

PROPEDEÚTICO TERMODINÁMICA, TAREA 1

Ejercicio 1: Clasificar los sistemas siguientes como abiertos, cerrados o aislados:

- a) un gas en un recipiente rígido, impermeable y con paredes adiabáticas;
- b) un gas en un contenedor rígido, impermeable y con paredes diatérmicas;
- c) una solución acuosa de azúcar con una frontera permeable solamente al agua, inmersa en un gran recipiente de agua.

Ejercicio 2: Determinar si los sistemas siguientes están en estados de equilibrio o de no-equilibrio:

- a) una esfera cayendo en un líquido viscoso habiendo alcanzado su velocidad terminal;
- b) una cantidad de aire que ha estado por un largo tiempo en un contenedor de paredes rígidas, impermeables y adiabáticas;
- c) una cantidad de aire que ha estado por un largo tiempo en un contenedor de paredes rígidas y permeables, en contacto con el entorno de temperatura fija.

Ejercicio 3: ¿Cierto o falso?

- a) un sistema aislado es adiabático;
- b) un sistema adiabático es aislado;
- c) un sistema encerrado por una frontera adiabática, rígida e impermeable está necesariamente en equilibrio termodinámico.

Ejercicio 4: Mostrar que la ecuación de estado de Van der Waals

$$[P + a(N/V)^2](V - Nb) = Nk_B T$$

se puede escribir como una expansión del virial:

$$pV = Nk_B T + B(T)p + \dots$$

Calcular $B(T)$ como función de a y b . ¿Puede $B(T)$ cambiar de signo?

Ejercicio 5: ¿Pueden intersectarse dos isothermas ($T_1 \neq T_2$) de un sistema dado?

Ejercicio 6: Un gas ideal cerrado y a temperatura T constante se mantiene en un volumen V_1 gracias a un pistón que se desplaza verticalmente. El pistón tiene masa m_1 y área A . Se desprecia la presión exterior así como las fuerzas de fricción que se ejercen sobre el pistón. A $t = 0$, se quita bruscamente una parte de la masa del pistón, que adquiere una nueva masa $m_2 < m_1$. En una

aproximación cuasi-estática, escribir la ecuación de evolución de la altura $h(t)$ del piston. Resolver esta ecuación para tiempos cortos y tiempos largos.

Ejercicio 7: Consideramos la forma diferencial

$$\vec{F} \cdot d\vec{x} = (x^3 - y^2)dx + xdy.$$

Determinar si es exacta o no. Calcular la integral de $d\vec{F}$ a lo largo de la diagonal que va de (0,0) a (1,1); misma pregunta para el contorno triangular que va de (0,0) a (1,1) pasando por (1,0); *idem* pasando por (0,1).

Ejercicio 8: Pensar en un método experimental basado en la ecuación de estado del gas ideal para determinar la masa de una molécula de este gas.

Ejercicio 9: Sean 3 variables x, y, z que se pueden expresar cada una como función de las otras dos: $x = x(y, z)$, $y = y(x, z)$ y $z = z(x, y)$ (un ejemplo es P, V y T en $PV = nk_B T$). Mostrar las relaciones generales:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z},$$

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

PROPEDEÚTICO TERMODINÁMICA, TAREA 2

Recordatorio sobre unidades de presión, temperatura y constantes:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2} \text{ (SI)};$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa};$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa} = 101.325 \text{ kPa} = 1.01325 \text{ bar};$$

$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273.15;$$

$$R = 8.31... \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1};$$

$$N_A = 6.02...10^{23};$$

$$k_B = R/N_A = 1.38...10^{-23} \text{ J K}^{-1};$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ kg m}^2 \text{ s}^{-2} \text{ (SI)}.$$

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}.$$

Ejercicio 1: Calcular el trabajo ΔW recibido por un gas ideal durante una compresión de un volumen inicial V_1 a un volumen final V_2 , a temperatura constante (trabajo isoterma).

Ejercicio 2: Misma pregunta para un gas descrito por la ecuación de estado de Van der Waals, $[P + a(N/V)^2](V - bN) = Nk_B T$, donde N = número de partículas.

