273K} \quad (8.4)$$

Similarmente para el tramo: $s_l(T, p_0) - s_l(273K, p_0)$

Hagan ustedes $\Delta h(T) \equiv h_l(T, p_0) - h_s(T, p_0)$

Regla de las fases (Problema 7):

El número de grados de libertad es igual al número de componentes químicos (C) menos el número de fases separadas + 2

$$N = C_{\text{químicos}} - F_{\text{separadas}} + 2 \quad (7.1)$$

Problema 11, c: $dg_l|_{cf} = dg_s|_{cf} \quad (11.1)$

$$(-s_l dT + v_l dp)|_{cf} = (-s_s dT + v_s dp)|_{cf} \rightarrow \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{cf} = \frac{s_v - s_l}{v_v - v_l} = \frac{l_v}{T(v_v - v_l)} \quad (11.2)$$

Si además se hace la suposición de que el vapor es un gas ideal, que $v_v \gg v_l$ y que

$$l_v = \text{cte}: \quad \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{cf} = \frac{l_v}{T(v_v)} = \frac{pl_v}{RT^2} \quad (11.3)$$

Sobre la curva de coexistencia de fases $p(T)$

$$\frac{dp}{p} = \frac{pl_v}{RT^2} dT \rightarrow \ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{l_v}{RT} + \frac{l_v}{RT_0} \rightarrow p = p_0 e^{-\frac{l_v}{RT} + \frac{l_v}{RT_0}} \quad (11.4)$$

Problema 13 (Alexis)

Problema 12: ayudas: $C_{cf} = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_{cf}$ (12.1)

Usando $S(T, p(T))$, donde $p(T)$ es la curva de coexistencia de fases $p(T)$:

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{cf} = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p + \left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{cf} \quad (12.2)$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{m k_B v}{T(v_e - v_i)}$$

+	れい rei rei	まる maru maru	くわん kwan kwān
+	ち chi chi	さん san san	くわん kwan kwān
し shi shi	ん n n		

れいまるるよんちさ
rei i ma ru ro yo n chi sa
れいしわわ
rei shi wa wa

Ejercicio 1 Hay que ver que cumple las relaciones de Maxwell (o sea dif exacto)

Si E es función de estado

$$\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V - P \quad (1)$$

$$\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2} \right) \Big|_V$$

$$, \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \quad (2)$$

$$= \frac{R}{V}$$

$$\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial}{\partial V} \left(U_0 + C_V T - \frac{a}{V} \right) = \frac{a}{V^2}$$

$$\Rightarrow (1) = T \left(\frac{R}{V} \right) = \frac{RT}{V} + \frac{a}{V^2} = \frac{a}{V^2} \quad \checkmark$$

$$(2) \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T = \frac{a}{V^2} ; \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{a}{V^2} \right) \Big|_V = 0$$

$$\frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V = C_V \Leftrightarrow (2) \quad \checkmark$$

Por ultimo, $dU = dQ - dW = TdS - PdV$

$$dQ = TdS$$

$$dS = \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV$$

$$\Rightarrow TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V \right) dT + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T T dV = dQ$$

$$\Rightarrow \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = C_V \quad \text{MAXWELL} \quad \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = \frac{R}{V}$$

$$dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V \right) dT + \left[-P + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T \right] dV = C_V dT + \left[-\frac{RT}{V} + \frac{a}{V^2} + \frac{TR}{V} \right] dV$$

$$\therefore dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV \quad \checkmark \quad \therefore \text{puede existir.}$$

Ejercicio 2

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$$

$$C_P = \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_P = C_P(T, P)$$

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T dP + \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P dT$$

$$\text{Por maxwel} \quad -\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = n \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$$

$$\Rightarrow dQ = T \frac{\partial S}{\partial P} dP + T \frac{\partial S}{\partial T} dT$$

$$\Rightarrow C_P = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial P} \Big|_T = T \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P \right) \Big|_T \quad \text{para ser función de estado}$$

$$\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P \right) \Big|_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T \right) \Big|_P$$

$$\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T = -\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C_P}{\partial P} \Big|_T = T - \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \Big|_P = -T n \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \Big|_P =$$

$$= -nT \frac{\partial}{\partial T} (\alpha V) \Big|_P = -nT \left[\frac{\partial \alpha}{\partial T} \Big|_P V + \alpha \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \right] = -nT \underbrace{\frac{\partial \alpha}{\partial T} \Big|_P}_\text{dato} V + nT \alpha^2 V$$

$$\Rightarrow \frac{\partial C_p}{\partial T} \Big|_V < 0 \quad \therefore C_p \text{ decrece con } P$$

