

IV - Temas 5, 6 y 7. Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell.

1. Prob. 5.3-1. Encontrar la ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico en las representaciones de Helmholtz, entálpica y de Gibbs. Encontrar las ecuaciones de estado por diferenciación de la ecuación fundamental.

2. Prob. 5.3-7. La entalpía de un sistema particular es

$$H = AS^2N^{-1} \ln \frac{P}{P_0}$$

donde A es una constante positiva. Calcular la capacidad molar a volumen constante como función de T y P .

3. Prob. 5.3-10. Mostrar que el potencial de Helmholtz de una mezcla de gases ideales es la suma de los potenciales de Helmholtz de cada gas individual. Esta propiedad de aditividad no se cumple para otros potenciales expresados en término de sus variables naturales. Compruébalo para el caso del potencial de Gibbs e interpreta el resultado en término del teorema de Gibbs y la expresión de la entropía de la mezcla.

4. Prob. 5.3-14. Dado un mol de un sistema determinado, conocemos que la cantidad $(v + a)f = Y(T)$; es decir, sólo es función de la temperatura (v es el volumen molar, f el potencial de Helmholtz molar, a una constante e $Y(T)$ una función desconocida de la temperatura). También sabemos que la capacidad calorífica molar $c_v = b(v)T^{1/2}$, donde $b(v)$ es una función, también desconocida, del volumen.

a) Calcular $Y(T)$ y $b(v)$.

b) Se lleva al sistema de un estado inicial (T_0, v_0) a otro final (T_f, v_f) . Disponemos de un reservorio térmico (T_r) y una fuente de trabajo reversible. ¿Cuál es el máximo trabajo que puede proporcionarse a la fuente de trabajo reversible?

5. Prob. 6.2-2, modificado. Un cilindro contiene dos fluidos ideales de van der Waals (constantes características: a_1, b_1, c_1 y a_2, b_2, c_2 separados por un pistón interno móvil. Tenemos un mol de cada fluido. El sistema está en contacto con un reservorio térmico a temperatura T . Calcular el potencial de Helmholtz del sistema compuesto como función de T y del volumen de cada gas V_1

y V_2 . Obtener un ecuación que relacione V_1 con V_2 para el estado de equilibrio si el volumen total $V = V_1 + V_2$ es fijo y conocido. Mostrar que la ecuación es la misma que se obtendría imponiendo la igualdad de presiones. La ecuación es muy difícil de resolver analíticamente. Resolverla con datos numéricos concretos: supongamos que el gas 1 es He y el 2 es CO_2 , $T = 300$ K y $V = 5$ litros. Buscar en una tabla los valores de las constantes y representar en una sola gráfica las funciones $RT/(V_1 - b_1) - a_1/V_1^2$ y $RT/(V_1 - b_1) - a_1/V_1^2$. ¿Cuánto valen V_1 y V_2 Si doblamos cuasiestáticamente el volumen total, ¿cuáles son los nuevos volúmenes y el trabajo hecho por el sistema?.

6. Prob. 6.3.-3.(modificado) Mostrar que para un gas ideal de van der Waals

$$h = -\frac{2a}{v} + RT \left(c + \frac{v}{v-b} \right)$$

donde h es la entalpía molar. Asumamos que el fluido pasa a través de un dispositivo poroso expandiéndose de v_i a v_f . Encontrar la temperatura final T_f en función de la temperatura inicial T_i y los datos dados.

Evaluar el cambio de temperatura si el gas es CO_2 , la temperatura media del gas en el proceso es de 0°C , la presión media 10^7Pa y el cambio en presión 10^6Pa . La capacidad calorífica relevante, c_p , del CO_2 a esa temperatura es 29.5 J/mol-K. Realizar los cálculos sólo hasta primer orden en b/v y a/RTv . Comparar los resultados con los que se observarían realmente, considerando las isoentálpicas verdaderas, experimentalmente medidas, del CO_2 ¿En qué estado físico se encuentra el CO_2 en las condiciones dadas? (Gráfica en problema 16).

7. Prob. 7.2-3 Mostrar que la relación

$$\alpha = \frac{1}{T}$$

implica que c_p es independiente de la presión

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P} \right)_T = 0$$

8. Prob. 7.4-3 Evaluar el cambio en temperatura en una expansión libre infinitesimal de un gas ideal simple. Discute lo que pasa si el cambio no es infinitesimal.
9. Prob. 7.4-12 Una bola de masa 10gr se desliza en el interior de un tubo vertical de sección 2cm^2 . El fondo del tubo está conectado a un recipiente 5 litros de volumen lleno de oxígeno a una temperatura de 30°C . La boca del tubo está abierta a la atmósfera, que se encuentra a una presión de 10^5Pa y temperatura de 30°C . ¿Cuál es el periodo de las oscilaciones verticales de la bola? Asumir que las compresiones y expansiones del oxígeno son suficientemente lentas como para que puedan ser consideradas casiestáticas y suficientemente rápidas para ser adiabáticas. Considerar al oxígeno como un gas ideal con capacidad calorífica molar

$$c_p = 26,20 + 11,49 \times 10^{-3}T - 3,223 \times 10^{-6}T^2$$

donde c_p viene dada en J/mol y T en kelvins.