Ejercicio 3: Durante un proceso cíclico, el entorno ejerce una presión $P_e(t)$ dependiente del tiempo sobre un sistema dado, por ejemplo con un pistón. Suponemos que durante un ciclo se mide simultáneamente la presión $P_e(t)$ y el volumen $V(t)$ del sistema. Se grafica la curva paramétrica correspondiente en coordenadas (V, P_e) , que resulta cerrada dado que se trata de un ciclo. Mostrar que el trabajo recibido por el sistema, $-\oint P_e dV$, es igual a la área (algebraica) encerrada por el contorno.

Ejercicio 4: Aplicación del ejercicio anterior. Se supone que el pistón es sin fricción (las paredes del cilindro no ejercen fuerzas tangenciales sobre el pistón). Si el pistón se mueve muy lentamente (proceso cuasi-estático) ¿cuál es la relación entre la presión externa P_e ejercida sobre el pistón y la presión P adentro del sistema? Plotear de manera cualitativa el ciclo compresión-expansión en el plano (V, P_e) y deducir el trabajo total recibido por el sistema durante un ciclo. Demostrar que si $T = cst$, este trabajo es nulo.

Ejercicio 5: Ahora se ejercen fuerzas de fricción sobre el pistón, que tiene área A . Este se mueve solamente si hay una diferencia de presión entre los dos lados, es decir si el módulo de la fuerza total de presión sobre el pistón excede cierto valor $f_c > 0$. Como en el ejercicio anterior, plotear de manera cualitativa

la trayectoria $(V(t), P_e(t))$ en el plano durante una compresión-expansión cíclica a $T = cst$ y determinar el signo del trabajo recibido $-\oint P_e dV$.

Ejercicio 6: Mostrar que durante un proceso adiabático, es decir con $\delta Q = 0$, además de su ecuación de estado, un gas ideal satisface la relación $TV^{\gamma-1} = cst$ con $\gamma = C_p/C_v$. (Recordar que $C_p - C_v = Nk_B$ para el gas ideal donde N es el número de partículas.) Deducir el trabajo recibido por el sistema para cambiar su volumen de V_1 a V_2 (trabajo adiabático).

Ejercicio 7: Un martillo de 0.5 kg choca a velocidad de 30 km/h con un clavo en una pared. ¿Cuántas calorías de calor se generan en este proceso?

Ejercicio 8: Calcular el cambio de energía interna de 132 mol de gas ideal diatómico que se calientan de 6 a 26 °C. ¿Cual sería la velocidad de una masa de 1000 kg con esa misma energía cinética? Misma pregunta para la cantidad de aire arriba de la ciudad de México hasta una altura de 1 km (se supone la presión constante = 1 atm).

Ejercicio 9: La energía interna del gas de Van der Waals monoatómico está dada por $U = \frac{3}{2}Nk_B T - aV(N/V)^2$ donde N es el número de partículas. Calcular C_v y C_p para este gas.

Ejercicio 10: Calcular la nueva temperatura (en °C) cuando el nitrógeno a $P = 1$ atm y $T = 21^\circ\text{C}$ sufre una compresión adiabática a 2.3 atm ($\gamma = 1.404$ para el nitrógeno).

PROPEDEÚTICO TERMODINÁMICA, TAREA 3

Ejercicio 1: Vimos en clase que una expansión adiabática enfría un gas y que una compresión adiabática lo calienta. Explicar cualitativamente porqué es así con argumentos microscópicos (recordamos que un gas ideal está formado de partículas libres).

Ejercicio 2: Expansión libre. Dos recipientes con paredes adiabáticas de volumen V_1 y V_2 pueden comunicar por un canal, inicialmente cerrado con una llave. Un gas ideal a temperatura T_1 se encuentra en V_1 y V_2 está vacío. Se abre la llave. ¿Cuál es la temperatura del gas en el nuevo estado de equilibrio?

Ejercicio 3: Calcular el trabajo recibido por un gas encerrado en una membrana esférica con tensión superficial $\sigma (> 0)$ cuando la esfera varia su radio de R a $R + dR$. La presión exterior es una constante P_0 . Recordamos que el trabajo que cuesta cambiar el area A de una membrana de una cantidad dA es σdA . Deducir que $P - P_0 = 2\sigma/R$ en equilibrio o durante un proceso cuasi-estático (ley de Poisson).

