

Nombre: FERNANDO HUESO GONZÁLEZ

Fecha: 17/10/08

La entropía una mezcla de gases ideales monoatómicos formada por n_1 moles del componente 1 y n_2 moles del componente 2 contenidos en un recipiente de volumen V es

$$S(U, V, n_1, n_2) = (n_1 + n_2)R \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{n_1 + n_2} + \frac{3}{2} \ln \frac{U}{n_1 + n_2} \right) - n_1 R \ln \frac{n_1 \sigma_1}{n_1 + n_2} - n_2 R \ln \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 + n_2}$$

donde σ_1 y σ_2 son constantes que dependen de la naturaleza del gas. Como la temperatura de la mezcla de gases ideales es $\frac{1}{T} \equiv \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, n_1, n_2} = \frac{3}{2} (n_1 + n_2) R \frac{1}{U}$, la entropía de la mezcla es también

$$S(T, V, n_1, n_2) = (n_1 + n_2)R \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{n_1 + n_2} + \frac{3}{2} \ln \frac{3RT}{2} \right) - n_1 R \ln \frac{n_1 \sigma_1}{n_1 + n_2} - n_2 R \ln \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 + n_2}$$

Considera que en un recipiente de volumen V tenemos n_1 moles del componente 1 a temperatura T y que en otro recipiente del mismo volumen V tenemos n_2 moles del componente 2 a temperatura T . Calcula la entropía del sistema compuesto por estos dos subsistemas en función de (T, V, n_1, n_2) y compara tu resultado con el de la mezcla de gases ideales, es decir, dí si son iguales o distintas ambas entropías.

Recipiente: Volumen V , n_1 moles, $T \rightarrow n_2 = 0$

$$S_1 = (n_1 + 0) \cdot R \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{(n_1+0)} + \frac{3}{2} \ln \frac{3RT}{2} \right) - n_1 R \cdot \ln \frac{n_1 \sigma_1}{(n_1+0)}$$

$$- \lim_{n_2 \rightarrow 0} n_2 R \ln \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 + n_2}$$

$L = 0 \cdot \infty \rightarrow$ Indeterminación

$$\frac{L}{R} = n_2 \ln n_2 \sigma_2 - n_2 \ln (n_1 + 0) \quad L = 0$$

$$= \frac{\ln n_2 \sigma_2}{1/n_2} - 0 \quad \lim_{n_2 \rightarrow 0} \frac{\ln n_2 \sigma_2}{1/n_2} = \frac{\infty}{0} \rightarrow \text{L'Hopital}$$

$$= \lim_{n_2 \rightarrow 0} \frac{1}{n_2 \sigma_2} \cdot \sigma_2 = \lim_{n_2 \rightarrow 0} \frac{1}{n_2} = 0$$

Además $\frac{1}{T} = \frac{3}{2} (n_1 + 0) \cdot \frac{R}{U} = \frac{3}{2} n_1 \frac{R}{U}$

$$\Rightarrow S_1 = n_1 R \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{n_1} + \frac{3}{2} \ln \frac{3}{2} RT - \ln \sigma_1 \right)$$

De manera análoga con S_2 (cambiar 1 por 2)
 + mismo V, T en recipiente 2

$$S_2 = n_2 R \left(\frac{5}{2} + \ln \frac{V}{n_2} + \frac{3}{2} \ln \frac{3}{2} RT - \ln \sigma_2 \right)$$

La entropía total de los dos subsistemas, puesto que S es extensiva es

$$S_T = S_1 + S_2$$

Esta entropía es la misma que si mezclamos los dos gases a la misma T en un solo volumen V :

$$S_T' = \frac{5}{2} R n_1 + n_1 R \ln \frac{V}{n_1 + n_2} + \frac{3}{2} n_1 R \ln \frac{3}{2} RT \quad \text{Entropía expansiva}$$

$$+ \frac{5}{2} R n_2 + n_2 R \ln \frac{V}{n_1 + n_2} + \frac{3}{2} n_2 R \ln \frac{3}{2} RT$$

$$- n_1 R \ln \frac{n_1 \sigma_1}{n_1 + n_2} - n_2 R \ln \frac{n_2 \sigma_2}{n_1 + n_2}$$

Propiedades logarítmicas
 cancelación n1, n2

$$= \frac{5}{2} R n_1 + \underline{n_1 R \ln V} - \cancel{n_1 R \ln (n_1 + n_2)} + \frac{3}{2} n_1 R \ln \frac{3}{2} RT$$

$$+ \frac{5}{2} R n_2 + \underline{n_2 R \ln V} - \cancel{n_2 R \ln (n_1 + n_2)} + \frac{3}{2} n_2 R \ln \frac{3}{2} RT$$

$$- \underline{n_1 R \ln n_1} - \underline{n_1 R \ln \sigma_1} + \cancel{n_1 R \ln (n_1 + n_2)}$$

$$- \underline{n_2 R \ln n_2} - \underline{n_2 R \ln \sigma_2} + \cancel{n_2 R \ln (n_1 + n_2)}$$

$$= S_1 + S_2$$

~~$L_1 = S_1$~~
 $L_2 = S_2$

W. con E

$$T = \frac{2}{3} \frac{E}{n_1 + n_2}$$

$$p = \frac{2}{3} (n_1 + n_2) R T$$

gas ideal,
 no interacción
 las partículas
 sólo choques
 equilibrio
 a p y T bajos
 E. J. W. Wain

Nombre: FERNANDO HUESO GONZÁLEZ

Fecha: 31/10/08

Considera un fluido de esferas de diámetro σ contenidas en un volumen V . Las esferas no tienen interacción de largo alcance de modo que cumplen la ley de Joule $(\partial U/\partial V)_{T,n} = 0$ pero su ecuación térmica de estado difiere de la ecuación de Clapeyron, $p^{id} = nRT/V$, porque las partículas de este fluido (es decir, las esferas) no son puntuales sino que tienen un tamaño finito. La diferencia entre la entropía S de este fluido y la de un gas ideal de partículas puntuales, S^{id} , viene dada por la expresión

