

Trabajo práctico N° 5

Transiciones de Fase de Primer Orden y Sistemas Magnéticos - 03/10/19

Constantes útiles: $R \approx 8,31 \text{ Joule}/(\text{molK})$. $1 \text{ atm} = 7,6 \times 10^2 \text{ Torr (mm Hg)} \approx 10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$.

Problema 1. Un sistema simple de un solo componente cuyas partículas interactúan mediante un potencial atractivo a largas distancias y repulsivo a cortas distancias, presenta cualitativamente el mismo diagrama de fase simplificado del agua, mostrado en la figura 1. ¿Cuáles son los grados de libertad f posibles? Identifique a qué conjunto de puntos en el plano (P, T) corresponde cada valor de f e interprete físicamente cada una de esas regiones.

Problema 2. Considere que en las curvas de coexistencia sólido-vapor y líquido-vapor (lejos del punto crítico) generalmente se cumple que $\frac{v_{liq}}{v_{vap}} \ll 1$ y $\frac{v_{sol}}{v_{vap}} \ll 1$, y suponga que el comportamiento del vapor se aproxima al de un gas ideal:

- Encuentre una expresión que describa la curva de coexistencia para la presión en función del calor latente molar L y la temperatura, $P_{coex} = f(T, L)$. Desprecie la dependencia de L con la temperatura.
- Considere agua sobre la curva de coexistencia a 100°C y 1 atm de presión (ver figura 1), cuyo calor latente es $40,7 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Si se eleva la temperatura un grado centígrado ¿Cuáles son las variaciones de presión y de volumen molar del vapor de agua?

Problema 3. A 0°C los calores latentes de fusión y de sublimación del agua son $L_f = 335 \text{ kJ/kg}$ y $L_s = 2375 \text{ kJ/kg}$ respectivamente, y que las densidades del agua líquida, hielo y vapor de agua son $\rho_l = 1 \text{ kg/l}$, $\rho_h = 0,91 \text{ kg/l}$ y $\rho_v = 0,8125 \text{ g/l}$:

- Suponiendo que L_f , L_s y las diferencias de densidad no cambian, calcule en el punto triple (ver figura 1) las pendientes de las curvas de fusión, ebullición y sublimación en atm/K .
- Escriba las ecuaciones para la curva de fusión (aproximándola por una recta) y la de evaporación (utilizando la expresión $\ln[P] \approx c - d/T$). Para determinar la constante c utilice las coordenadas del punto triple.
- Si se tiene hielo a $T = -0,5^\circ\text{C}$ y $P_i = 100 \text{ mmHg}$, y se realiza una compresión isotérmica ¿a qué presión el hielo comenzará a fundir? ¿Es posible solidificar el agua comprimiendo isotérmicamente?
- Se realiza un calentamiento isobárico a $P = 100 \text{ mmHg}$ sobre el hielo a $T = -0,5^\circ\text{C}$. Determine las temperaturas a las cuales se producirán la fusión y la ebullición.
- ¿Qué pasa si el calentamiento isobárico tiene lugar a $P < P_{pt}$? ¿Y si $P > P_c = 218 \text{ atm}$?
- Mirando el diagrama de la figura 1: explique por qué el hielo flota en el agua.

Problema 4. En la vecindad del punto triple, la presión de vapor del amoníaco líquido (en Pascales) queda expresada por $\ln[P] = 24,38 - 3063/T$. Del mismo modo, la presión de vapor del amoníaco sólido es $\ln[P] = 27,92 - 3754/T$. Despreciando el volumen molar de las fases condensadas respecto del vapor determine:

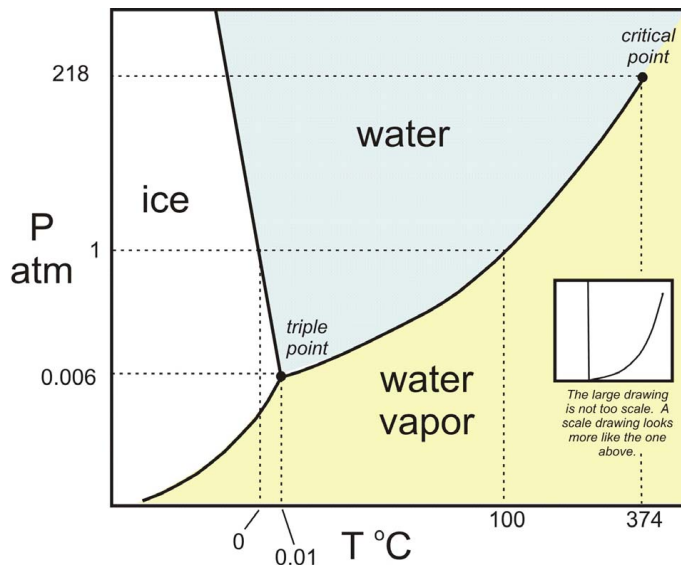


Figura 1: Diagrama de fases simplificado para el agua. No se respetan las escalas (el gráfico a la derecha y abajo muestra como se vería el diagrama en escala real).

- La temperatura y la presión del punto triple.
- Los calores latentes de sublimación y ebullición.
- La entalpía molar de fusión en el punto triple.
- Si se realiza un calentamiento isobárico a $P = 0,01 \text{ atm}$, sobre el amoníaco sólido a $T = -100^\circ\text{C}$, determine la temperatura a la cual sublimará.

Problema 5. Considere un fluido homogéneo que obedece a la ecuación de estado de van der Waals.

