Termodinámica y Mecánica Estadística I

Guía 8 - 19 de mayo de 2010

Problema 1: En una transición de fase sólido-líquido particular el punto P_o, T_o se encuentra sobre la curva de coexistencia. El calor latente de fusión en este punto es ℓ_o. Considere un punto próximo en la curva de coexistencia correspondiente a presión P_o+p y temperatura T_o+t y la pendiente local de la curva de coexistencia en el plano P-T: p/t. Suponiendo v, c_P, α y κ_T conocidas en cada fase en la vecindad de los estados de interés, encuentre el calor latente en el punto $P_o + p$, $T_o + t$.

Problema 2: La forma explícita de la relación P vs. T para la curva de coexistencia líquido-vapor puede obtenerse en forma aproximada asumiendo que el volumen molar del líquido es constante y despreciable frente al del vapor, el cual se comporta como un gas ideal. Mediante estas aproximaciones obtenga la curva de coexistencia asumiendo además que:

a) el calor latente ℓ es constante (esta aproximación deja de ser válida cerca del punto crítico);

b) los calores específicos c_P del líquido y del vapor son constantes en la región de transición.

Ayuda: Muestre primero que esta suposición implica que el calor latente tiene la forma $\ell = \ell_o + \ell_1 \Delta T$ (¿qué signo debe tener ℓ_1?) derivando ℓ/T a lo largo de la curva de coexistencia.

Problema 3: Un líquido particular hierve a 127°C y una presión de 800 mmHg. Su calor de evaporación es 1000 cal/mol. ¿A qué temperatura entrará en ebullición si se eleva su presión a 810 mmHg?

Problema 4: Muestre formalmente que el calor latente $\ell \equiv T_t\, \Delta s$ de una transformación de fase a temperatura T_t es positivo cuando se pasa de la fase de temperatura 'baja' a la de temperatura 'alta', donde $\Delta s \equiv s' - s$ es el salto de la entropía molar al ocurrir la transición en esa dirección. Para ello analice el comportamiento del potencial de Gibbs para ambas fases, estudiando su variación con la temperatura (a presión constante).

Problema 5: Una larga columna vertical está cerrada en su fondo y abierta en su extremo superior. Se llena parcialmente con un líquido y se enfría a -5°C. A esta temperatura el líquido se solidifica por debajo de un dado nivel, permaneciendo líquido por encima del mismo. Si la temperatura disminuye hasta $-5,2$°C se observa que la interfase sólido-líquido sube 40 cm. El calor latente es 2 cal/g y la densidad de la fase líquida es 1 g/cm^3. Encuentre la densidad de la fase sólida. Desprecie los efectos de expansión térmica.

Ayuda: Note que en la posición inicial de la interfase la presión permanece constante.

Problema 6: Discuta el equilibrio que eventualmente resulta si un sólido se ubica en un recinto cerrado previamente evacuado y mantenido a una temperatura fija.

Problema 7: Considere un recipiente cerrado mantenido a temperatura constante conteniendo un líquido en equilibrio con su vapor. En presencia de gravedad el líquido se acumulará en el fondo del recipiente, mientras que el vapor flotará en la parte superior. En equilibrio, la presión sobre la interfase líquido-gas será igual a la presión de vapor π_o. Suponga ahora que se inyecta en la región superior del recipiente un gas *indiferente*, esto es, un gas que no interactúa con el vapor. La presión total del sistema se incrementará, siendo igual a la suma de las presiones parciales del gas indiferente y del vapor.

Muestre que si la presión total se incrementa de π_o a P a T constante, la presión de vapor se incrementa a un valor π tal que

$$\ln \frac{\pi}{\pi_o} = \frac{v_\ell}{RT}(P - \pi_o)$$

Note que esto implica que cuanto mayor sea la cantidad de gas inyectado mayor será la cantidad de líquido evaporado, contrario a lo que se espera.

Problema 8: Una gota esférica de líquido flota en equilibrio con su vapor saturado (despreciando la gravedad) en un recipiente a T cte. La gota tiene un radio r y una tensión superficial σ (supuesta constante).

Muestre que la presión de vapor de saturación sobre la gota puede aproximarse por

$$P_r = P_\infty \exp\left(\frac{2v_\ell \sigma}{rRT}\right)$$

con P_∞ la presión de vapor de equilibrio de una superficie de líquido de radio de curvatura infinito con su vapor, v_ℓ el volumen molar del líquido y R la constante de los gases. Para una dada presión de vapor P_r, ¿son estables gotas de radio $r' < r$?

Problema 9: Encuentre las expresiones de la temperatura, presión y volumen específico correspondientes al punto crítico para un sistema que satisface la ecuación de estado de van der Waals.

Problema 10: Las constantes de van der Waals para H_2O son $a = 0,544$ Pa·m^6 y $b = 30,5 \cdot 10^{-6}$m^3. Calcule la presión y temperatura críticas del agua. Compare su resultado con el valor observado $T_c = 647,05$ K.

Problema 11: Muestre que a temperaturas suficientemente bajas la isoterma de van der Waals intersecta el eje $P = 0$, dando como resultado una región de presión negativa. Encuentre la temperatura por debajo de la cual las isotermas exhiben comportamiento no físico.

Problema 12: Deduzca la construcción de Maxwell (regla de las áreas) usando las propiedades de estabilidad de la energía libre de Helmholtz en lugar de la de Gibbs.