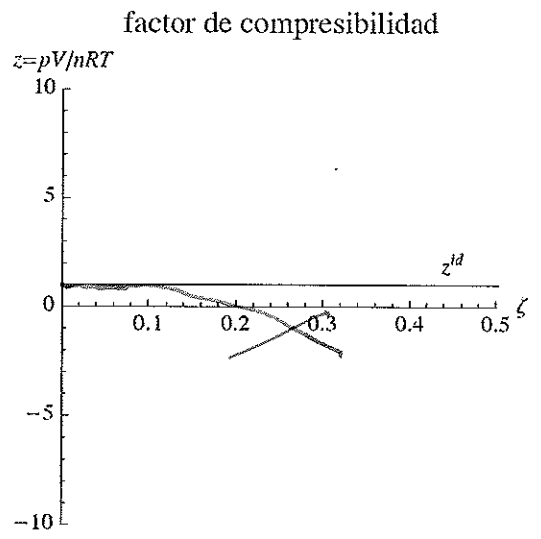
$$S^{exc} \equiv S - S^{id} = -nR \left[\frac{3 + 2\zeta - 3\zeta^2}{2(1-\zeta)^2} - \frac{3}{2} \right]$$

y podemos denominarla entropía de exceso. En esta expresión

$$\zeta(V,n) \equiv \frac{N_A \pi \sigma^3 n}{6 V}$$

es la fracción de empaquetamiento del fluido de esferas duras.

Para el gas ideal de partículas puntuales el factor de compresibilidad vale $z^{id} \equiv p^{id}V/nRT = 1$. Calcula el factor de compresibilidad $z \equiv pV/nRT$ del fluido de esferas duras y representa esquemáticamente z frente a ζ en el rango $0 \leq \zeta \leq 0.5$.



$$z = \frac{p}{T} \cdot \frac{V}{n} \cdot \frac{1}{R} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,n} \cdot \frac{N_A \pi \sigma^3}{6 \cdot R}$$

$$\frac{N_A \pi \sigma^3}{6} = k$$

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{U,n} = \frac{\partial}{\partial T} \left[-nR \left[\frac{3 + 2k \frac{n}{V} - 3k^2 \frac{n^2}{V^2}}{2(1 - 2k \frac{n}{V} + k^2 \frac{n^2}{V^2})} \right] \right]$$

$$= -nR \left[\frac{3 - 2k \frac{n}{V} + 6k^2 \frac{n^2}{V^2}}{2(1 - 2k \frac{n}{V} + k^2 \frac{n^2}{V^2})} - \frac{3 + 2k \frac{n}{V} - 3k^2 \frac{n^2}{V^2}}{(2(1-\zeta)^2)^2} \cdot 4(1-\zeta) \cdot \left(-\frac{k n}{V^2}\right) \right]$$

$$= -nR \left[\frac{2\zeta' - 6\zeta \zeta' - (3 + 2\zeta - 3\zeta^2) \cdot 4(1-\zeta)\zeta'}{4(1-\zeta)^4} \right]$$

$$\zeta = 0 \rightarrow z^{id}$$

Nombre: FERNANDO HUESO GONZÁLEZ

Fecha: 14/11/08

La ecuación térmica de estado de un sólido paramagnético es

$$M(H, T) = M_s \tanh(h/RT)$$

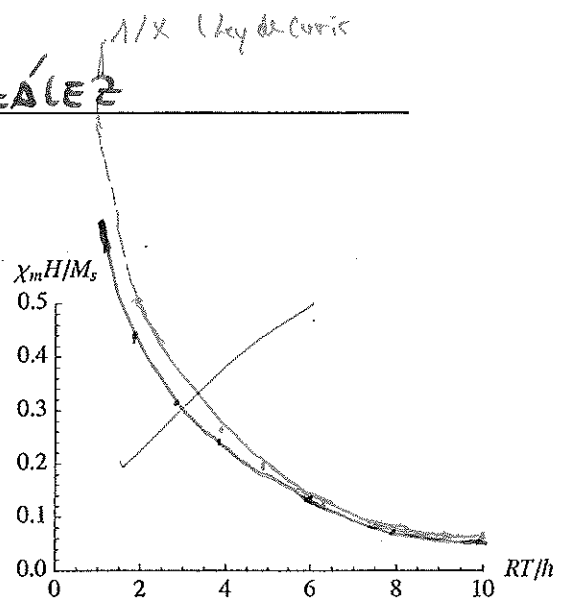
donde $h = N_A \mu_m \mu_0 H$ y M_s es la magnetización de saturación (que podéis considerar como una constante).

Evalúa la susceptibilidad magnética isoterma

$$\chi_m = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$$

y representa $\chi_m H / M_s$ frente a RT/h en el rango $0 < RT/h < 10$.

Comprueba que a altas temperaturas, $RT \gg h$, se cumple la ley de Curie $\chi_m = C/T$.



$$M(H, T) = M_s \tanh\left(\frac{h}{RT}\right)$$

$$\chi_m = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{M_s}{\cosh^2 \frac{h}{RT}} \cdot \frac{1}{RT} \frac{h}{H} = \frac{M_s}{\cosh^2 \frac{h}{RT}} \cdot \frac{N_A \mu_m \mu_0}{RT}$$

$$\frac{\chi_m \cdot H}{M_s} = \frac{h/RT}{\cosh^2 \frac{h}{RT}}$$

$$\begin{cases} \frac{RT}{h} = x \\ \frac{\chi_m H}{M_s} = y \end{cases} \rightarrow y = \frac{1/x}{\cosh^2 1/x}$$

$y(1) = 0,64$	
$y(2) = 0,44$	$g(2) = 0,15$
$y(3) = 0,32$	
$y(4) = 0,24$	$g(4) = 0,25$
$y(6) = 0,16$	
$y(9) = 0,12$	
$y(10) = 0,093$	$g(10) = 0,1$

si $RT \gg h$

$$\rightarrow \cosh^2 \frac{h}{RT} = \left(\frac{e^{-\frac{h}{RT}} + e^{\frac{h}{RT}}}{2} \right)^2 = \frac{e^{-\frac{2h}{RT}} + e^{\frac{2h}{RT}} + 2}{4} \approx \frac{4}{4} = 1$$

$$\frac{\chi_m H}{M_s} = \frac{h/RT}{1} \rightarrow \chi_m = \frac{M_s h}{H R} \cdot \frac{1}{T}$$

$$\rightarrow C = \frac{M_s N_A \mu_m \mu_0}{R}$$

$\chi_m = \frac{C}{T}$ en efecto, se cumple la ley de Curie a altas temperaturas.