Exercício 3

$$S(T, V) \quad dS = \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT + \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV$$

$$TdS = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V dT + T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV = dQ$$

$$\Rightarrow \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = C_V$$

$$S(T, P) \quad TdS = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P dT + T \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T dP = dQ$$

$$\Rightarrow \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_P = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_P = C_P$$

$$\Rightarrow TdS = C_V dT + T \frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T dV = C_P dT + T \frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T dP$$

Por maxwcl

$$\frac{\partial S}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V$$

$$\frac{\partial S}{\partial P} \Big|_T = -\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P$$

$$\Rightarrow C_V dT + \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V dV = C_P dT - \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P dP$$

$$\Leftrightarrow (C_P - C_V) dT = T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V dV + \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P dP$$

$$\therefore \frac{\partial T}{\partial P} \Big|_V = \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P T \quad \wedge \quad \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_P = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V T$$

$$\Rightarrow C_P - C_V = T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P = T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \cdot \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V} \Big|_P \cdot \frac{\partial V}{\partial P} \Big|_T \right)^{-1} = -\frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \cdot \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T = \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V$$

$$\Rightarrow C_P - C_V = -T \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \cdot \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_P \frac{\partial P}{\partial V} \Big|_T$$

Usando (6), dado do enunciado

$$\boxed{C_P - C_V = -T \cdot V^2 \alpha^2 \cdot \left(-\frac{1}{V} \cdot \frac{1}{K_T} \right) = \frac{T \alpha^2 V}{K_T}}$$

Ejercicio 4

$$\begin{array}{l} \text{100g hielo - 0K} \\ \text{2000g agua líq - 293K} \end{array} \quad \begin{array}{l} L_f = 80 \frac{\text{cal}}{\text{g}} ; C_{\text{hielo}} = 0,5 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \\ C_p \text{ agua} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \end{array}$$

$$dH = dQ + VdP \quad \text{Se mantiene a } P=\text{cte} \Rightarrow dP=0$$

Como recipiente aislante $dQ=0$ (adiabático)

$$\Rightarrow \Delta H_{\text{net}} = 0 = \Delta H_{\text{hielo}} + \Delta H_{\text{agua}} = \underbrace{100 \text{g} \cdot \frac{80 \text{ cal}}{\text{g}}}_{= Q_{\text{hielo}}} + \underbrace{100 \text{g} \cdot \frac{L_f}{\text{gK}} (T_{\text{eq}} - 273 \text{K}) + 2000 \text{g} \cdot \frac{C_p}{\text{gK}} (T_{\text{eq}} - 273 \text{K})}_{= Q_{\text{agua}} = m_H L_f + m_A C_p \Delta T}$$

$$\Rightarrow 8000 \text{ cal} + 100 \text{ cal} T_{\text{eq}} + 2000 \text{ cal} T_{\text{eq}} = 27300 \text{ cal/K} + 29300 \text{ cal/K} \cdot 20$$

$$\Rightarrow T_{\text{eq}} \approx 288,23 \text{ K}$$

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_{\text{agua}} ; \quad \Delta S_{\text{rev}} = \underbrace{\frac{dQ_{\text{rev}}}{T}}_{= \frac{m_H L_f}{273 \text{K}}} = \frac{m_H L_f}{T=273 \text{K}} +$$

$$= \frac{m_H L_f}{273 \text{K}} + m_H C_p \int_{273 \text{K}}^{288,23 \text{K}} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{agua}} = n_{\text{agua}} C_p \int_{293 \text{K}}^{288,23 \text{K}} \frac{dT}{T}$$