10. Prob. 7.4.-13 Calcular el cambio en la energía interna molar de un sistema que sufre un proceso de estrangulamiento y en el cual el cambio en presión es dP . Expresar el resultado en término de los parámetros estándar.
11. Prob. 7.4-17 Se observa que en un proceso adiabático con un decrecimiento del volumen molar del 1% se produce un cambio en el potencial electroquímico μ . ¿Cuál debe ser el cambio porcentual en volumen en un proceso isoterma para tener el mismo cambio en potencial electroquímico que en el caso anterior?
12. Prob. 7.4-21 Un sistema tiene un mol de una determinada substancia. Sean A y B dos estados termodinámicos del mismo que descansan en la curva $Pv = \text{constante}$. A lo largo de esta curva hemos medido las siguientes propiedades: $c_p = Cv$, $\alpha = D/v^2$ y $k_T = Ev$ con C , D y E constantes. Calcular T_B y las diferencias en energía molar ($u_A - u_B$) en función de T_A , P_A , v_A , v_B y C , D , E .
13. Prob. 7.4-23 Un sistema se expande siguiendo una línea recta en el plano $P - v$, desde un estado inicial (P_0, v_0) a otro final (P_f, v_f). Calcular el calor transferido por mol al sistema en este proceso. Asumiremos que α , k_T y c_p son conocidas a lo largo de la isócara $v = v_0$ y la isóbara $P = P_f$; de hecho basta con conocer:

$$\frac{c_v k_T}{\alpha} = AP \quad (\text{para } v = v_0)$$

$$\frac{c_p}{v\alpha} = Bv \quad (\text{para } P = P_f)$$

14. Prob. 7.5-4 Mostrar que para un sistema magnético

$$C_{B_e} - C_I = \frac{\mu_0 T}{\chi_T} \left(\frac{\partial I}{\partial T} \right)_{B_e}^2$$

y

$$\frac{C_{B_e}}{C_I} = \frac{\chi_T}{\chi_S}$$

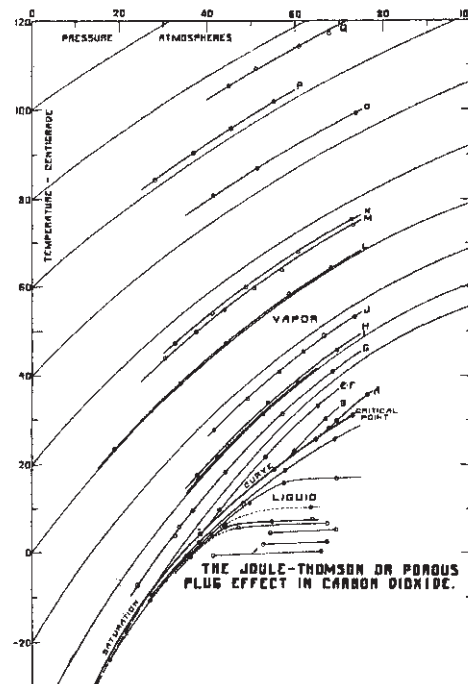
donde C_{B_e} y C_I son capacidades caloríficas y χ_T y χ_S son susceptibilidades:

$$\chi_T \equiv \mu_0 \left(\frac{\partial I}{\partial B_e} \right)_T$$

15. Un sistema termodinámico obedece a la ecuación fundamental

$$U = A \frac{S^3}{NV}$$

siendo A una constante positiva conocida. a) Obtener la ecuación fundamental en representación de Gibbs. b) Obtener la entalpía en función de N, PyT . ¿cuál sería la temperatura final en una expansión de Joule-Thomson si el sistema pasa de una presión P_1 y temperatura T_1 a una presión final menor P_2 . c) Obtener la temperatura final si la expansión es adiabática con los mismos datos iniciales y presión final.



16. La gráfica adjunta representa las isoentálpicas experimentales del CO_2 en un diagrama $T - P$. Determinar el cambio de temperatura que se producirá en un proceso Joule-Thomson si comienza a 72°C y 60 atm y finaliza a 40 atm . a) Calcular el coeficiente de Joule-Thomson a 72°C y 60 atm .

b) ¿Cuál sería el cambio de temperatura calculado suponiendo que el cambio de presión es infinitesimal? Compararlo con el obtenido en a). c) Calcularlo suponiendo que cumple perfectamente la ecuación de van der Waals. Compararlo con el resultado experimental.