Nombre: FERNANDO HUESO GONZÁLEZ

Fecha: 28/11/08

La energía interna y la entropía de cierta aleación metálica formada por N pares de átomos AB son

$$U(\omega, N) = 2N(w_0 + \Delta w \omega^2)$$

$$S(\omega, N) = Nk_B [2 \ln 2 - (1 + \omega) \ln(1 + \omega) - (1 - \omega) \ln(1 - \omega)]$$

donde ω es el *parámetro de orden* que caracteriza el estado de la aleación y $\Delta w < 0$ y w_0 son constantes.

(a) Evalúa la temperatura $T = 1/(\partial S / \partial U)_N$ de la aleación a partir la relación fundamental $S(\omega(U))$.

(b) Introduce la temperatura crítica $T_c = -2\Delta w/k_B > 0$ y representa ω frente a T/T_c en el rango $0 < T/T_c < 1.5$.

$$u = 2N(w_0 + \Delta w \omega^2)$$

$$T = \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_N \stackrel{\text{r. cadena}}{=} \left(\frac{\partial U}{\partial \omega}\right)_N \cdot \left(\frac{\partial \omega}{\partial S}\right)_N = \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial \omega}\right)_N}{\left(\frac{\partial S}{\partial \omega}\right)_N}$$

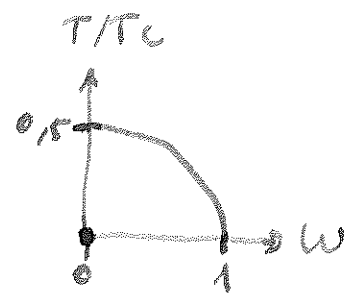
$$\left(\frac{\partial U}{\partial \omega}\right)_N = 4N\Delta w \omega$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial \omega}\right)_N &= N \cdot k_B \left[-\ln(1+\omega) - \frac{1+\omega}{1+\omega} + \ln(1-\omega) + \frac{1-\omega}{1-\omega} \right] \\ &= N \cdot k_B \left[\ln\left(\frac{1-\omega}{1+\omega}\right) \right] \end{aligned}$$

$$T = \frac{4N\Delta w \omega}{Nk_B \ln\left(\frac{1-\omega}{1+\omega}\right)} = 2 \cdot \frac{2\Delta w}{k_B} \cdot \frac{\omega}{\ln\left(\frac{1-\omega}{1+\omega}\right)}$$

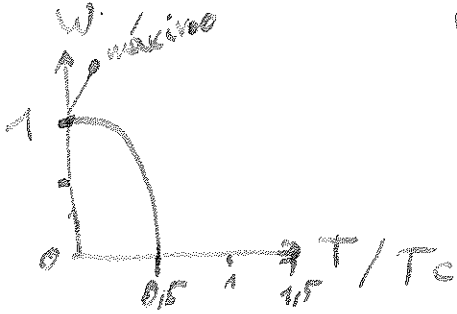
b)

$$T = -2 \cdot T_c \frac{\omega}{\ln\left(\frac{1-\omega}{1+\omega}\right)}$$
$$\frac{T}{T_c} = \frac{\omega}{\operatorname{arctanh} \omega} \rightarrow \frac{T}{T_c}(\omega)$$

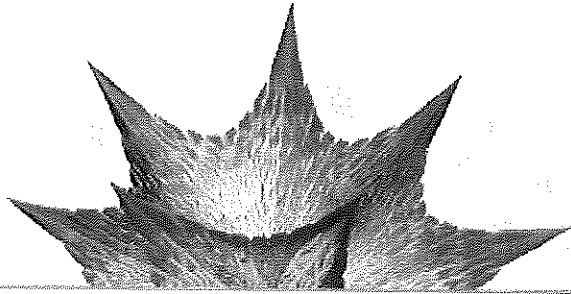


1/2008

intercambiar ejes:



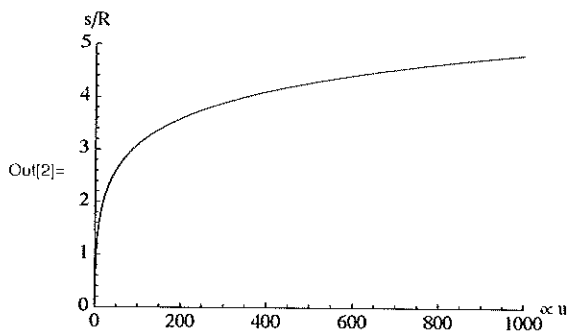
En $w=1$, estado de máximo orden, la entropía es cero y la temperatura T también. Se cumplen los principios de la termodinámica



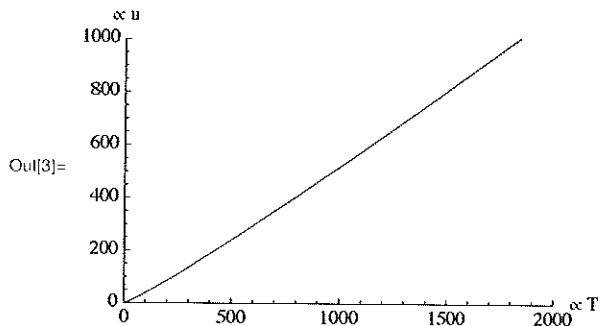
Wolfram *Mathematica* 6

```
In[1]:= u[s_] := s^(4/3) Exp[s]; T[s_] := Exp[s] s^(1/3) (s+4); c[s_] := 1/(1/3+1/3/s+1/(s+4))
```

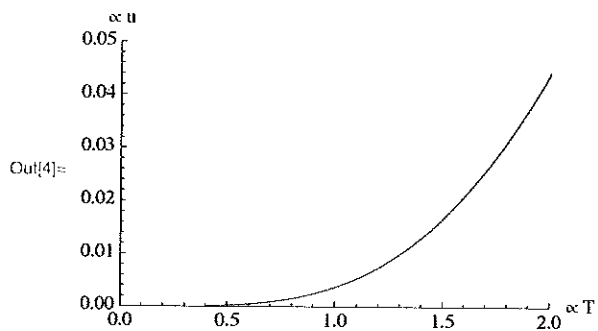
```
In[2]:= ParametricPlot[{u[s], s}, {s, 0.001, 5}, AspectRatio -> 1/GoldenRatio, AxesOrigin -> {0, 0},  
PlotRange -> {{0, 1000}, {0, 5}}, AxesLabel -> {" $\alpha$  u", "s/R"}, ImageSize -> {Automatic, 150}]
```