$$\text{Ejercicio 5: a } T=T_0=\text{cte} \quad W_{V_0 \rightarrow V} = RT_0 \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) ; \quad S = R \left(\frac{V_0}{V} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^a$$

$$\text{a) } F = ? \quad F = E - TS ; \quad dF = -PdV - SdT \quad \Rightarrow dF = dQ - dW - SdT - TdS$$

$$dQ = TdS \quad \Rightarrow dF = -dW - SdT \quad \therefore dF|_T = -dW$$

$$\Rightarrow \frac{\partial F}{\partial V} \Big|_{T=T_0} = -dW \quad \Leftrightarrow F(T_0, V) - F(T_0, V_0) = -W = -RT_0 \ln \left(\frac{V}{V_0} \right)$$

$$\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V = -S \quad \Leftrightarrow F(T, V) - F(T_0, V) = \int_{T_0}^T -R \left(\frac{V_0}{V} \right) \left(\frac{T}{T_0} \right)^a dT$$

$$\Rightarrow F(T, V) - F(T_0, V) = -\frac{R}{T_0^a} \left(\frac{V_0}{V} \right) \left(\frac{T^{a+1} - T_0^{a+1}}{a+1} \right)$$

$$\Rightarrow F(T, V) = -\frac{R}{a+1} \left(\frac{V_0}{V} \right) \frac{T^{a+1}}{T_0^a} + \frac{R}{a+1} \left(\frac{V_0}{V} \right) T_0 + \underbrace{\left(-RT_0 \ln \left(\frac{V}{V_0} \right) \right)}_{F(T_0, V)} + F(T_0, V_0)$$

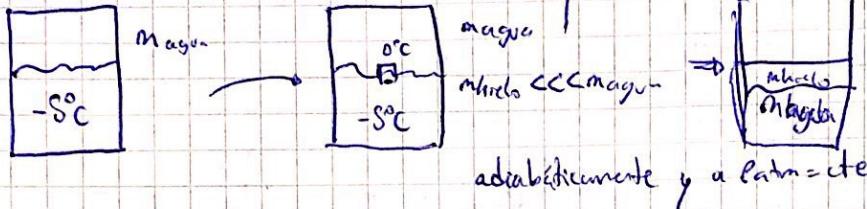
b) Halle la ec. de estado

$$\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = -P = \frac{R}{a+1} \left[\frac{T^{a+1}}{T_0^a} - T_0 \right] \frac{V_0}{V^a} + \frac{RT_0}{V}$$

$$\Rightarrow P = -\frac{R}{a+1} \left[\frac{T^{a+1}}{T_0^a} - T_0 \right] \frac{V_0}{V^a} + \frac{RT_0}{V}$$

$$dW = PdV \quad a \cdot T = \text{cte} \quad \text{Pues!}$$

Ejercicio C



¿Qué fracción del sistema se solidifica?

$$\text{fracción } \frac{m_H}{m_{tot}}$$

$$dH = dQ + VdP \xrightarrow{=0} dH = 0 \Rightarrow H_0 = H_f$$

admit. Parte

$$\Delta H_{f,p} = \delta Q = 0$$

$$m_{tot} = m_L + m_H$$

$$m_T C_{pl} \Delta T + m_H (-L_f) \xrightarrow{=0} m_L \cdot C_{pl,ig} (273K - 268K) + m_H (273K - 268K) C_{pl,f} + m_H \cdot (-L_f) = 0$$

$$\text{m.s. Igino} \Rightarrow (m_T - m_H) \underbrace{C_{pl}}_{\frac{1}{16} \text{ J/K}} SK + m_H \underbrace{C_{pl}}_{\frac{1}{16} \text{ J/K}} SK + m_H \left(-80 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \right) = 0$$

$$\xrightarrow{=0} m_T \frac{SK_{cal}}{SK} = m_H \frac{80 \text{ cal}}{\text{g}} \Rightarrow \frac{m_H}{m_T} = \frac{5}{80} = \frac{1}{16}$$

