

PROPEDEÚTICO TERMODINÁMICA, EXAMEN PARCIAL 3

Resolver los 2 ejercicios

1) Energía libre de Gibbs:

a) Escribir la diferencial  $dG$  de la energía libre de Gibbs dada por  $G = U - TS + PV$  para un sistema hidroestático, usando las notaciones habituales ( $P, V, T, S, N$  y  $\mu$ ).

b) ¿Cuales son las variables naturales de  $G$ ?

c) Demostrar que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} = \mu$$

y que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S.$$

2) Una sustancia compuesta de  $N$  partículas de un solo componente químico se caracteriza, en su fase líquida, por su energía libre de Gibbs dada por:

$$G_l = Na \left(\frac{P}{T}\right)^{1/2},$$

donde el índice  $l$  indica “líquido”,  $T$  es la temperatura,  $P$  la presión y  $a > 0$  una constante. Similarmente, cuando las  $N$  partículas están en la fase sólida ( $s$ ), la energía libre de Gibbs sigue la ley:

$$G_s = Nb \left(\frac{P^2}{T}\right)^{1/3},$$

con  $b > 0$  otra constante.

a) Escribir el criterio general de equilibrio entre dos fases de cualquier sistema mono-componente.

b) Deducir la curva de coexistencia  $P$  como función de  $T$  entre las dos fases en este ejemplo. [Se podrá usar el 1c).]

c) Usando el 1c), calcular las entropías específicas  $s_l = S_l/N$  y  $s_s = S_s/N$  de las fases líquidas y sólidas, respectivamente. Deducir el calor latente  $T(s_l - s_s)$  de la transición cómo función de  $T$ .

**Corrección:**

1)

a)  $dG = TdS - PdV + \mu dN - d(TS) + d(PV) = -SdT + VdP + \mu dN$ . (1pt)

b) De la diferencial:  $(T, P, N)$  son las 3 variables naturales. (1pt)

c)  $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,P} dN$ . Identificando con el a), se llega a las 2 formulas (1pt + 1pt).

2)

a) La regla de equilibrio entre dos fases ( $s$  y  $l$ ) de Gibbs:  $\mu_l(P, T) = \mu_s(P, T)$ . (1pt)

b) Aplicando el 1c) a cada fase:

$$\mu_l = \left(\frac{\partial G_l}{\partial N}\right)_{T,P} = a \left(\frac{P}{T}\right)^{1/2}, \quad (0.5 \text{ pt})$$

$$\mu_s = \left(\frac{\partial G_s}{\partial N}\right)_{T,P} = b \left(\frac{P^2}{T}\right)^{1/3}. \quad (0.5 \text{ pt})$$

Igualando los potenciales químicos y despejando, se llega a

$$P(T) = \left(\frac{a}{b}\right)^6 \frac{1}{T} \quad (1 \text{ pt}).$$

c) De 1c), las entropías específicas son

$$s_l = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial G_l}{\partial T}\right)_{P,T} = \frac{a}{2} \frac{P^{1/2}}{T^{3/2}} \quad (0.5 \text{ pt})$$

$$s_s = -\frac{1}{N} \left(\frac{\partial G_s}{\partial T}\right)_{P,T} = \frac{b}{3} \frac{P^{2/3}}{T^{4/3}} \quad (0.5 \text{ pt}).$$

Sustituyendo  $P$  por la presión de coexistencia determinada en b), obtenemos, en la transición:

$$s_l = \frac{a^4}{2b^3} \frac{1}{T^2} \quad (0.5 \text{ pt})$$

$$s_s = \frac{a^4}{3b^3} \frac{1}{T^2} \quad (0.5 \text{ pt}).$$

El calor latente  $h = T(s_l - s_s)$  es por lo tanto

$$h = \frac{a^4}{6b^3} \frac{1}{T} \quad (1 \text{ pt}).$$