Ejercicio 4: Una botella de aire comprimido (presión P_b , volumen V_b y temperatura T_0) infla un globo inicialmente desinflado de tensión superficial σ . Se desprecian intercambios de calor con el entorno, que tiene una presión P_0 constante. Usando el ejercicio anterior determinar las ecuaciones que relacionan la temperatura final T_f y el radio final R_f del globo. Calcular T_f y R_f suponiendo que $P_0 = 0$ y V_b es pequeño. Comparar con el Ejercicio 2 y discutir.

Ejercicio 5: Un recipiente vacío de volumen V y cerrado con una llave está rodeado por aire (gas ideal) a temperatura T_0 y presión P_0 . Se abre por un instante muy breve la llave y se cierra. ¿Cual es la nueva temperatura del gas en el recipiente?

Ejercicio 6: Calorimetría. Dos sustancias de temperatura T_1 y T_2 aisladas termicamente del entorno y de capacidades caloríficas $C_V^{(1)}$ y $C_V^{(2)}$ consideradas como constantes están en contacto térmico. ¿Cuál es la temperatura final del sistema en ausencia de trabajo generado o recibido por sistema?

Ejercicio 7: Imaginemos ahora que las dos fuentes descritas en el Ejercicio 6 pueden transferir calor de una a la otra no por contacto directo sino por medio de un motor reversible (un ciclo de Carnot). ¿Cual es la temperatura final de las fuentes?

Ejercicio 8: Un refrigerador reversible extrae 29 kJ de calor de un reservorio de calor y entrega 56 kJ de calor a un reservorio a 300 K. ¿Cuál es la temperatura del reservorio de donde el calor es extraído?

Ejercicio 9: El calor generado por la combustión de gasolina es 47 kJ mol^{-1} . Si una maquina opera entre 1500 K y 750 K, ¿a que altura máxima puede elevar 5 mol de gasolina un objeto de 400 kg?

Ejercicio 1: Durante un proceso isotérmico con temperatura T_1 , se expande lenta y reversiblemente con un pistón un gas ideal de un volumen V_A a un volumen V_B . Calcular el cambio $S_B - S_A$ de la entropía del sistema. (Recordamos que $dU = C_v dT$ para un gas ideal.)

¿Este cambio es positivo o negativo?

Interpretar el signo. (¿Qué representa concretamente $\int_A^B T_1 dS$ para el gas?)

Ejercicio 2: Un gas ideal a temperatura T_1 se encuentra en un recipiente de volumen V_A , separado por una pared de otro recipiente vacío de volumen $V_B - V_A > 0$. Los recipientes están aislados del entorno por paredes adiabáticas. Se remueve de repente la pared de separación (expansión libre) y el gas ocupa el volumen V_B .

Tomando en cuenta los resultados de la expansión libre para el gas ideal (Ejercicio 2, tarea 3) y recordando que la entropía es una cantidad de estado, explicar por qué el resultado del Ejercicio anterior se puede aplicar para calcular el cambio de entropía del gas en el presente problema.

Deducir si el proceso es reversible o irreversible.

Ejercicio 3: Sea un sistema siguiendo un proceso reversible durante el cual recibe calor pero no cambia de volumen ni recibe materia ($dN = 0$). La energía interna varía de U a $U + dU$ durante el proceso. Mostrar que se cumple:

$$dU = TdS.$$

Ejercicio 4: Mostrar que otra manera de formular la segunda ley para un proceso irreversible consiste en escribir $dS = \delta Q/T + d_i S$. $d_i S$ se llama producción de entropía. ¿Cuál es su signo?

Ejercicio 5: Determinar la variación de entropía ΔS de un material con capacidad calorífica C que se calienta o enfría (de manera reversible) de una temperatura T_1 a una temperatura T_f . Se supone C constante, independiente de la temperatura.

Ejercicio 6: Consideramos un sistema compuesto de dos cuerpos aislados del entorno, de volúmenes constantes, con temperaturas respectivas iniciales T_1 y T_2 , capacidades caloríficas a volumen constante C_1 y C_2 , y que se ponen en contacto térmico. Vimos en el Ejercicio 6, tarea 3, que el valor final de la temperatura del sistema es $T_f = (C_1 T_1 + C_2 T_2)/(C_1 + C_2)$. Un cambio infinitesimal de la entropía total se nota dS y por aditividad de esta cantidad,

$$dS = dS_1 + dS_2,$$

donde $dS_{1,2}$ son los cambios de entropía de los dos cuerpos.