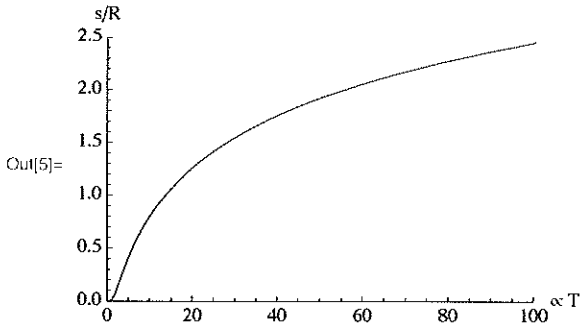
```
In[3]:= ParametricPlot[{T[s], u[s]}, {s, 0.001, 5}, AspectRatio -> 1/GoldenRatio, AxesOrigin -> {0, 0},  
PlotRange -> {{0, 2000}, {0, 1000}}, AxesLabel -> {" $\alpha$  T", " $\alpha$  u"}, ImageSize -> {Automatic, 150}]
```



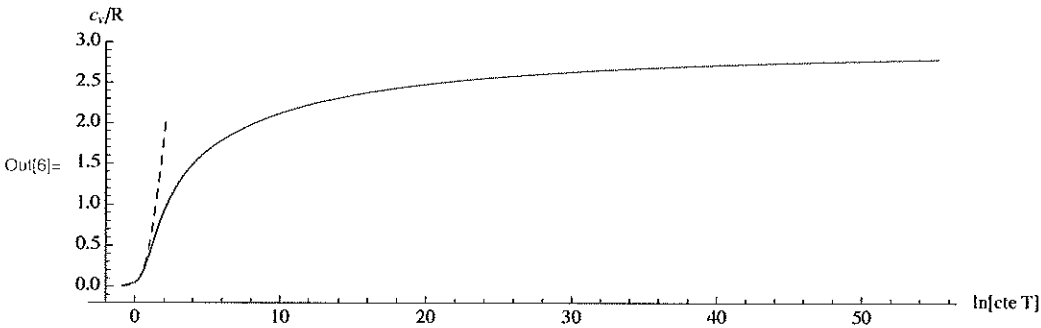
```
In[4]:= ParametricPlot[{T[s], u[s]}, {s, 0.001, 5}, AspectRatio -> 1/GoldenRatio, AxesOrigin -> {0, 0},  
PlotRange -> {{0, 2}, {0, .05}}, AxesLabel -> {" $\alpha$  T", " $\alpha$  u"}, ImageSize -> {Automatic, 150}]
```



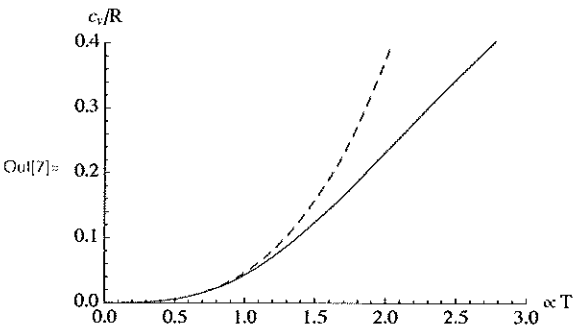
```
In[5]:= ParametricPlot[{T[s], s}, {s, 0.001, 5}, AspectRatio -> 1/GoldenRatio, AxesOrigin -> {0, 0},
  PlotRange -> {{0, 100}, {0, 2.5}}, AxesLabel -> {"α T", "s/R"}, ImageSize -> {Automatic, 150}]
```



```
In[6]:= Show[ParametricPlot[{Log[T[s]], c[s]}, {s, 0.001, 50}, AspectRatio -> .3, PlotRange -> {Automatic, {-0.2, 3}},
  AxesOrigin -> {-2, -0.2}, AxesLabel -> {"ln[cte T]", "c_v/R"}],
  ParametricPlot[{Log[T[s]], 3 s}, {s, 0.001, .7}, PlotStyle -> Dashed],
  ImageSize -> {Automatic, 150}]
```



```
In[7]:= Show[Plot[3 (T/4)^3, {T, 0, 3}, PlotStyle -> Dashed,
  PlotRange -> {{0, 3}, {0, .4}}, AxesOrigin -> {0, 0}, AxesLabel -> {"α T", "c_v/R"}],
  ParametricPlot[{T[s], c[s]}, {s, 0.0001, .4}], ImageSize -> {Automatic, 150}]
```



T6.3 y T6.4

Las ecuaciones de estado y relaciones fundamentales para el sólido ferromagnético son:

$$u = -m \left(h + m \frac{RT_c}{2} \right)$$

Ec. fund. la ec. fundamental es $u(S, h)$ o $s(u, h)$
 ec. energética de estado
 Ec. T.E.

$$RT = \frac{h + MRT_c}{\operatorname{arctanh} m}$$

6.3

$$C_H = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_H = \left(\frac{\partial u}{\partial m} \right)_h \left/ \left(\frac{\partial T}{\partial m} \right)_h \right.$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial m} \right)_h \xrightarrow{\text{Ec. fund.}} = -h - mRT_c = -(h + mRT_c)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m} \right)_h \xrightarrow{\text{Ec. T.E.}} = \frac{1}{R} \cdot \left(\frac{RT_c \operatorname{arctanh} m - (h + mRT_c)}{\operatorname{arctanh}^2 m} \right) = \frac{1}{1-m^2} \frac{d \operatorname{arctanh} m}{dm}$$

$$C_H = - \frac{(h + mRT_c) \cdot \operatorname{arctanh}^2 m}{T_c \operatorname{arctanh} m - \left(\frac{h}{R} + mT_c \right) \cdot \frac{1}{1-m^2}}$$

$$\rightarrow m T_c \operatorname{arctanh} m = \frac{h}{R} + mT_c$$

$$C_H = - \frac{RT_c \operatorname{arctanh}^3 m}{T_c \operatorname{arctanh} m - T_c \operatorname{arctanh} m \cdot \frac{1}{1-m^2}} = \frac{T}{T_c} \cdot \frac{R \operatorname{arctanh}^2 m}{1 - \frac{T}{T_c} \cdot \frac{1}{1-m^2}}$$