Se solidifican $\frac{1}{16}$

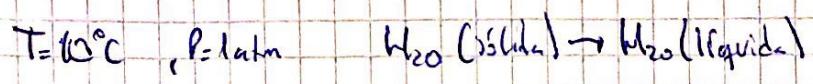
$$S? \quad \Delta S = \Delta S_L + \Delta S_H$$

$$\Delta S_L = \int_{268K}^{273K} \frac{dQ}{T} = m_L C_{pl} \int_{268K}^{273K} \frac{dT}{T} = m_L C_{pl} \ln \left(\frac{273}{268} \right)$$

$$\Delta S_H = \int_{268K}^{273K} m_H C_{pl} \frac{dT}{T} + m_H (-L_f) = m_H C_{pl} \ln \left(\frac{273}{268} \right) - m_H L_f = \frac{15}{16} m_L C_{pl} \ln \left(\frac{273}{268} \right) - \frac{15}{16} m_L L_f$$

Ejercicio 8

a) Si, pues ocurre naturalmente sin que yo haga nada. Visto matemáticamente, una reacción es espontánea si $\Delta G < 0$



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

$$\Delta S = 5.65 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$

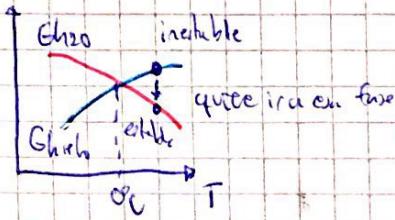
$$a) G = H - TS$$

$$\Rightarrow (g_2 - g_0) = (h_2 - h_0) - T_p (\Delta_h - \Delta_s) = 1530 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} - 283 \text{K} \cdot 5.65 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} < 0 \checkmark$$

b) Cuando variamos $\Delta h(T)$ y $\Delta s(T)$ a 1 atm y $T \neq 10^\circ\text{C}$

Lo que tenemos es

G



$$\Rightarrow Q = [C_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T + L_f v_i + C_p \text{agua} \Delta T] \downarrow \Delta H_p \downarrow 90 \frac{\text{cal}}{\text{mol}} \downarrow 1440 \frac{\text{cal}}{\text{mol}}$$

$$\Delta H_p = n C_p^h \Delta T$$

$$\Delta S = n C_p^h \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

$$\Rightarrow \text{al principio } H_{\text{100\%}}$$

$$\Delta H_{h,p} = H_h(T, p_0) - H_h(T_0 = 283\text{K}, p_0) = C_p \Delta T$$

$$\Rightarrow H_h(T, p_0) = C_p \Delta T + H_h(283\text{K}, p_0)$$

$$S_h(T, p_0) = C_p^h \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + S_h(283\text{K}, p_0)$$

$$\text{AGUA } H_a(T, p_0) = C_p^a \Delta T + H_a(283\text{K}, p_0)$$

$$S_a(T, p_0) = C_p^a \ln \left(\frac{T}{283\text{K}} \right) + S_a(283\text{K}, p_0)$$

$$\Delta H(T) = H_a - H_h = (C_p^a - C_p^h)(T - 283\text{K}) + \underbrace{\Delta H_{T_0}}_{20 \text{ cal}}$$

$$\Delta S(T) = S_a - S_h = (C_p^a - C_p^h) \ln \left(\frac{T}{283\text{K}} \right) + \underbrace{\Delta S_{T_0}}_{10 \text{ J/K}}$$

$$c) T_{eq} ? \text{ Dependiendo de las cantidades } \Rightarrow H = TS \text{ y } \Delta H = T_{eq} \Delta S$$

$$\therefore \overbrace{\Delta H_{T_0}}^{T_{eq}} = T_{eq} \overbrace{\Delta S_{T_0}}^{20 \text{ cal}}$$