En su opinion, ¿el proceso en este sistema es reversible o irreversible?

¿Cuál es el signo de dS durante el proceso?

Recordando que la entropía es una cantidad de estado, explicar por qué el resultado del Ejercicio anterior se puede aplicar para calcular los cambios ΔS_1 y ΔS_2 . Deducir ΔS , comprobar su signo y confirmar si el proceso es reversible o irreversible.

Ejercicio 7: Sea un sistema A y su entorno E , el resto del universo, con el cual A interactúa. El sistema $A+E$ representa todo el universo y es aislado en principio. Mostrar que si A realiza un ciclo irreversible (por ejemplo, A es un motor menos eficiente que un motor de Carnot), entonces:

$$\Delta S_E > 0.$$

Discutir este resultado.

Ejercicio 8: El calor específico C_p de un material está dado por:

$$C_p = a + bT,$$

con $a = 20.35 \text{ J K}^{-1}$ y $b = 0.20 \text{ J K}^{-2}$. Calcular el cambio de entropía cuando la temperatura sube de 17.5°C a 20.3°C .

Ejercicio 9: Las células vivas en un organismo son sistemas abiertos que intercambian energía y materia con el exterior. Sin embargo son sistemas de baja entropía, donde esta puede decrecer en el tiempo, $dS < 0$. Explicar cómo esto es posible y cómo la segunda ley sigue válida en este caso.

Ejercicio 1: Sea un sistema hidroestático (es decir un fluido en reposo sin gradientes espaciales en sus variables macroscópicas) totalmente aislado del entorno y en equilibrio, es decir con $U = cst$, $V = cst$, $N = cst$, $S = cst...$ Con una pared ficticia, se divide el sistema en dos subsistemas de volúmenes V_1 y V_2 constantes ($V_1 + V_2 = V$). Dado que la pared es ficticia, estos subsistemas son abiertos. El número de partículas en cada subsistema, N_1 y N_2 , no tiene la restricción de ser constantes, siempre cuando la suma $N_1 + N_2 = cst = N$. Similarmente, las energías internas y las entropías pueden fluctuar, pero $U_1 + U_2 = U$ y $S_1 + S_2 = S$. Suponemos que cada subsistema tiene presión P_1 y P_2 , respectivamente; temperatura T_1 y T_2 ; potencial químico μ_1 y μ_2 . Usando la primera ley, demostrar que en equilibrio:

$$P_1 = P_2; \quad T_1 = T_2; \quad \mu_1 = \mu_2.$$

Ejercicio 2: Sea un sistema aislado como en el Ejercicio anterior, ahora dividido en dos partes 1 y 2 por un pistón que no tiene fricción. Si T_1 , T_2 son las temperaturas de los dos subsistemas y P_1 , P_2 las presiones, encontrar las condiciones de equilibrio termodinámico del sistema

- 1) si el pistón es una frontera impermeable y adiabática;
- 2) si el pistón es una frontera impermeable y diatérmica (permite intercambios de calor).

Ejercicio 3: Usando el mismo método que en clase, mostrar a partir de la primera ley las siguientes relaciones de Maxwell para un sistema hidroestático cerrado:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S \quad (\text{M2})$$

(tomando variables P y S independientes) y:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \quad (\text{M1})$$

(variables P y T).

Ejercicio 4: Utilizando el hecho que S es función de U , V y N (sistema con un solo componente químico) mostrar que

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\mu}{T}\right)\right)_{U,N} + \left(\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{p}{T}\right)\right)_{U,V} = 0.$$

¿Cómo esta relación se modifica si hay varios componentes químicos?

Ejercicio 5: Del Ejercicio anterior, deducir que para un gas ideal:

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\mu}{T} \right) \right)_{U,N} = -\frac{k_B}{V}.$$

Deducir también que para un gas ideal:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \frac{Nk_B}{V}.$$

Ejercicio 6: Recordamos que para un proceso reversible, $dS = \delta Q/T$. Entonces, la capacidad calorífica C_P se puede expresar como:

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P.$$

Usando (M1), deducir que

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P.$$

Ejercicio 7: Sea un pistón de área A que comprime un gas de presión P y volumen V . Cuando el pistón se mueve, las paredes del recipiente ejercen sobre este una fuerza tangencial de fricción, de modulo total f_c (ver Tarea 2, Ejercicio 5).

a) Calcular el trabajo δW recibido por el gas cuando su volumen cambia de dV .

b) Suponemos que el gas recibe calor (δQ) y trabajo (δW) durante algún proceso infinitesimal. Escribiendo la primera ley de dos manera diferentes, deducir una expresión para el cambio de entropía dS .

c) ¿Se cumple la segunda ley? ¿ El proceso es reversible o irreversible?