$\frac{1/T_c}{1/T_c}$

$C_H(T/T_c, m)$

$$\frac{C_H}{R} = - \frac{T}{T_c} \frac{\operatorname{arctanh}^2 m}{1 - \frac{T}{T_c} \cdot \frac{1}{1-m^2}} \quad \frac{h}{RT_c} = \frac{T}{T_c} \operatorname{arctanh} m - m$$

Si $\frac{h}{RT_c} = 0 \rightarrow m = \frac{T}{T_c} \operatorname{arctanh} m$

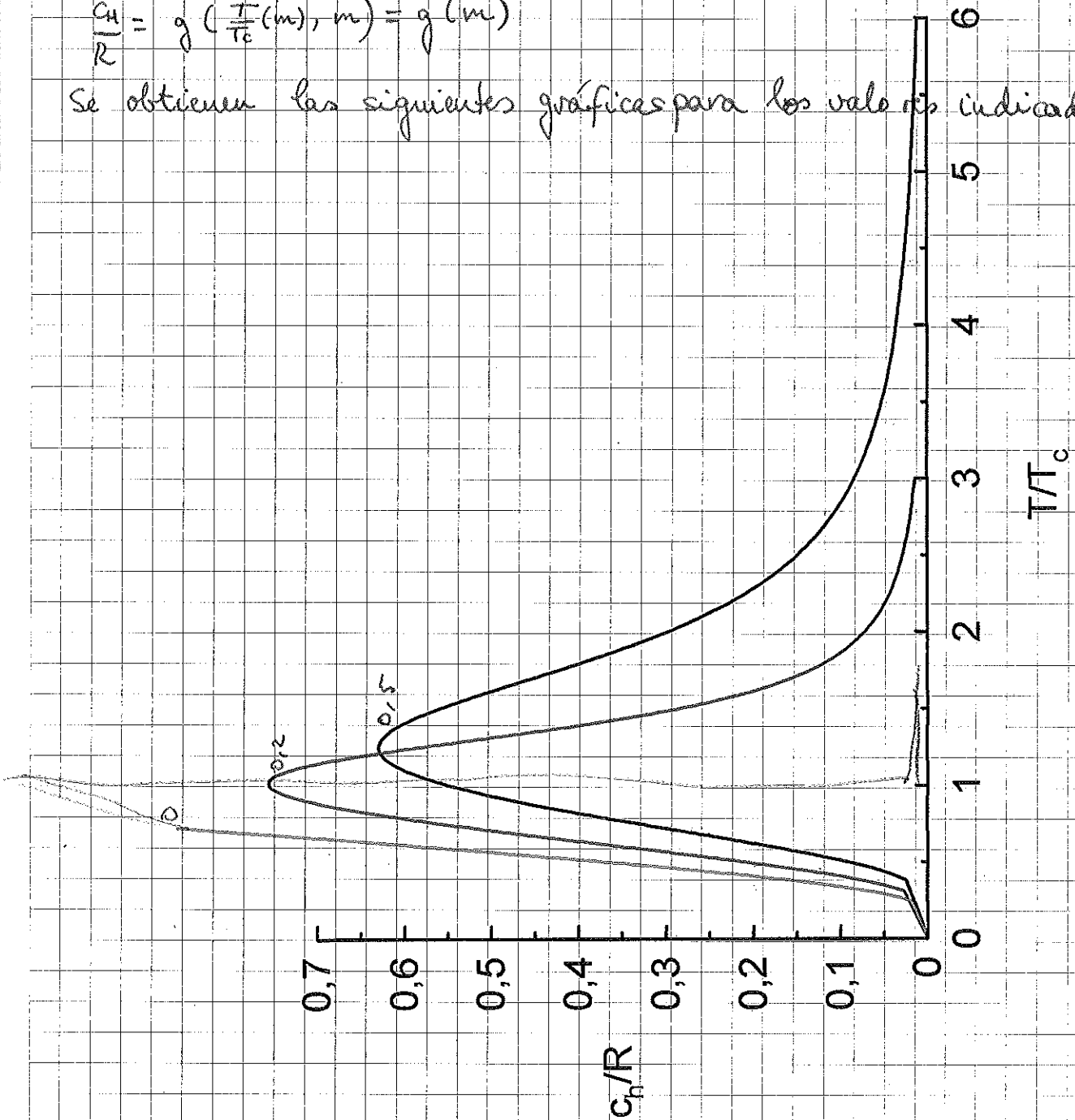
La representación gráfica se puede realizar pasando a ecuaciones paramétricas (parámetro m).

$$\frac{T}{T_c} = \frac{\overset{\text{valor conocido}}{h}}{RT_c} + m = f(m)$$

arctan h/m

$$\frac{C_H}{R} = g\left(\frac{T}{T_c}(m), m\right) = g(m)$$

Se obtienen las siguientes gráficas para los valores indicados:

