

**Trabajo práctico N° 1**  
*Formalización y Equilibrio - 23/08/2024*

**Problema 1.** Para un sistema gaseoso particular la energía interna está dada por  $U = 5PV + C$ , siendo  $C$  una constante. Encontrar la relación entre  $P$  y  $V$  cuando el gas está aislado térmicamente.

**Problema 2.** Un gas se encuentra encerrado en un cilindro que posee un pistón móvil. Se observa, si la pared es adiabática, que un incremento cuasiestático en el volumen produce una caída de la presión según la ecuación:

$$P^3V^5 = cte,$$

tal como se ilustra en la curva convexa hacia arriba que une los estados  $A$  ( $V=10^{-3}m^3, P=10^5Pa$ ) y  $B$

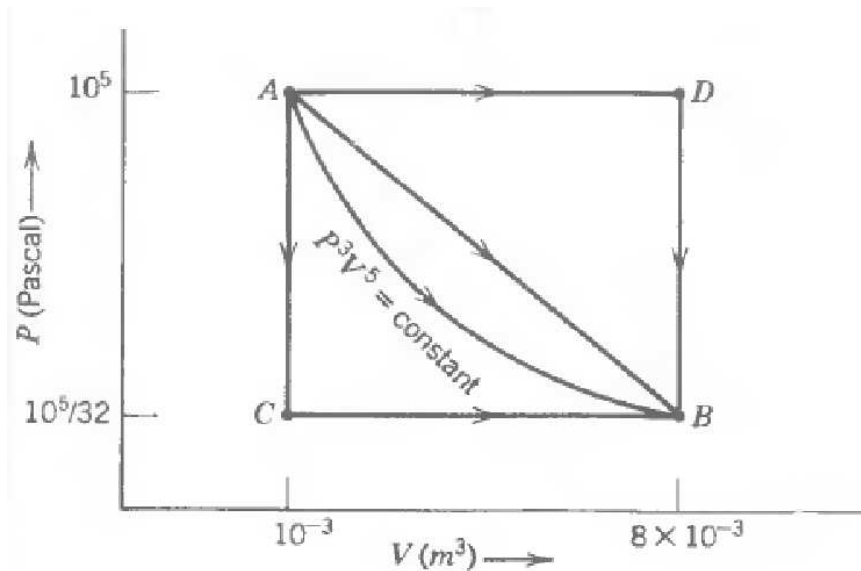


Figura 1: Estados y procesos para los Problemas 2 y 3 ; la curva convexa que une los puntos  $A$  con  $B$  es la adiabática  $P^3V^5 = cte$ .

( $V=8 \times 10^{-3}m^3, P=\frac{10^5}{32}Pa$ ) en la Figura 1. Describa cada parte del proceso  $A \rightarrow D \rightarrow B$  de la Figura 1 y encuentre el trabajo cuasiestático sobre el sistema y el calor neto transferido al mismo en dicho proceso. ¿Puede calcular el calor transferido en cada tramo?

**Problema 3.** Al mismo cilindro del problema anterior se le instala en su interior una pequeña paleta gobernada por un motor externo. El motor ejerce un torque  $\tau$  a la paleta que gira con una velocidad angular  $\omega$  y le entrega una potencia  $W_m$  al gas. Se observa que la presión del gas, manteniendo el volumen constante y con paredes adiabáticas, aumenta por medio de la ecuación:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2\omega}{3V} \tau$$

- a) Halle una expresión para la potencia  $W_m$  y muestre que con la ecuación anterior puede determinarse la diferencia de energía entre dos estados de igual volumen. En particular, evalúe  $U_D - U_B$ .

- b) Usando el resultado del problema anterior para un proceso adiabático y el punto a) de este ejercicio, evalúe  $U_D - U_A$ .
- c) ¿Puede calcular el calor transferido  $Q_{AD}$  en el proceso  $A \rightarrow D$ ? Repita para  $D \rightarrow B$ . ¿Son consistentes los resultados con lo hallado en el problema anterior?.

**Formalización. Entropía, Primer y Segundo Posutulado.** El estado de equilibrio de un sistema simple queda completamente especificado fijando las *tres* cantidades extensivas  $U, V, N$ . La ecuación fundamental que describe al sistema es la entropía  $S(U, V, N)$ . En lo que sigue del curso, aprenderemos a utilizar la ecuación fundamental para obtener toda la información macroscópica disponible del sistema. Esta ecuación debe cumplir ciertas propiedades que son requeridas por el segundo postulado.