Ejercicio 1: Sea una cinta elástica de hule que adopta una longitud L cuando se le aplica una tensión f . Mostrar que para desplazamientos entre estados de equilibrio:

$$dU = TdS + fdL + \mu dN,$$

donde μ es el potencial químico y N el número de partículas (proporcional a la masa) que constituyen el elástico.

- Derivar la ecuación de Euler para este sistema.
- Derivar un análogo de la relación de Gibbs-Duhem.
- Calcular la diferencial dG de la energía de Gibbs $G = U - fL - TS$.

Ejercicio 2: Suponemos que la energía interna de una cinta elástica de hule está dada por:

$$U = \theta \frac{S^2 L}{N^2},$$

donde L es la longitud de la cinta, N el número de partículas de la cinta, S su entropía y θ una constante.

- Averiguar que esa expresión tiene las propiedades esperadas de una energía interna.
- Calcular el potencial químico μ de la cinta y su tensión.

Ejercicio 3: Consideramos una cinta elástica cuya longitud está dada por la ecuación de estado:

$$L = \theta M \frac{f}{T},$$

con f es la tensión aplicada, M la masa de la cinta ($\propto N$), T la temperatura y θ una constante.

Calcular $\left(\frac{\partial C_L}{\partial L}\right)_T$, donde C_L es la capacidad calorífica del elástico a longitud constante. [Se podrá mostrar que $(\partial C_L / \partial L)_T = (\partial[f - T(\partial f / \partial T)_L] / \partial T)_L$.]

Ejercicio 4: Usando dG en el Ejercicio 1, deducir la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{L,N}$$

para la cinta.

Deducir el cambio de entropía dS del hule descrito por la ecuación de estado del Ejercicio 3 cuando se incrementa de manera infinitesimal la tensión de f a $f + df$, manteniendo T y N constantes.

Ejercicio 5: Misma pregunta que en el Ejercicio 4: calcular ΔS cuando la fuerza cambia de f a $f + \Delta f$, donde Δf puede ser grande.

Ejercicio 6: De manera análoga al hecho que el calor fluye de un sistema caliente a un sistema más frío en contacto, queremos mostrar en este ejercicio que la materia fluye entre dos sistemas con potenciales químicos diferentes.

Consideramos un sistema aislado subdividido en dos compartimentos, con número de partículas N_1 y N_2 , respectivamente. Una frontera rígida pero permeable permite el flujo de partículas entre los dos compartimentos. Inicialmente, se prepara los subsistemas con potenciales químicos μ_1 y μ_2 diferentes, a la misma temperatura T . Mostrar que los cambios de N_1 y de la entropía total S satisfacen la relación:

$$dS = - \left(\frac{\mu_1}{T} - \frac{\mu_2}{T} \right) dN_1.$$

Deducir de la segunda ley que la materia fluye hacia el subsistema de menor μ .

Ejercicio 7: Mostrar que para un sistema hidroestático (donde el trabajo recibido es $-PdV$), se cumple:

$$U = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

y

$$G = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T,$$

donde F y G son las energías de Helmholtz y Gibbs, respectivamente.

Ejercicio 1: Sea un sistema cerrado ($N = cst$) descrito por la ecuación de estado de Van der Waals:

$$[P + a(N/V)^2](V - Nb) = Nk_B T.$$

Determinar la temperatura crítica T_c , tal que sobre esta isoterma existe un volumen donde

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0.$$

Determinar también el volumen crítico V_c y la presión crítica P_c correspondiente.

Ejercicio 2: En el punto crítico del ejercicio anterior, ¿qué se puede decir de las densidades del líquido y del gas?