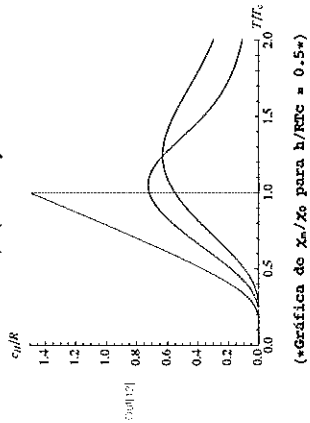


Se observa que la capacidad calorífica es 0 cuando T es cero \rightarrow se cumplen los principios de la termodinámica.

```

[10]: Show[ParametricPlot[{-000001+m (-000001+m) (-1+m^2) ArcTanh[m]^2,
    -000001+m+(-1+m^2) ArcTanh[m]}, {m, 0, .9999}], PlotRange->{{0, 2}, {0, 1.5}}],
ParametricPlot[{-25+m (-25+m) (-1+m^2) ArcTanh[m]^2,
    -25+m+(-1+m^2) ArcTanh[m]}, {m, 0, .9999}], PlotRange->{{0, 2}, {0, 1.5}}],
ParametricPlot[{-5+m (-5+m) (-1+m^2) ArcTanh[m]^2,
    -5+m+(-1+m^2) ArcTanh[m]}, {m, 0, .9999}], PlotRange->{{0, 4}, {0, 1.5}}], ImageSize->{250, Automatic},
AxesLabel->{"T/Tc", "Xm/Xc"}, PlotLabel->"h/RTc=0, 0.25 y 0.5"
h/RTc=0.25 y 0.5

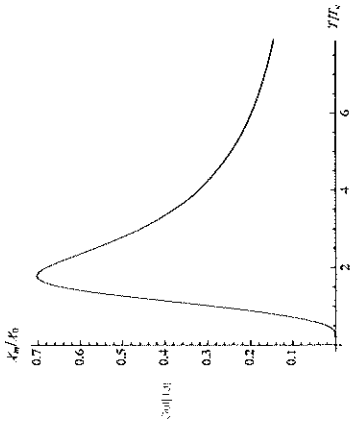
```



```

[11]: H = 0.5; ParametricPlot[{-H+m (-1+m^2) ArcTanh[m]^2,
    H+m+(-1+m^2) ArcTanh[m]}, {m, 0, 1}], ImageSize->{250, Automatic},
AxesLabel->{"T/Tc", "Xm/Xc"}, PlotLabel->"h/RTc= 0.5"
h/RTc=0.5

```

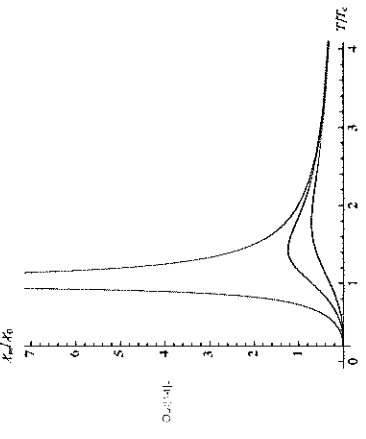


(Las tres gráficas de X_m/X_c para h/RT_c = 0, 0.25 y 0.5*)

```

[11]: Show[ParametricPlot[{-00001+m (-1+m^2) ArcTanh[m]^2,
    -00001+m+(-1+m^2) ArcTanh[m]}, {m, 0, .9999}], PlotPoints->10000],
ParametricPlot[{-25+m (-1+m^2) ArcTanh[m]^2,
    -25+m+(-1+m^2) ArcTanh[m]}, {m, 0, .9999}],
ParametricPlot[{-5+m (-1+m^2) ArcTanh[m]^2,
    -5+m+(-1+m^2) ArcTanh[m]}, {m, 0, .9999}],
AspectRatio->1., ImageSize->{250, Automatic}, PlotRange->{{0, 4}, {0, 7}},
AxesLabel->{"T/Tc", "Xm/Xc"}, PlotLabel->"h/RTc=0, 0.25 y 0.5"
h/RTc=0.25 y 0.5