Ejercicio 7

$$2 = C - F + L$$

a) hielo

b) $C =$

Ejercicio 9

$$F(T, L) = aT^2(L - L_0) \quad a, L_0, T > 0 \quad L_0 = \text{longitud sin estirar}$$

$$\text{Para } L=L_0 \quad C_v(T, L_0) = bT \quad (L=L_0, b=c/e)$$

a) expresión dif del primer principio y halle dS teniendo E y L independientes

$$dE = dQ - dW = dQ - F dL = dQ - aT^2(L - L_0) dL$$

$$dS_{rev} = \frac{dQ}{T} \Rightarrow T dS = dE + aT^2(L - L_0) dL$$

$$\Rightarrow dS = \frac{dE}{T} + aT(L - L_0) dL \quad \Rightarrow dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_L \left. dE + \left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_E dL \right|_E$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_L = \frac{1}{T}; \quad \left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_E = aT(L - L_0)$$

$$\boxed{dS = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_L \left. dE + \left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_E dL \right|_E = \frac{dE}{T} + aT(L - L_0) dL}$$

b) $\left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_T$ words Maxwell & helmholtz a T, L

$$F = E - TS =$$

$$dF = dQ - F dL - T dS - S dT = -F dL - S dT = \left. \frac{\partial F}{\partial L} \right|_T dL + \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_L dT$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial F}{\partial L} \right|_T = +F \quad \Rightarrow \frac{\partial E}{\partial T} = \left. \frac{\partial^2 F}{\partial L \partial T} \right|_T \quad \frac{\partial}{\partial T} (-F) = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_L$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_L = -S \quad \Leftrightarrow \boxed{\left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_T = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_L}$$

c) Considerando $S(T_0, L_0)$, halte $S(T, L)$

Nunca, rev $dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$

$$TdS = dQ_{rev} = dE + FdL$$

$$TdS \Big|_{L=L_0} = dQ_{rev} \Big|_{L=L_0} \Leftrightarrow T \frac{\partial S}{\partial F} \Big|_{L=L_0} = \left. \frac{\partial Q_{rev}}{\partial T} \right|_{L=L_0} = G_L(T, L) = bT$$

$$\Leftrightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_{L=L_0} = b \Rightarrow S(T, L_0) - S(T_0, L_0) = b(T - T_0).$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial L} \right|_T = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_L = 2aT(L - L_0) = S(\dots) - S(T, L_0)$$

or $S(T, L_0) = b(T - T_0) + S(T_0, L_0)$

or $S(T, L) = 2aT(L - L_0) + S(T_0, L_0)$

$$\Rightarrow \boxed{S(T, L) = 2aT(L - L_0) + b(T - T_0) + S(T_0, L_0)}$$

d) $G_L(T, L)$ quando $L = L_1, \text{ no } L_0$

$$G_L = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_L = \left. \frac{\partial}{\partial T} \right|_L = T(2a(L - L_0) + b)$$

$$\Rightarrow \boxed{G_L(T, L) = bT + 2aT(L - L_0)}$$

e) $\Delta S_{\text{verif.}} = 0 = 2aT_f(L_f - L_0) + b(T_f - T_0)$

$$\Leftrightarrow T_f(2aL_f + b - 2aL_0) = bT_0 \quad \Leftrightarrow \boxed{T_f = \frac{bT_0}{(2aL_f - 2aL_0 + b)}}$$

Ejercicio 10

$$G(T) = G_0 - \alpha T \quad F = -2G(l)x = -2(G_0 - \alpha T)l \quad \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_x = 2\alpha l$$

a) $dE = dQ - dW = dQ - Fdx = dQ + 2G(T)ldx$

b) $\Delta E = E(x) - E(0)$ si se le calienta desde T_0 constante desde $x=0$ a x

$$dE = dQ + 2G(T_0)ldx \underset{m_u}{=} T_0 dS + 2G(T_0)ldx$$

$$dE = T_0 dS - Fdx$$

$$F_{rel} = E - TS$$

$$dF_H = -Fdx - SdT = \left. \frac{\partial F_H}{\partial x} \right|_T dx + \left. \frac{\partial F_H}{\partial T} \right|_x dT$$

$$\Rightarrow \left. \frac{\partial F_H}{\partial x} \right|_T = -F \quad \left. \frac{\partial F_H}{\partial T} \right|_x = -S \quad \Leftrightarrow \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_T = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_x$$

