Ejercicio 1: Sea un sistema cerrado ($N = cst$) descrito por la ecuación de estado de Van der Waals:

$$[P + a(N/V)^2](V - Nb) = Nk_BT.$$

Determinar la temperatura crítica T_c, tal que sobre esta isoterma existe un volumen donde

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0.$$

Determinar también el volumen crítico V_c y la presión crítica P_c correspondiente.

Ejercicio 2: En el punto crítico del ejercicio anterior, ¿qué se puede decir de las densidades del líquido y del gas?

Ejercicio 3: Mostrar, para un sistema en general, que la capacidad calorífica a presión constante definida como

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P,$$

se puede re-escribir como:

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

Usando una relación de reciprocidad (ver tarea 1, ejercicio 10), deducir que:

$$C_p = -T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \frac{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}.$$

Ejercicio 4: Usando el resultado del ejercicio anterior, ¿qué se puede decir de C_p en un punto crítico T_c? Interpretar.

Ejercicio 5: Mostrar que la ecuación de Clausius-Clapeyron para la curva de coexistencia $P(T)$ entre dos fases α y β se puede re-escribir como:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{h^{(\alpha)} - h^{(\beta)}}{T\big(v^{(\alpha)} - v^{(\beta)}\big)},$$

donde $h^{(\alpha,\beta)}$ son las entalpias específicas ($H^{(\alpha,\beta)}/N$) de las dos fases en coexistencia a temperatura T.

Ejercicio 6: Mostrar que, a presión y temperatura constantes, la cantidad

$$L = T(s^{(\beta)} - s^{(\alpha)})$$

representa el calor que hay que entregarle al sistema para transformar una partícula (o una unidad de masa si s representa la entropía por unidad de masa) de la fase (α) en la fase (β). L es el **calor latente** o **calor latente específico**.

Sea (β) la fase menos densa. Supongamos si mostrarlo que $s^{(\beta)} > s^{(\alpha)}$, por lo tanto $L > 0$. ¿El signo de L le parece en acuerdo con la experiencia quotidiana?

Ejercicio 7: Un material mono-componente puede estar en una fase (α), descrita por la ecuación de estado:

$$P = aT + b\mu,$$

donde a y b son funciones positivas de la temperatura T, y μ es el potencial químico. El material puede también estar en una fase (γ), con ecuación de estado:

$$P = cT + \frac{d}{T}\mu^2,$$

donde c y d son funciones positivas de T, $d > b$ y $c < a$.

– De la condición de equilibrio de Gibbs, determinar la curva de coexistencia $P(T)$ donde ocurre la transición de fase.

– Recordando que $\left(\frac{\partial\mu}{\partial P}\right)_T = v$, determinar el cambio de densidad cuando el material sufre la transformación de la fase (α) a la fase (γ).

Ejercicio 8: Sea un sistema mono-componente con 2 fases, (α) y (β). Mostrar que la curva donde el equilibrio entre las dos fases ocurre (linea de trancisión) en el plano $\mu - T$ está dada por la ecuación diferencial:

$$\frac{d\mu}{dT} = \frac{s^{(\beta)}v^{(\alpha)} - s^{(\alpha)}v^{(\beta)}}{v^{(\beta)} - v^{(\alpha)}}.$$