

Practica 3: Potenciales Termodinámicos, relaciones de Maxwell y Estabilidad

Problema 1: Considere un gas monoatómico monocomponente.

- Hallar la energía libre de Helmholtz $F(T, V, N)$.
- Halle la entropía y el potencial químico en esta representación.
- Un cilindro, de paredes diatérmicas y rígidas, está sumergido en un baño de temperatura a $T = 0^\circ\text{C}$. En su interior contiene un pistón impermeable móvil que lo separa en dos compartimientos con volúmenes $V_A = 10\text{lt}$ y $V_B = 1\text{lt}$. Cada compartimiento está lleno con un mol del gas. Muestre que el principio extremal para la energía libre de Helmholtz lleva a que la condición de equilibrio sea la igualdad de presiones.
- Si el pistón se mueve externamente de manera cuasiestática hasta que el sistema equilibre. Calcular ΔF en este proceso y el trabajo entregado por el sistema.
- ¿Cuál es el trabajo entregado por el sistema si el pistón se mueve libremente en forma irreversible?

Problema 2: Las ecuaciones de estado de un gas de van der Waals están dadas por:

$$P + \frac{aN^2}{V^2} = \frac{NRT}{V - bN} \quad U = CNRT - \frac{aN^2}{V}$$

- ¿Cómo tiene en cuenta la primera ecuación el hecho que las partículas del gas ocupen un volumen? ¿Qué efecto tiene sobre la presión?
- ¿Cómo se comporta esta ecuación para gases de densidades muy pequeñas?
- Hallar la energía libre de Helmholtz para este gas.
- Hallar el trabajo realizado sobre el sistema en una compresión isotérmica y comparar con el caso de un gas ideal.

Problema 3: Considere una expansión libre de un gas hacia un recipiente donde se ha hecho vacío.

- Probar que para un gas que obedece la ecuación de estado de van der Waals para la presión la variación de temperatura está dada por:

$$\Delta T = \frac{aN}{CR} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right)$$

- Comparar el resultado con el caso de un gas ideal y analizar a que puede deberse el cambio de temperatura.
- Calcular el cambio de temperatura máximo para el O_2 suponiendo $V_i = 10^{-3}\text{m}^3$, $N = 1$. ($a = 0.138 \text{ Pa m}^6$ y $b = 32.6 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$).

Problema 4: Considerar un gas ideal monoatómico.

- Hallar la entalpia y mostrar que para un proceso cuasiestático a presión y número de moles constantes el calor intercambiado por el sistema está dado por: $Q|_{PN} = \Delta H|_{PN}$.
- Hallar las ecuaciones de estado
- Un mol de Neón se encuentra en un cilindro que posee un pistón móvil en uno de los extremos, el cual se encuentra a presión atmosférica. Determinar el calor que debe entregarse para expandir al sistema cuasiestáticamente de $V_i = 20\text{l}$ a $V_f = 50\text{l}$.

Problema 5: Se comprime reversiblemente de 1 a 10 atm una cierta masa de hexano líquido en un recipiente de paredes adiabáticas a temperatura ambiente.

- ¿Se espera alguna variación apreciable de volumen?
- Determinar la magnitud y el signo de la variación de temperatura, asumiendo que es relativamente pequeña y sabiendo que el hexano tiene densidad $\rho = 0.7 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ y el coeficiente de dilatación térmica isobárico es $\alpha = 1,3 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}$ y la capacidad calorífica por unidad de masa a presión constante es $c_p = 25 \frac{\text{J}}{\text{gK}}$.

Problema 6: En el experimento de Joule-Thomson un gas a alta presión se deja pasar a través de un

tabique poroso a una región de baja presión. Este proceso es irreversible. Dependiendo del gas y de las condiciones iniciales, el gas podrá calentarse o enfriarse.

- Considerando que el cilindro que contiene el gas es adiabático, y usando el pasaje de un mol, mostrar que en este proceso la entalpía final es igual a la entalpía inicial.
- Suponiendo un cambio pequeño en las presiones de ambos compartimientos, mostrar que el cambio en temperatura ΔT puede aproximarse por medio de: $\Delta T \approx \left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H \Delta P$, donde $\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H$ es el coeficiente de Joule-Thompson dado por: $\left. \frac{\partial T}{\partial P} \right|_H = \frac{v}{c_p} (\alpha T - 1)$
- Calcular el coeficiente Joule-Thompson para un gas ideal.
- Para un gas que obedece la ecuación de van der Waals, obtener una expresión para la temperatura de inversión, dada por $\alpha T_i = 1$ en función de v . Probar que para el límite de bajas densidades la temperatura de inversión está dada por $T_i = \frac{2a}{Rb}$. Hallar el valor para el oxígeno.
- Mostrar que la expansión de Joule-Thomson es un proceso irreversible evaluando un pequeño cambio de entropía con la presión a entalpía constante $\Delta S \approx \left. \frac{\partial S}{\partial P} \right|_H \Delta P$.

Problema 7: Mostrar que la ecuación fundamental de un gas ideal satisface los criterios de estabilidad intrínseca ¿Es posible que haya más de una fase en un gas ideal?

Problema 8. Graficar la ecuación de estado de van der Waals en el plano P-V y determinar las regiones donde **no se** satisfacen los criterios de estabilidad intrínseca, es decir, las regiones de inestabilidad.

Problema 9: Las células vivas separan el citoplasma del exterior mediante una membrana semipermeable (aproximaremos por ahora al citoplasma como una solución diluida de agua y iones varios). La presión osmótica de la célula corresponde a la de una solución de 0,25M de NaCl.

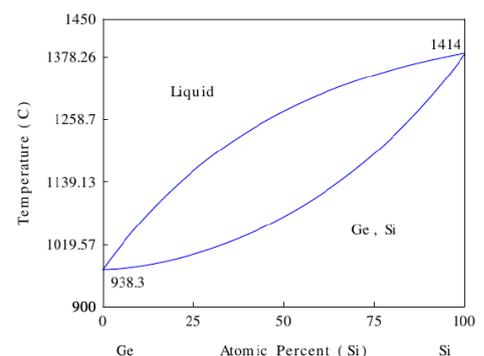
- Calcule la presión osmótica.
- ¿Qué sucede si la célula es sumergida en agua pura?
- ¿Qué ocurre si se la sumerge en una solución salina de 0,3 M?

Problema 10: Se prepara una solución de 4g de hemoglobina en 100 ml de agua. La presión osmótica medida fue de 0,130 atm a 280 K. Estime la masa molar de la hemoglobina.

Problema 11: La concentración de NaCl en el agua de mar es aproximadamente 0,5 M. En el proceso de ósmosis inversa, el agua de mar es forzada a pasar a través de una membrana impermeable a los iones para obtener agua pura.

- ¿Cuál es el trabajo realizado para obtener 1l de agua pura del océano?
- Si el costo de 1kWh de energía eléctrica es alrededor \$0,15, ¿cuál sería el costo en energía para producir 100ml de agua a través del proceso de ósmosis inversa si el rendimiento del uso de la energía eléctrica es del 50 %?

Problema 12: La figura muestra el diagrama T-fracción molar para el sistema binario Ge-Si. Estima gráficamente la menor temperatura en que la solución sólida de composición 60% atómico del Si-40% de Ge estará en equilibrio con la fase líquida. Determinar la composición de dicha fase líquida.



Problema 13: La figura muestra el diagrama T-x_B de dos líquidos parcialmente miscibles. Graficar la energía libre de Gibbs para las temperaturas T₀, T_c y T_f.