Ejercicio 3: Mostrar, para un sistema en general, que la capacidad calorífica a presión constante definida como

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P,$$

se puede re-escribir como:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Usando una relación de reciprocidad (ver tarea 1, ejercicio 10), deducir que:

$$C_p = -T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}.$$

Ejercicio 4: Usando el resultado del ejercicio anterior, ¿qué se puede decir de C_p en un punto crítico T_c ? Interpretar.

Ejercicio 5: Mostrar que la ecuación de Clausius-Clapeyron para la curva de coexistencia $P(T)$ entre dos fases α y β se puede re-escribir como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h^{(\alpha)} - h^{(\beta)}}{T(v^{(\alpha)} - v^{(\beta)})},$$

donde $h^{(\alpha,\beta)}$ son las entalpías específicas ($H^{(\alpha,\beta)}/N$) de las dos fases en coexistencia a temperatura T .

Ejercicio 6: Mostrar que, a presión y temperatura constantes, la cantidad

$$L = T(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})$$

representa el calor que hay que entregarle al sistema para transformar una partícula (o una unidad de masa si s representa la entropía por unidad de masa) de la fase (α) en la fase (β) . L es el **calor latente** o **calor latente específico**.

Sea (β) la fase menos densa. Supongamos si mostrarlo que $s^{(\beta)} > s^{(\alpha)}$, por lo tanto $L > 0$. ¿El signo de L le parece en acuerdo con la experiencia cotidiana?

Ejercicio 7: Un material mono-componente puede estar en una fase (α) , descrita por la ecuación de estado:

$$P = aT + b\mu,$$

donde a y b son funciones positivas de la temperatura T , y μ es el potencial químico. El material puede también estar en una fase (γ) , con ecuación de estado:

$$P = cT + \frac{d}{T}\mu^2,$$

donde c y d son funciones positivas de T , $d > b$ y $c < a$.

– De la condición de equilibrio de Gibbs, determinar la curva de coexistencia $P(T)$ donde ocurre la transición de fase.

– Recordando que $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v$, determinar el cambio de densidad cuando el material sufre la transformación de la fase (α) a la fase (γ) .

Ejercicio 8: Sea un sistema mono-componente con 2 fases, (α) y (β) . Mostrar que la curva donde el equilibrio entre las dos fases ocurre (línea de transición) en el plano $\mu - T$ está dada por la ecuación diferencial:

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{s^{(\beta)}v^{(\alpha)} - s^{(\alpha)}v^{(\beta)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}.$$

PROPEDEÚTICO TERMODINÁMICA, PROBLEMAS ADICIONALES

1) Sea un sistema con ecuación de estado para la energía interna:

$$U = K \frac{S^3}{NV},$$

con K una constante, S la entropía, N el número de partículas y V el volumen.

– Derivar T , P y μ como funciones de (S, V, N) . ¿Son expresiones intensivas?

– Escribir la ecuación de Euler, que relaciona de manera general U a las variables T , S , P , V , μ y N de un sistema. Averiguar que esa ecuación se cumple en este caso particular.

2) Energía libre de Gibbs:

a) Escribir la diferencial dG de la energía libre de Gibbs dada por $G = U - TS + PV$ para un sistema hidroestático, usando las notaciones habituales (P , V , T , S , N y μ).

b) ¿Cuales son las variables naturales de G ?

c) Demostrar que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu$$

y que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S.$$

3) Una sustancia compuesta de N partículas de un solo componente químico se caracteriza, en su fase líquida, por su energía libre de Gibbs dada por:

$$G_l = Na \left(\frac{P}{T}\right)^{1/2},$$

donde el índice l indica “líquido”, T es la temperatura, P la presión y $a > 0$ una constante. Similarmente, cuando las N partículas están en la fase sólida (s), la energía libre de Gibbs sigue la ley:

$$G_s = Nb \left(\frac{P^2}{T}\right)^{1/3},$$

con $b > 0$ otra constante.

a) Escribir el criterio general de equilibrio entre dos fases de cualquier sistema mono-componente.

b) Deducir la curva de coexistencia P como función de T entre las dos fases en este ejemplo. [Se podrá usar el 1c).]

c) Usando el 1c), calcular las entropías específicas $s_l = S_l/N$ y $s_s = S_s/N$ de las fases líquidas y sólidas, respectivamente. Deducir el calor latente $T(s_l - s_s)$ de la transición como función de T .