- Mostrar en un diagrama (P, V) que las isothermas en la región física ($v > b$) presentan un mínimo y un máximo para temperatura $T < T_c$, mientras que para $T > T_c$ las isothermas son monótonas. Sabiendo que para la isoterma crítica $T = T_c$ el máximo y el mínimo se juntan en un punto de inflexión horizontal pruebe que:

$$v_c = 3b, p_c = \frac{a}{27b^2}, T_c = \frac{8a}{27bR}.$$

- Muestre que la ecuación de Van der Waals puede ser escrita como:

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right)(3\bar{v} - 1) = 8\bar{T}$$

donde $\bar{p} = \frac{p}{p_c}$, $\bar{v} = \frac{v}{v_c}$ y $\bar{T} = \frac{T}{T_c}$ son las “coordenadas reducidas”.

- Con respecto a la figura 1 ¿Qué zona del diagrama de fase describe el fluido de van der Waals?
- Utilizando las constantes de van der Waals para el agua ($a = 0,544 \text{ Pa m}^6/\text{mol}^2$, $b = 30,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$) estimar la temperatura y presión crítica ¿Cómo se compara con el valor observado $T_c = 647,05 \text{ K}$?

Problema 6.^(*) Utilizando la ecuación de estado *reducida* de Van der Waals, graficar en un intervalo conveniente, las isothermas correspondientes a $\bar{T} = 0,9$, indicando claramente las distintas regiones: estable, metaestable e inestable.

- Estimar numéricamente la presión y los volúmenes reducidos de las dos fases en coexistencia.

- b) Si, a esta temperatura, en un experimento se fija el volumen de un mol de Agua en $V = 140\text{cm}^3$, determinar la fracción molar y el volumen de cada fase para la temperatura reducida estudiada ¿Qué potencial se minimiza? ¿Cuáles variables termodinámicas se fijan y cuáles se acomodan para minimizarlo?
- c) Con la isoterma estudiada, describa la carga muy lenta con Nitrógeno de un tanque metálico rígido y expuesto al medioambiente que inicialmente se encuentra vacío ¿Hasta dónde es conveniente cargar el tanque?

Problema 7. Supongamos que estudiamos un objeto magnetizable en presencia de un campo magnético. Por simplicidad también lo supondremos indeformable. La magnetización total de la muestra será extensiva y está dada por $M = \int_{V_0} m(r)dV$, siendo m la magnetización local del material (es decir el momento dipolar magnético por unidad de volumen). El campo que se establece experimentalmente y determina los estados termodinámicos es el campo magnético externo $B_e = \mu_0 h$. Si no se tiene en cuenta como parte de la energía interna del sistema la energía en el vacío de dicho campo, el trabajo magnético es $dW_{mag} = B_e dM$ ¹.

- a) En el sistema internacional de unidades (MKS) ¿Cuáles son las unidades de M y de h ? (recordar la definición de M para una espira). ¿Cuáles son las unidades del producto MB ? (recordar la ley de Faraday para expresar *Tesla* = $[B]$ en otras unidades)
- b) Deduzca las expresiones correspondientes a la “entapía magnética” H_{mag} y a la “energía libre de Gibbs magnética” G_{mag} . Para ello use la analogía $M \rightarrow V$ y $B_e \rightarrow (-P)$.
- c) Encuentre las relaciones de Maxwell que se deducen del hecho de que H_{mag} y G_{mag} son funciones de estado.

Problema 8. Suponga que la ecuación fundamental de una sustancia paramagnética está dada por la siguiente expresión

$$U(S, M, N) = NRT_0 e^{\left(\frac{S}{NR} + \frac{M^2}{2N^2A}\right)}$$

donde T_0 y A son dos constantes positivas.

- a) Muestre que es una ecuación homogénea de grado 1.
- b) Obtenga las ecuaciones de estado y muestre que la energía no depende de M , es decir $U = U(T, N)$, y que la magnetización M cumple con la ley de Curie.
- c) Halle la susceptibilidad magnética isotérmica $\chi_T \equiv \left. \frac{1}{N} \frac{\partial M}{\partial h} \right|_T$ y el calor específico a magnetización constante. ¿Es estable el sistema?

Problema 9. A temperaturas altas y campos magnéticos bajos, cierta sustancia magnética aislante (por ejemplo, un óxido de Fe o Gd) cumple con la *Ley de Curie* $M = C \frac{h}{T}$, (y la susceptibilidad $\chi = C/T$). Un valor típico para la *constante de Curie* es $C = 0,2K$. Para esta sustancia pruebe que:

- a) Solamente por debajo de $T \approx 2K$ tiene sentido diferenciar entre el campo aplicado $B_e = \mu_0 h$ y el campo local dentro de la muestra.

¹El campo de inducción magnética dentro del objeto está dado por $B = \mu_0(h+m)$ donde h es el *campo magnético* asociado a las corrientes externas. El campo externo aparecería con las mismas corrientes en ausencia de la muestra: $B_e = \mu_0 h$.

- b) La energía interna y la capacidad calorífica a magnetización constante C_m dependen solamente de la temperatura.
- c) La entropía disminuye cuando se aumenta la intensidad de campo magnético a temperatura constante.

Problema 10. Una sustancia paramagnética que obedece la ley de Curie es sometida a un campo h y tiene una magnetización M_0 a la temperatura T_0 . Suponiendo que el campo se apaga adiabáticamente y que la capacidad calorífica C_h es independiente de la temperatura, encontrar el cambio en la temperatura. Ayuda: en forma análoga al tratamiento dado al dispositivo de Joule-Thompson evalúe $\left. \frac{\partial T}{\partial B_e} \right|_S$.