

3.54. ¿Qué información experimental necesitaría para establecer

- a) el efecto de  $p$  sobre  $G$  de un sólido a una dada  $T$ ?
- b) el efecto de  $V$  sobre  $F$  de un sólido a una dada  $T$ ?

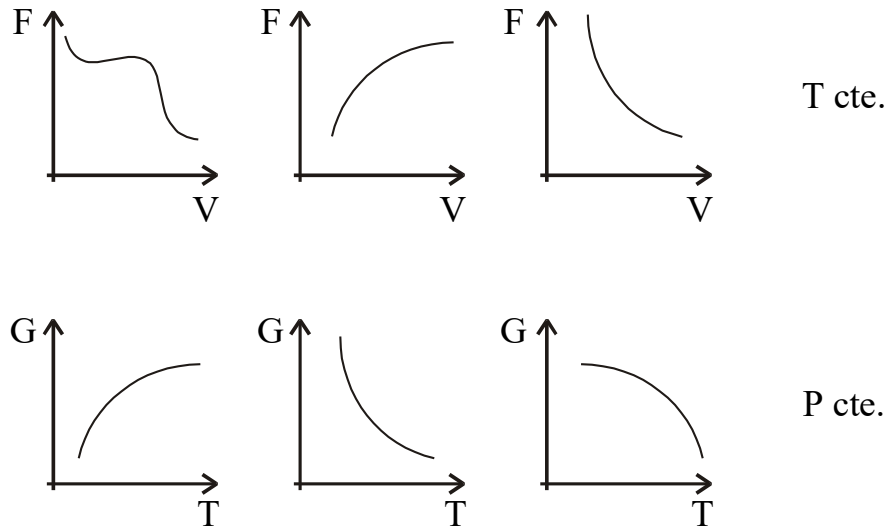
3.55. Demuestre que si se dispone de la función  $G = G(T,p)$  para una sustancia es posible calcular las funciones de estado  $F, S, U, H$  y  $V$ .

3.56. Obtenga una expresión para  $F(T,V) - F(T_0,V_0)$  de un gas ideal y de un gas de Van der Waals.

3.57. Examine el significado físico de las siguientes derivadas de  $F$  y  $G$  de un sistema cerrado.

- a.  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$
- b.  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T$
- c.  $\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\right)$
- d.  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_p$
- e.  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_T$
- f.  $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)$

3.58. Utilizando los resultados del problema previo discuta las implicaciones y posibles problemas involucrados en los comportamientos termodinámicos que expresan las gráficas siguientes, las cuales corresponden a un sistema cerrado.



3.59. Dadas las siguientes expresiones para el cambio de la energía de Gibbs en una reacción como función de la temperatura a presión constante, indique el significado físico de cada uno de los coeficientes.

a)  $\Delta G = a_1 + b_1 T$

b)  $\Delta G = a_2 + b_2 T + c_2 T \ln T$

3.60. La variación con la temperatura ( $T$ ) de la presión ( $p$ ) de la fase gaseosa (g) de una sustancia pura en equilibrio con la fase sólida (s) o líquida (l) suele describirse mediante la ecuación empírica  $\ln(p) = a + (b/T)$ .

- a) Demuestre que dicha ecuación puede obtenerse a partir de la ecuación de Clapeyron.
- b) Detalle las aproximaciones involucradas en la deducción.

**3.61.** Considere las líneas de coexistencia entre fases condensadas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  y  $\varepsilon$  de una sustancia pura, representadas en un diagrama  $T$  versus  $p$ .

(i) ¿Qué implica que:

- a) la línea de coexistencia  $\alpha/\beta$  sea horizontal?
- b) la línea de coexistencia  $\gamma/\varepsilon$  sea vertical?

(ii) Para los casos (a) y (b) construya gráficos esquemáticos que describan el comportamiento de la función  $G$ :

- a) en función de  $T$ , para un calentamiento cuasiestático del material a  $p = \text{constante}$ , desde un estado inicial en el cual la fase estable es  $\alpha$  hasta un estado final en el cual la fase estable es  $\beta$ .
- b) en función de  $p$ , para una compresión cuasiestática del material a  $T = \text{constante}$ , desde un estado inicial en el cual la fase estable es  $\gamma$  hasta un estado final en el cual la fase estable es  $\varepsilon$ .

**3.62.** Analice y discuta los siguientes enunciados:

- a) *Cuando la temperatura aumenta a presión constante y una sustancia pura cambia de fase,  $\Delta V$  y  $\Delta S$  pueden tener cualquier signo.*
- b) *Cuando  $T \rightarrow 0$  a presión atmosférica en los metales, se tornan más estables las estructuras con menor entalpía.*