```



```
(*Tema60809*)
(*Cuestiones 6.3 y 6.4: Sólido ferromagnético*)
(*Defino u como función de h y m*)
Def["u[h_, m_] := -(h + m R Rc / 2) m"]

Aplico la regla de la cadena para obtener la ecuación térmica de estado
Solve["T == d_h s[m] / d_m u[h, m], T"]
{{T ->  $\frac{h + m R Rc}{R \text{Arctanh}[m]}$ }}

(*Defino T como función de h y m*)
Def["T[h_, m_] :=  $\frac{h + m R Rc}{R \text{Arctanh}[m]}$ "]

(*Despejo h como función de T y m*)
Def["Solve["T ==  $\frac{h + m R Rc}{R \text{Arctanh}[m]}$ , h]]]
{{h -> -R (m Rc - T Arctanh[m])}}

(*Calculo cH aplicando la regla de la cadena y lo expreso en función de T y m*)
Def["cH = Limit["d_h u[h, m] / d_m T[h, m], h -> -m R Rc + R T Arctanh[m]]"]

Def[" $\frac{(-1 + m^2) R T \text{Arctanh}[m]^2}{T + (-1 + m^2) Rc}$ "]

(*Calculo Xc/X0 aplicando la relación cíclica y lo expreso en función de T y m*)
Def["Xc = Limit["-R Rc d_h T[h, m] / d_m T[h, m], h -> -m R Rc + R T Arctanh[m]] // Simplify"]

Def[" $\frac{Rc - m^2 Rc}{T + (-1 + m^2) Rc}$ "]

(*Expreso T/Rc en función de H y m*)
Def["Limit["T[h, m] / Rc, h -> R Rc H]]

Def[" $\frac{H + m}{\text{Arctanh}[m]}$ "]

(*Expreso cH/R en función de H y m*)
Def["Limit["cH / R, T -> Rc  $\frac{H + m}{\text{Arctanh}[m]}$ "]"]

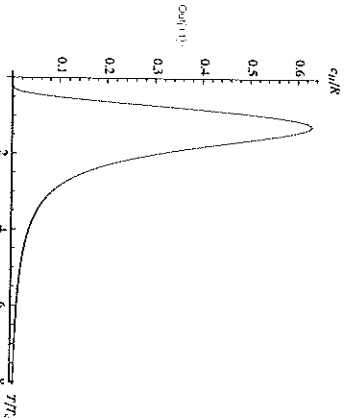
Def[" $\frac{(H + m) (-1 + m^2) \text{Arctanh}[m]^2}{H + m + (-1 + m^2) \text{Arctanh}[m]}$ "]

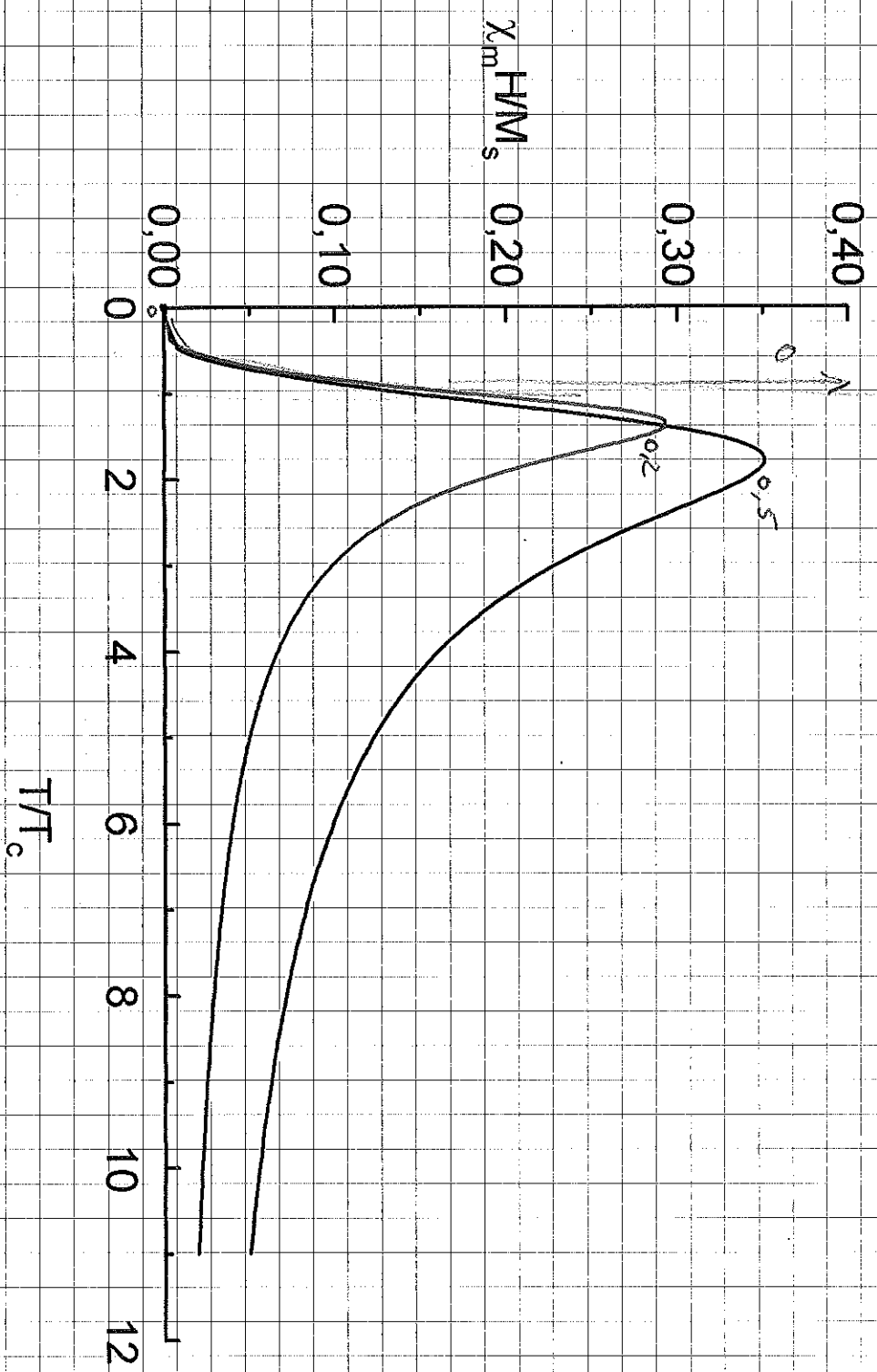
(*Expreso Xc/X0 en función de H y m*)
```

```
Def["Limit["Xc, T -> Rc  $\frac{H + m}{\text{Arctanh}[m]}$ "]"]
Def[" $\frac{(-1 + m^2) \text{Arctanh}[m]}{H + m + (-1 + m^2) \text{Arctanh}[m]}$ "]
Def["Off["Power::Infinity"]"]

(*Gráfica de cH/R para h/Rc = 0.5*)
Def["X = 0.5; ParametricPlot[" $\left\{ \frac{H + m}{\text{Arctanh}[m]}, \frac{(H + m) (-1 + m^2) \text{Arctanh}[m]^2}{H + m + (-1 + m^2) \text{Arctanh}[m]} \right\}$ "],
{m, 0, 1}, AspectRatio -> 1, ImageSize -> {250, Automatic},
AxesLabel -> {"T/Rc", "cH/R"}, PlotLabel -> "h/Rc = 0.5"]
h/Rc = 0.5

(*Las tres gráficas de cH/R para h/Rc = 0, 0.25 y 0.5*)
```





6.4

$$K_m = \left(\frac{\partial M}{\partial h} \right)_T = \frac{M_s \cdot h}{H} \left(\frac{\partial m}{\partial h} \right)_T = \frac{M_s h}{H \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial m} \right)_T} \rightarrow h = \frac{RT \arctan hm}{mRT_c}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial m} \right)_T = \frac{RT}{1-m^2} - RT_c = \frac{R(T - T_c + T_c m^2)}{1-m^2}$$

$$K_m = \frac{M_s h}{H} \cdot \frac{(1-m^2)}{R(T - T_c + T_c m^2)} \leftarrow \frac{h}{R}$$

$$= \frac{M_s}{H} \cdot \frac{(T \arctan hm - m T_c)(1-m^2)}{T - T_c + T_c m^2} \quad \left| \cdot \frac{1/T_c}{1/T_c} \right.$$

$$= \frac{M_s}{H} \cdot \frac{T/T_c \arctan hm - m}{T/T_c - 1 + m^2} \rightarrow K_m (T/T_c - m)$$

$$\frac{K_m H}{M_s} = \frac{(1-m^2) \cdot \left(\frac{T}{T_c} \arctan hm - m \right)}{\frac{T}{T_c} - (1-m^2)} = \frac{\frac{T}{T_c} \arctan hm - m}{\frac{T}{T_c} \cdot \frac{1}{1-m^2} - 1}$$

Las gráficas se obtienen de manera análoga al apartado anterior.
 problema

$$\text{Si } \frac{h}{RT_c} = 0 \rightarrow K_m = 0$$

CORAZÓN CALIENTAMANOS

0.5

Descripción:

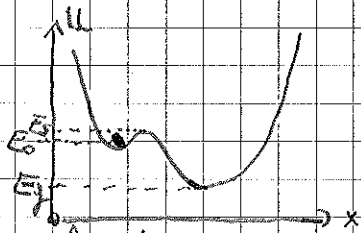
¿cuánto has entendido de lo que has copiado?

En el continente de plástico es frecuente tener una solución de agua y acetato de sodio. El punto de fusión en condiciones normales del acetato es a 54°C , pero es estable dentro del continente a temperaturas mucho más bajas. En su interior hay una lámina metálica curvada, que puede desencadenar, si la aprietas, un proceso en el que el gel se cristaliza y disipa energía en forma de calor. Si se tuviese el líquido en un recipiente ^(limpio) al aire libre, el proceso se desencadenaría dándole un pequeño golpe o poniendo el dedo sobre la superficie o vertiendo el líquido poco a poco. El cristal disipa energía y alcanza la temperatura ^{cercana a} su punto de fusión. Posteriormente se va enfriando ^(hasta alcanzar la temperatura ambiente, pero en fase sólida) ^(20 minutos) hasta alcanzar la temperatura ambiente, pero en fase sólida. Para recuperar la líquida hay que hervir el corazón hasta fundir el último cristal y dejar que se enfríe lentamente.

