

## Física General II

### Guía N°10: Propiedades Térmicas de la Materia

**Problema 1:** Los efectos de la dimensionalidad en los sistemas físicos es un tema de interés particular. A tal fin, reproducir los resultados de la teoría cinética de los gases ideales, suponiendo que el gas está compuesto de discos rígidos de diámetro  $d$  y está confinado a un recinto bidimensional, de manera tal que el número de moléculas por unidad de superficie resulta  $n$ . En particular,

- calcular el camino libre medio de las moléculas de un gas ideal bidimensional.
- calcular la viscosidad de un gas bidimensional.

**Problema 2:** La ecuación de estado para los gases de *Johannes van der Waals* (1873) expresa que, dados  $n$  moles de gas confinados en un volumen  $V$  se cumple,

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = nRT,$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes que caracterizan el tipo de gas.

- Identificar la temperatura,  $T_c$ , de la isoterma que posee un punto crítico e identificar las ecuaciones para la presión,  $p_c$  y el volumen,  $V_c$ , correspondientes a dicho punto crítico.
- Expresar las constantes  $a$  y  $b$  de la ecuación de van der Waals en términos de la temperatura crítica  $T_c$  y el volumen crítico y también en términos de la temperatura crítica  $T_c$  y de la presión crítica  $p_c$ .
- Calcular el valor del producto  $p_c V_c$  y comparar el resultado con el correspondiente a un gas ideal.

**Problema 3:** Para estudiar el comportamiento de una gas de van der Waals en la proximidad del punto crítico, resulta útil definir las siguientes cantidades reducidas,

$$\pi = \frac{P - P_c}{P_c}, \quad \omega = \frac{V - V_c}{V_c}, \quad \tau = \frac{T - T_c}{T_c}.$$

- Mostrar que reescribiendo la ecuación de van der Waals en términos de las variables  $\pi$ ,  $\omega$  y  $\tau$ , se encuentra que,

$$\left(1 + \pi + \frac{3}{(1 + \omega)^2}\right)(3(1 + \omega) - 1) = 8(1 + \tau),$$

es decir, una ley universal de *estados correspondientes*.

b) Despejando la presión reducida  $\pi$  de la última ecuación, se obtiene,

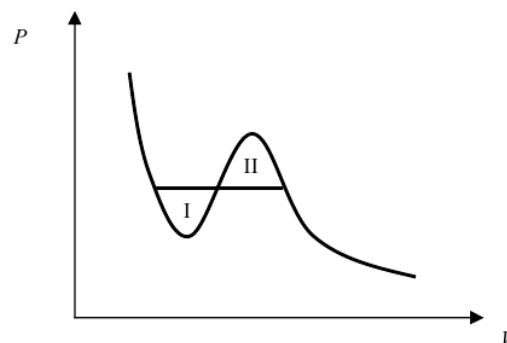
$$\pi = 4 \frac{1 + \tau}{1 + \frac{3}{2}\omega} - \frac{3}{(1 + \omega)^2} - 1.$$

c) En la vecindad del punto crítico se tiene que  $\omega \ll 1$ . Desarrollar la última ecuación en serie de Taylor hasta *cuarto orden* en el parámetro de pequeñez  $\omega$  y mostrar que sobre la isoterma crítica ( $\tau = 0$ ) se obtiene,

$$\pi \approx -\frac{3}{2}\omega^3 \left(1 - \frac{7}{2}\omega\right).$$

Por lo tanto, sobre la isoterma crítica, la presión cambia con el volumen según  $\pi \propto -\omega^\delta$ . El exponente  $\delta = 3$  es uno de los exponentes críticos que definen el comportamiento del fluido en la zona crítica. Los exponentes críticos que corresponden al fluido de van der Waals se conocen como exponentes clásicos o de campo medio.

**Problema 4:** Considerando la representación gráfica de la isoterma de van der Waals, interpretar físicamente la construcción de Maxwell, la cual permite encontrar la presión de la región de coexistencia de fases, igualando las áreas I y II señaladas en la figura.



**Problema 5:** La temperatura crítica del  $\text{CO}_2$  es  $31^\circ\text{C}$  y la presión crítica es  $72,8 \text{ atm}$ . ¿A qué temperatura la presión de este gas es igual al doble de la presión crítica, siendo el volumen igual al volumen crítico?

**Problema 6:** Se denomina presión de vapor de una sustancia, a la presión de la fase gaseosa cuando está en equilibrio con la fase líquida. La humedad relativa es la presión parcial del vapor de agua en el aire, dividida por la presión de vapor del agua a la misma temperatura y expresada como porcentaje. De esta manera, el aire está saturado cuando la humedad relativa es del 100 %.

a) La presión de vapor del agua a  $20^\circ\text{C}$  es  $2,34 \times 10^3 \text{ Pa}$ . Si la temperatura del aire es de  $20^\circ\text{C}$  y la humedad relativa del 60 %, determinar la presión parcial de vapor de agua en la atmósfera (esto es, la presión debida exclusivamente al vapor de agua).

b) En las condiciones del ítem anterior, ¿qué masa de vapor de agua hay en  $1 \text{ m}^3$  de aire, suponiendo al vapor de agua como gas ideal? La masa molar del vapor de agua es  $18 \text{ g/mol}$ .

**Problema 7:** Considerando a la entropía como función de las variables independientes  $T$  y  $V$  y recordando que dado que  $S$  es una función de estado; es decir,  $dS$  es un diferencial exacto, se tiene que

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}.$$

a) Demostrar entonces que a partir de la primera ley de la termodinámica, para cualquier sistema se cumple,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p, \quad (1)$$

independientemente de la ecuación de estado.

b) Usarla ecuación (1) para mostrar que en el caso de un gas ideal,  $U$  es sólo función de  $T$ .

**Problema 8:** Experimentalmente se observa que cuando coexisten dos fases de una sustancia, la presión  $p$  de vapor saturado depende sólo de la temperatura del sistema y no de su volumen,  $p(T)$ .

a) Utilizando la ecuación (1), demostrar la ecuación de Clapeyron,

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v_2 - v_1)}, \quad (2)$$

donde  $v_2$  y  $v_1$  son los volúmenes molares de las fases gaseosa y líquida respectivamente (es decir los volúmenes por mol) y  $\lambda$  es el calor latente molar de vaporización de la sustancia.

**Ayuda:** Escribir la energía interna y el volumen del sistema según,

$$U = n_1 u_1 + n_2 u_2, \quad V = n_1 v_1 + n_2 v_2,$$

donde  $n_1$  y  $n_2$  son los moles de la sustancia en la fase líquida y gaseosa, respectivamente ( $n = n_1 + n_2$ ). Luego, considerar una transformación isotérmica infinitesimal por la cual un número  $dn$  de moles pasa del estado líquido al gaseoso, y en consecuencia se producen las variaciones  $dV$  y  $dU$  en el volumen y en la energía total del sistema, respectivamente.

b) Teniendo en cuenta que el volumen molar de la fase gaseosa es mucho mayor que el de la fase líquida bajo las mismas condiciones, mostrar que a partir de la ecuación (2) se cumple,

$$p = \text{cte} \exp\left(-\frac{\lambda}{RT}\right),$$

donde se ha supuesto la fase gaseosa como un gas ideal ( $p v_2 = RT$ ).

c) En esta aproximación, ¿cómo varía la temperatura  $T$  de ebullición del agua con la presión  $p$  del sistema? Comparar con lo obtenido en el ítem (a).

Fa.M.A.F ©2012