**Problema 4.** Las siguientes ecuaciones son propuestas como ecuaciones fundamentales de distintos sistemas termodinámicos. Analice cuáles de ellas son físicamente aceptables (esto es, si son consistentes con los postulados termodinámicos). En los casos en que lo sean, encuentre  $U$  como función de  $S, V$  y  $N$ . Las cantidades  $v_0, \theta$  y  $R$  son siempre positivas; en los casos de exponentes fraccionarios tomar sólo las raíces positivas.

- a)  $S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{\frac{1}{3}} (NVU)^{\frac{1}{3}}$
- b)  $S = \left(\frac{R^2\theta}{v_0^3}\right) \frac{V^3}{NU}$
- c)  $S = \left(\frac{R^3}{v_0\theta^2}\right)^{\frac{1}{5}} (VN^2U^2)^{\frac{1}{5}}$
- d)  $S = N \left[ \text{cte} + R \ln \left( \frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} \right) \right]$
- e)  $U = \left(\frac{v_0\theta}{R}\right) \frac{S^2}{V} e^{\left(\frac{S}{NR}\right)}$

**Problema 5.** Para un gas ideal monoatómico, la entropía de un estado está dada en función de sus las variables extensivas energía  $U$ , volumen  $V$  y número de moles  $N$  por la expresión:

$$S(U, V, N) = N \left[ \text{cte} + R \ln \left( \frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} \right) \right],$$

- a) ¿Cuál es el cambio de entropía si se duplica el sistema? ¿Y si se duplica el volumen?
- b) Encuentre la relación fundamental en la representación energética  $U(S, V, N)$ .
- c) Compruebe que las tres derivadas de esta ecuación fundamental energía son intensivas.
- d) Calcule las tres ecuaciones de estado en esta representación energética y compruebe que dos de ellas son las ya conocidas dadas más arriba.
- e) Encuentre la entropía molar  $s(u, v) = S/N$  siendo  $u = U/N$  la energía molar y  $v = V/N$  el volumen molar.
- f) ¿Es preciso maximizar esta ecuación respecto a alguna de sus variables para que describa estados de equilibrio?

**Problema 6.** Se ha encontrado que 2 moles ( $N = 2$ ) de un sistema particular, de un solo componente, presentan una dependencia de su energía interna con respecto a su presión y su volumen dada por  $U = APV^2$ , con  $A = 10\text{cm}^{-3}$ .

- Encuentre la dependencia de la energía interna en función de  $N$ ,  $P$  y  $V$  para  $N$  arbitrario.
- Compruebe que la presión  $P$  es una variable intensiva.

**El problema Básico de la Termodinámica.** Una vez conocida la ecuación fundamental de los sistemas a estudiar, el *problema básico de la termodinámica* consiste en encontrar los valores de equilibrio de los parámetros del sistema. En general, se partirá de un estado de equilibrio correspondiente con ciertas ligaduras o restricciones. Luego se relajarán algunas de ellas dejando que el sistema *evolucione* espontáneamente hacia el nuevo equilibrio. Finalmente se calcularán los valores correspondientes al nuevo equilibrio compatible con las ligaduras o restricciones que siguen presentes y no se han relajado.

**Problema 7.** Un sistema aislado está dividido en dos subsistemas A y B mediante una pared rígida, impermeable y adiabática. La ecuación fundamental que obedecen estos sistemas es  $S = \text{Cte}(NVU)^{\frac{1}{3}}$ . El sistema A se compone de  $N_A = 3$  moles y un volumen  $V_A = 9\text{cm}^3$ . Mientras que el sistema B se compone de  $N_B = 2$  moles y un volumen  $V_B = 4\text{cm}^3$ . Cada subsistema tiene  $U_A^0 = U_B^0 = 10 \text{ Cal}$ .