Proceso:

Para preparar el corazón es necesario añadir acetato de sodio (una sal) al agua. La concentración de solutos máxima depende de la temperatura. Por ello, se calienta el agua para disolver el máximo acetato. Posteriormente se deja enfriar en la nevera, con lo que se obtiene una solución sobresaturada. (Mayor concentración de solutos ^{que la máxima si se disolviese a esa temperatura})

Al enfriar lentamente la preparación se logra subenfriarla, fenómeno en el que se enfría un líquido por debajo de su punto de fusión sin pasar a fase sólida. Para ello hay que evitar cualquier golpe o vibración que inicie la cristalización. Este es, por tanto, un punto o estado metaestable: el corazón permanece líquido, pero una pequeña aportación de energía puede llevarle a un estado de equilibrio (más) estable.



Ejemplo de Estado metaestable

Al pulsar la lámina se ~~produce~~ comienza la nucleación y el líquido se solidifica progresivamente. Este proceso libera energía en forma de calor, siendo ~~esta~~ energía necesaria para iniciarla despreciable frente a la liberada. En el gráfico, $E_s - E_0 \ll 1$

Este proceso libera energía en forma de calor, siendo ~~esta~~ energía necesaria para iniciarla despreciable frente a la liberada. En el gráfico, $E_s - E_0 \ll 1$

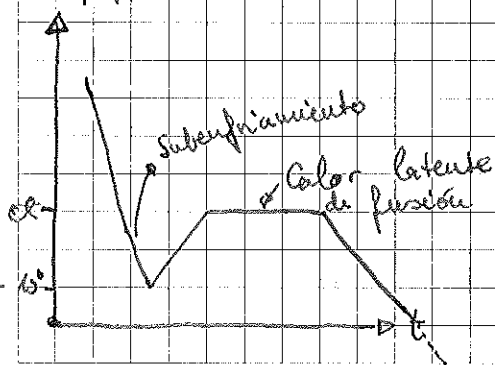
$E_{inicial} = E_s - E_0 \rightarrow U$ en estado metaestable $\frac{E_s - E_0}{E_s - E_g} \ll 1$

$E_s - E_g \equiv$ energía liberada en forma de calor $= Q$

La conservación de la energía $\rightarrow E_0 + E_s = E_g + Q$

Este proceso es característico de una reacción exotérmica.

En realidad, este caso de subenfriamiento sucede de igual manera (aunque menos exagerado) con el agua. Si se enfría lentamente se consigue bajar de 0°C en fase líquida:



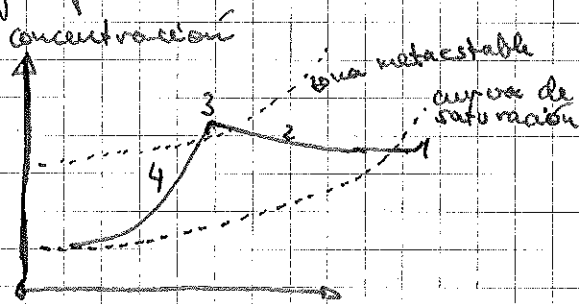
La explicación de este fenómeno es que se requiere una energía inicial para que se pueda solidificar, y si no está disponible no puede superar la barrera aunque la energía tras ella sea menor.

x g
w
sobre
lento
hacer
x g. exo

Por tanto, al darle la energía inicial (un golpecito), el agua subenfriada puede cristalizarse y aumenta su temperatura.

Volviendo al ejemplo del corasón y el acetato de sodio ^(inicialmente) NaCH_3COO , (punto de fusión mucho mayor que el agua) el progreso de cristalización se puede describir mediante la siguiente gráfica:

gráfica:



Inicialmente el líquido está caliente y saturado (1). Al enfriarlo se sobresatura (pero no sigue la curva), y entra en un estado

metaestable (2). Al producirse la nucleación ^(N) (3), el cristal se forma rápidamente y aumenta su volumen, con lo que decrece la concentración hasta alcanzar la curva (4).

Nucleación se define como la condensación ^{cristalización} de un líquido a causa de una partícula o molécula presente.

Como se observa, el proceso es reversible: al calentar el corasón se vuelve al estado inicial. (aumento temperatura en gráfico)

Para analizar el fenómeno termodinámicamente, hay que emplear la ecuación de Gibbs de energía libre en la reacción:

$$\Delta G = \overset{\text{entalpía}}{\Delta H} - T\Delta S \quad (\text{potenciales termodinámicos})$$

Al tratarse de una reacción exotérmica, $\Delta H < 0$ (disipa energía) ^{lo demás} ΔG será menor que cero al ser el proceso espontáneo (tras el aporte inicial). En el sistema, al ordenarse los acetatos en cristales ortorrómbicos, éste está viendo disminuir sus grados de

libertad (atrapado en una red), por lo que la entropía disminuirá (estadísticamente es mayor cuanto más grados de libertad o más desordenado está). Por tanto, $\Delta S < 0$. Esto no viola el segundo principio de la Termodinámica, pues la ΔS ~~del sistema~~ ^(de los alrededores) es $> |\Delta S_{\text{sistema}}|$. $\Delta S_{\text{universo}} > 0$

En general, la formación de cristales es exotérmica. ^(*)

El corazoncillo alcanza su punto de fusión y permanece a esa temperatura hasta que ^{se cristaliza} ~~sea~~ ^{transformado} ~~disipada~~ la diferencia de energía entre el estado metaestable y el cristalizado en energía térmica, disipándola en forma de calor al interactuar con el ambiente.

(*) Como $\Delta G < 0$ (proceso espontáneo) y $-T\Delta S > 0$ ($\Delta S < 0$), ^{negativo}

$$\underbrace{\Delta G}_{< 0} = \Delta H - \underbrace{T\Delta S}_{> 0} \rightarrow \text{se concluye que } \Delta H \text{ debe ser } \text{positivo.}$$

↙
 Te contradice
 con lo anterior