

Termodinámica.

Tarea 6

A entregar: Viernes 24 de noviembre de 2017.

Prob. 35 Compresibilidad isotérmica

La compresibilidad isotérmica se define como

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{N,T}. \quad (1)$$

Muestre que también puede expresarse como

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho^2} \left(\frac{\partial \rho}{\partial \mu} \right)_T, \quad (2)$$

donde $\rho = N/V$, es la densidad de partículas.

Prob. 36 Algunas propiedades del gas de van der Waals

a) Calcule la presión, la temperatura y la densidad de partículas en el punto crítico del fluido de van der Waals.

Suponiendo que el estado del fluido de van der Waals no se encuentra ni dentro, ni sobre la curva de coexistencia:

b) Muestre que la capacidad calorífica $C_V(N, T, V)$ es independiente del volumen.

c) Calcule el coeficiente de enfriamiento en una expansión libre,

$$\kappa_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E. \quad (3)$$

De acuerdo a esta expresión ¿siempre se enfría o se calienta el gas en una expansión libre?

d) Calcule el coeficiente de Joule-Thompson,

$$\kappa_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H. \quad (4)$$

De acuerdo a esta expresión ¿siempre se enfría o se calienta el gas en un proceso de Joule-Thompson?

Sugerencia: vea los problemas 26 y 30 de la Tarea 5.

Prob. 37 Construcción de Maxwell de áreas iguales en el diagrama μ vs ρ .

En prácticamente todos los libros de texto, y en clase, se muestra que el estado de coexistencia líquido-vapor se obtiene por medio de la construcción de Maxwell de las áreas iguales en las isothermas del diagrama p vs V . Sin embargo, tal resultado también puede obtenerse en las isothermas del diagrama μ vs ρ . En este problema analizaremos el fluido de van der Waals en esas variables.

Considere la energía libre de Helmholtz del fluido de van der Waals:

$$F(N, V, T) = -NkT \left[\ln \frac{V - N\bar{b}}{N\lambda^3} + 1 \right] - \bar{a}N \frac{N}{V}, \quad (5)$$

donde

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}},$$

$\bar{b} = b/N_0$ y $\bar{a} = a/N_0^2$, con a y b los coeficientes molares usados en clase.

Note que, por extensividad, F puede escribirse como

$$F(T, N, V) = V\tilde{f}(\rho, T) \quad (6)$$

donde $\rho = N/V$ es la densidad de partículas y

$$\tilde{f}(\rho, T) = -\rho kT \left[\ln \frac{1 - \rho\bar{b}}{\rho\lambda^3} + 1 \right] - \bar{a}\rho^2 \quad (7)$$

es la energía libre de Helmholtz por unidad de volumen.

a) Muestre que el potencial químico está dado por

$$\mu = \left(\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \rho} \right)_T \quad (8)$$

y halle la correspondiente *ecuación de estado*, $\mu = \mu(\rho, T)$.

b) Considere las isothermas en el diagrama μ vs ρ . Muestre que existe una temperatura crítica T_c cuya isoterma muestra un punto de inflexión, que es el punto crítico. Discuta la forma de las isothermas para $T > T_c$ y $T < T_c$. En particular, de un argumento que muestre que para $T \leq T_c$ las isothermas dan lugar a coexistencia líquido-vapor; esto es, que para una misma temperatura e igual potencial químico el sistema puede tomar dos valores de la densidad. En un diagrama $\mu - \rho$ haga un bosquejo de las diferentes isothermas. (Use el resultado del Problema 32).

c) Muestre que para $T < T_c$ los valores de coexistencia estable de la densidad del líquido ρ_l , de la densidad del vapor ρ_g y del potencial químico de coexistencia $\mu_{coex}(T)$, están dados por la construcción de Maxwell de las áreas iguales:

$$\int_{\rho_g}^{\rho_l} \mu d\rho - \mu_{coex}(\rho_l - \rho_g) = 0. \quad (9)$$

Indique las regiones de la isoterma que corresponden a estados estables, metaestables e inestables (Use el resultado del Problema 32).

Sugerencia: Aplique las condiciones de equilibrio y use la relación de Gibbs-Duhem.

Problema 38.

Cien gramos de H_2O están a una temperatura de 120°C . Si 10 gramos están en la fase vapor y 90 gramos están en la fase líquida, ¿cuál es la presión y el volumen total del sistema? Suponga que el agua es un fluido de van der Waals. Un ajuste experimental arroja los siguientes datos: $b = 30.52 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y $a = 5.47 \times 10^6 \text{ atm cm}^6/\text{mol}^2$.

Problema 39

Se encuentra que cierto líquido hierve a una temperatura de 95°C en lo alto de una colina, mientras que hierve a una temperatura de 105°C en la parte baja. El calor latente es de 1000 cal/mol . ¿Cuál es la altura aproximada de la colina? Indique las aproximaciones y/o suposiciones que haya realizado.