$$T dS = dE + Fdx \Rightarrow dS = \left. \frac{\partial S}{\partial x} \right|_T dx = \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_x dx$$

$$\Rightarrow dE = T_0 \cdot \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_x dx - Fdx = T_0 2\alpha l dx - 2G(T_0)ldx$$

$$\therefore dE = [T_0 2\alpha l - 2G_0 l + 2\alpha T_0 l] dx$$

$$\Rightarrow E(x) - E(0) = [4\alpha T_0 l - 2G_0 l] x$$

~~E = Q + W~~

$$dW = Fdx = -2(G_0 - \alpha T_0)ldx$$

$$\Rightarrow W = -2(G_0 - \alpha T_0)lx$$

Ejercicio 11 $n_1, n_2, T_1, P = \text{de}$

a) $G_{TOT} = n_1 g_1 + n_2 g_2 ; \quad n_1 + n_2 = \text{de} \Rightarrow dn_1 = -dn_2$

en eq $dG_{TOT} = 0 \Rightarrow dn_1 g_1 + (dg_1 n_1 + n_2 dg_2) + dn_2 g_2 = 0$

$\Rightarrow dn_1(g_1 - g_2) = 0 \Rightarrow g_1 = g_2$ en eq $\overset{c_0}{\text{de en eq}}$

b)

Ejercicio 13

a) Hallar las coordenadas del punto c (T_c , V_c y P_c) en la figura

$$\text{raíz triple} \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial V}\Big|_{T_c} = 0; \frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\Big|_{T_c} = 0$$

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial P}{\partial V} = -\frac{nRT}{(V - nb)^2} + \frac{2n^2 a}{V^3} = 0 \Leftrightarrow T = \frac{2n^2 a (V - nb)^2}{V^3 n R}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2nRT}{(V - nb)^3} - \frac{6n^2 a}{V^4} = 0 \Leftrightarrow T = \frac{6n^2 a (V - nb)^3}{V^4 2nR}$$

$$\Rightarrow \frac{2na}{R} \cdot \frac{(V - nb)^2}{V^3} = \frac{3na}{R} \cdot \frac{(V - nb)^3}{V^4}$$

$$\Leftrightarrow \frac{2}{3} = \frac{V - nb}{V} \Leftrightarrow V \left(\frac{2}{3} - 1\right) = -nb \Leftrightarrow V = 3nb$$

$$\Rightarrow V_c = 3nb \Rightarrow T_c = \frac{2na}{R} \cdot \frac{(3nb - nb)^2}{(3nb)^3}$$

$$\Rightarrow T_c = \frac{2na}{R} \cdot \frac{4n^2 b^2}{27n^3 b^3} \Rightarrow T_c = \frac{8}{27} \frac{1a}{Rb}$$

$$\Rightarrow P_c = \frac{nR}{(3nb - nb)} \cdot \frac{8}{27} \frac{1a}{Rb} - \frac{n^2 a}{9n^2 b^2} = \frac{a}{27b} \cdot \frac{8a}{27b} - \frac{a}{9b^2} = \frac{a}{27b^2}$$

$$\boxed{\text{Rta: } P_c = \frac{a}{27b^2}; T_c = \frac{8a}{27Rb}; V_c = 3nb}$$

b) Si hay un ciclo $\Delta E = 0$ pues finales de estados

$$\Rightarrow \Delta S = 0 \text{ por lo mismo}$$

$$\Delta S = 0 = \oint \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int dQ \Rightarrow Q = 0$$

$$\therefore \Delta E = 0 = Q - W = -W \Rightarrow W = 0 \therefore \text{las áreas son iguales}$$

$$\text{c) Si } \overline{P} = \frac{P}{P_c}; \overline{V} = \frac{V}{V_c}; \overline{T} = \frac{T}{T_c} \quad \cancel{\overline{P} \cdot P_c + \frac{n^2 a}{V^2}} (\overline{V} \cdot V_c - nb) = nR \overline{T} \cdot T_c$$

$$\Leftrightarrow \cancel{\frac{a}{27b^2} + \frac{a}{V \cdot 3nb}} (\overline{V} \cdot 3nb - nb) = nR \overline{T} \cdot \frac{8}{27Rb} \Leftrightarrow$$

$$\Rightarrow \frac{\bar{P} + a}{27b^2} = P \quad \bar{V}3nb = V \quad \bar{T} \frac{8a}{27Rb} = T$$

$$\Rightarrow \left(\frac{a}{27b^2} \bar{P} + \frac{a^2a}{\bar{V}^2 9b^2} \right) (\bar{V}3nb - nb) = nR \frac{8a}{27Rb} \bar{T}$$