- Calcule la entropía total del sistema suponiendo que  $\frac{1}{\text{cte}} = 10^2 \text{K} \left[ \frac{\text{cm}^3 \text{Mol}}{\text{Cal}^2} \right]^{1/3}$ .
- Si se remueve la condición adiabática de la pared y entonces se permite la transferencia de energía entre los dos subsistemas, de manera que las energías  $U_A$  y  $U_B$  ahora serán variables libres. Calcule la entropía total  $S^*(x)$  del sistema compuesto aislado para todos los estados compatibles con los vínculos del problema siendo  $x$  una variable libre (por simplicidad puede tomar  $x = \frac{U_A}{U_A + U_B}$  y por lo tanto su valor inicial  $x_0 = \frac{1}{2}$ ).
- Graficar  $S^*(x)$  para  $0 \leq x \leq 1$  y calcular  $\frac{dS^*(x)}{dx}$  y  $\frac{d^2S^*(x)}{dx^2}$ .
- Una vez alcanzado el equilibrio, calcule el valor de la variable libre  $x = x_{eq}$ , la energía de cada subsistema y la entropía total.
- Deduzca la condición de equilibrio en función de las temperaturas de cada subsistema. Calcule las temperaturas iniciales de cada subsistema  $T_A$  y  $T_B$ , así como la temperatura final  $T_f$  ¿Es compatible este resultado con la dirección en la que se transfiere la energía?

**Problema 8.** En el problema anterior, al inicio los sistemas estaban aislados uno de otro con entropía  $S_T^i = S_A^i + S_B^i$ . Luego se relajó la condición adiabática alcanzando  $S_T^f = S_A^f + S_B^f > S_T^i$ . Calcule ahora la entropía final si se permiten variaciones de volumen de los subsistemas por medio de una pared móvil. ¿Es mayor o menor que la anterior? Luego de que alcance el equilibrio ¿hay algún modo de aumentarla?

**Problema 9.** Un gas ideal monoatómico ( $N_1 = 2$  moles) y un gas ideal diatómico ( $N_2 = 3$  moles) están separados por una pared diatérmica, impermeable y rígida. El sistema compuesto está aislado.

- Si la energía interna del sistema compuesto es  $6000\text{Cal}$  ¿Cuál es la energía interna de equilibrio de cada subsistema?

- b) Si inicialmente cada gas por separado está en equilibrio a temperaturas  $T_1 = 250K$  y  $T_2 = 350K$ , ¿Cuál es la energía interna de cada sistema y cuál es la temperatura final una vez restablecido el nuevo equilibrio termodinámico?
- c) Suponga en cambio que  $N_1 = 0,5$  y  $N_2 = 0,75$ ; que  $T_1 = 200K$  y  $T_2 = 300K$ ; que los sistemas están separados por un pistón diatérmico móvil e impermeable; y que el volumen total es de  $20lt$ . ¿Cuáles son la energía, el volumen, la presión y la temperatura de cada subsistema en el nuevo estado de equilibrio?

**Funciones de Estado y Diferenciales Exactas.** Matemáticamente, las funciones de estado (como la energía, la entropía, y otros potenciales termodinámicos que se presentarán) son soluciones (integrales) de ecuaciones diferenciales *exactas*. Por ejemplo, la Primera Ley de la termodinámica, manteniendo  $N$  constante, puede escribirse:

$$dU = -P(V, S)dV + T(V, S)dS$$

en donde  $V$  es el volúmen y  $S$  la *entropía*. La solución de esta ecuación es  $U = U(V, S)$ .

**Problema 10.** En los siguientes ejemplos, determinar cuáles de las siguientes diferenciales son “exactas” y, para las que lo sean, hallar la función  $\phi(x, y)$  (más adelante utilizaremos este mismo procedimiento para calcular ecuaciones fundamentales a partir de sus ecuaciones de estado):

- (a)  $d\phi = (y - 3x^2)dx + (x + 3y^2)dy$
- (b)  $d\phi = (2y^2 - 3x)dx - 4yxdy$
- (c)  $d\phi = \sin(y)dx + x \cos(y)dy$
- (d)  $d\phi = f(x)dx + cte \frac{x}{y} dy$ . Suponiendo  $x = T$  e  $y = V$ , mostrar que esta última diferencial puede representar el calor de un sistema tipo gas ideal con  $C_V$  y  $N$  constantes.
- (e)  $d\phi = \left( \frac{-y}{x^2 + y^2} \right) dx + \left( \frac{x}{x^2 + y^2} \right) dy$  (considerar la región  $y > 0$ )