17. Los electrones en un metal se comportan aproximadamente como partículas libres que no obedecen a las leyes de la Mecánica Clásica, pero si se cumple la condición

$$T \ll \frac{\hbar^2 N_A^{2/3}}{k_B m} \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3},$$

entonces la energía libre de Helmholtz está dada por:

$$F(T, V, N) = \beta N \left(\frac{N}{V} \right)^{2/3} \left[\frac{3\pi^2}{10} - \frac{R^2}{2\beta^2} \left(\frac{V}{N} \right)^{4/3} T^2 \right]$$

donde $\hbar = 1,05 \times 10^{-34}$ Js, $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹, $R = 8.3145$ J/mol-K, $k_B = R/N_A$ y $m = 9,11 \times 10^{-31}$ kg son constantes universales (de Planck, de Avogadro, de los gases, de Boltzmann y masa del electrón respectivamente) y $\beta = (3/\pi)^{2/3} \hbar^2 N_A^{5/3} / m$.

a) Determinar la entropía, la presión y el potencial químico. b) Escribir la ecuación fundamental en representación energética $U = U(S, V, N)$. Determinar c_V . c) Decir si a temperatura ambiente se puede aplicar la teoría a un metal ordinario como el cobre cuyo volumen molar es 7.14 cm³/mol y tiene un electrón libre por átomo. ¿La capacidad calorífica sería mucho mayor, del mismo orden o mucho menor que para un gas ideal clásico?

18. Una sal paramagnética sólida sometida un campo magnético externo B_e , obedece a la ecuación fundamental siguiente:

$$U(S, I, N) = NRT_0 \exp \left(\frac{S}{NR} + \frac{I^2}{N^2 I_0^2} \right)$$

donde T_0 e I_0 son constantes positivas características de cada material. Los parámetros extensivos relevantes son S , I (momento magnético total de la sal) y N , y para todos los efectos el volumen puede considerarse constante y la presión nula.

a) Obtener la función de Helmholtz en función de T , I y N b) Obtener el campo aplicado B_e en función de I y T . c) Normalmente se opera a B_e dado. Determinar I para B_e y T dadas. c) Determinar el trabajo que hay que hacer para aumentar el campo externo en la sal desde 0 a

B_e a temperatura $T = cte$. Decir explícitamente si es recibido o cedido por la sal. d) Determinar el calor cedido al exterior por la sal en el mismo proceso anterior. e) Determinar la ecuación fundamental en representación de Gibbs, $G(T, B_e, N) = U - TS - IB_e$.

19. Un sistema (sólido) está formado por átomos que pueden encontrarse en el estado A o B. Si a una temperatura T , x es la fracción molar de átomos que se encuentran en el estado A, entonces su energía libre de Gibbs subyacente (es decir x no necesariamente es el valor de equilibrio), está dada por:

$$g(T, x) = \Delta h x + RT[x \ln x + (1-x) \ln(1-x)] - \Delta s T x$$

donde Δh y Δs son constantes, cuyo significado físico es interesante pero irrelevante ahora. La variable x no es independiente, sino que toma un valor dado para temperatura dada. Todo ocurre a presión atmosférica, que puede considerarse constante e igual a cero. Cuestiones: a) ¿A qué temperatura (llámese T_C), habrá un 50% de átomos en estado A? a) Obtener el valor de x en equilibrio a una temperatura dada T . ¿A qué valor tiende x si $T \gg T_C$? ¿A cuál si $T \ll T_C$? c) Obtener la entropía, la entalpía y la energía libre de Gibbs de equilibrio en función de la temperatura. d) Obtener la capacidad calorífica del sistema.

20. Demostrar la relación de Mayer generalizada que da la diferencia entre c_P y c_V :

$$c_P - c_V = \frac{\alpha^2 v T}{\kappa_T}$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica de volumen y κ_T la compresibilidad isoterma. Ayuda: Escribir el diferencial de entropía, dS como función de T y V , multiplicar la ecuación por T (1ª ecuación TdS), reducir las derivadas y finalmente dividirla para un incremento infinitesimal de dT realizado a $P = cte$.

21. Lo mismo que en el problema anterior pero de otra forma: escribir el diferencial de entropía dS como función de T y P , multiplicar por T (2ª ecuación TdS), reducir las derivadas y dividir TdS para un incremento infinitesimal de temperatura dT realizado a $V = cte$.

22. Se tiene un depósito dividido en dos compartimientos (1) y (2), de volúmenes V_1 y V_2 , separados por una pared diatérmica. En el compartimiento (1) hay N moles de un gas no ideal a temperatura T_1 y presión P_1 . El compartimiento (2) está vacío. En un momento dado se abre un orificio en la pared de modo que el gas sale

hasta llenar los dos compartimientos. Al final los dos están llenos a la misma presión y temperatura. a) Explicar muy brevemente qué magnitud física se conserva constante en todo el proceso y por qué. b) Si $V_2 \ll V_1$ (incremento infinitesimal de V) calcular el incremento de entropía y de temperatura en función de las magnitudes experimentales c_P , α y κ_T y de cualquier otro parámetro intensivo o extensivo. ¿Es reversible el proceso?

23. En el problema anterior la sustancia es un gas de van der Waals, en este caso P_1 no es dato, sino que en caso necesario debería deducirse. a) Obtener la energía interna y la entropía molares en función de T y v . b) Obtener el cambio de entropía y de temperatura en el proceso anterior si V_2 no es mucho menor que V_1 . c) Comprobar que para un cambio infinitesimal de volumen ($V_2 \ll V_1$) en un gas de van der Waals el cambio de temperatura coincide con el obtenido en el problema anterior.