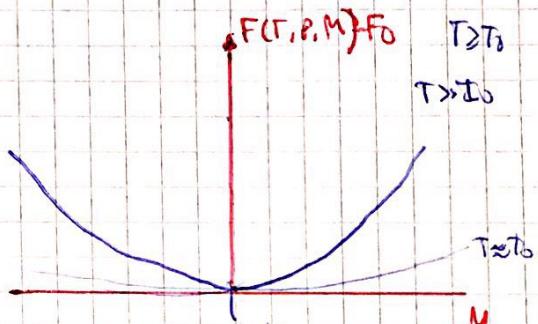
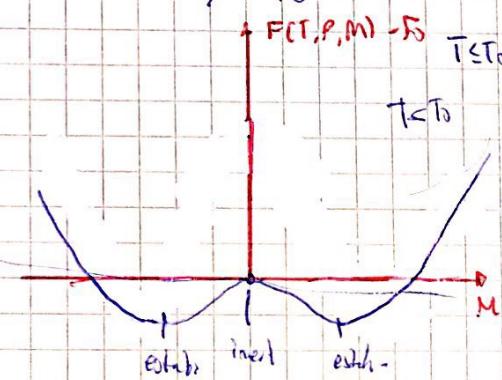
$$\text{en } \frac{a}{27b^2} \left(\bar{P} + \frac{3}{\bar{V}^2} \right) (3\bar{V} - 1) nb = \frac{8}{27} \frac{n\alpha \bar{T}}{b^2}$$

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

Ejercicio 14

$$F(T, P, M) = F_0(T, P) + \frac{a}{2}(T - T_0)M^2 + \frac{b}{4}M^4$$

a) Graficar: $T > T_0, T \leq T_0$



A medida que T se acerque a T_0 , aparecen muchos equilibrios y el sistema no puede decidir en cual estar. En todos los casos, una vez se pasa $T < T_0$ el sistema tiene un eje inestable del cual se move por cualquier perturbación mínima al que forman y quedan magnetizados pero es estable.

$$\text{b)} \quad \frac{a}{2}(T - T_0)M^2 + \frac{b}{4}M^4 = 0 \Leftrightarrow M^2 = 0 \text{ ó } M^2 \left[M^2 + \frac{2a}{b}(T - T_0) \right] = 0$$

$$\Rightarrow M = \pm \sqrt{(-4) \cdot \frac{2a}{b}(T - T_0)} = \pm \sqrt{-\frac{2a}{b}(T - T_0)} \quad \text{en } T \geq T_0 \text{ no hay raíz, solo } M=0 \text{ es solución (paramagnético) que gráficamente se ve estable}$$

$$M_0 = \sqrt{\frac{2a}{b}(T - T_0)}, M_{\pm} = \pm M_0$$

en $T \leq T_0$ tenemos dos soluciones (ferromagnéticas) que claramente son estables, mostrando que paramagnetismo inestable

c) en $T \geq T_0$ energy in salvo

$$F(T, P, M) = F_0(T, P) \quad T \geq T_0$$

$$F(T, P, M) = F_0(T, P)$$

$$\Delta C_p = C_p^T - C_p^P$$

$$C_p = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_P \quad i \quad F = E - TS \quad dS = \frac{\partial Q}{\partial T}$$

$$dF = dQ - dW - TdS - SdT$$

$$\Rightarrow dF = dQ - TdS - SdI - \underbrace{dW}_{= 0 \text{ sp.}}$$

En el cambio de fases $T = \text{cte}$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_P = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_P - T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_P - S$$