

Trabajo práctico N° 1
Formalización - 18/08/2023

Constantes: $R = 8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
 $1\text{cal} = 4,1868\text{Joule}$

Ecuaciones de estado del gas ideal monoatómico: $PV = NRT$; $U = \frac{3}{2}NRT$

Problema 1. Un mol de un gas ideal monoatómico se encierra dentro de un cilindro rígido y aislado térmicamente, a temperatura ambiente $T_A = 300\text{K}$ (estado de equilibrio A). Se conecta una masa $m = 127\text{Kg}$ a un dispositivo que permite agitar una paleta instalada dentro del sistema, como se muestra en la figura 1. La masa cae a una velocidad constante de magnitud despreciable desde una altura $h = 1\text{m}$.

- a) Calcule la temperatura final del gas cuando el sistema vuelve al equilibrio luego de que la masa toca el piso (estado de equilibrio B) y represente los estados inicial A y final B de este proceso en el plano p - V .
- b) Suponga que se retira la aislación térmica del cilindro y el sistema es llevado desde el estado inicial A hasta el estado final B por medio de un proceso cuasiestático. Usando las *ecuaciones de estado* del gas, calcule el calor Q y el trabajo W recibidos por el sistema (por conveniencia) en términos de R . Comparar con item a).
- c) Suponga que ahora el cilindro, además de diatérmico, puede variar su volumen. El sistema es llevado desde el estado inicial A hasta el estado final B por medio de dos procesos cuasiestáticos: i) se lo calienta a presión constante hasta un nuevo estado C. ii) luego se lo comprime a temperatura constante hasta el volumen inicial V_A . Represente el proceso en el plano p - V y usando las *ecuaciones de estado*, calcule el calor Q y el trabajo W recibidos por el sistema en términos de R .
- d) ¿Qué diferencia nota entre los procesos a) y b) que unen los mismos estados termodinámicos A y B? Considere el proceso cuasiestático a volumen constante que lleva desde B hasta A. ¿Qué relación existe entre las cantidades ΔU , Q y W entre este proceso y el proceso del inciso b)?

Problema 2. Teniendo en cuenta el problema 1, hacer una tabla que muestre las cantidades ΔU , Q y W para el tramo $A \rightarrow B$ del inciso b), para los tramos parciales $A \rightarrow C$ y $C \rightarrow B$ del inciso c) y luego para el total $A \rightarrow B$ del inciso c).

- a) Comparar estas cantidades para los procesos de los inciso b) y c) que unen A con B. Indique cuáles son funciones de estado y justifique.
- b) Usando la tabla calcule $Q_T = \oint dQ$, $W_T = \oint dW$, $\Delta U = \oint dU$ y luego calcule $\oint \frac{dQ}{T}$ (haciendo la integral) en los siguientes ciclos:
 - Camino cuasiestático cerrado $A \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$ (sentido positivo o antihorario).
 - Camino cuasiestático cerrado $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A$ (sentido negativo u horario).
- c) Indique cuáles de las cantidades anteriores son funciones de estado y justifique.
- d) ¿Puede construirse con el ciclo horario del item b) una máquina térmica? En ese caso compare la eficiencia η de esta máquina con la eficiencia de un ciclo de Carnot operando entre T_A y T_B .

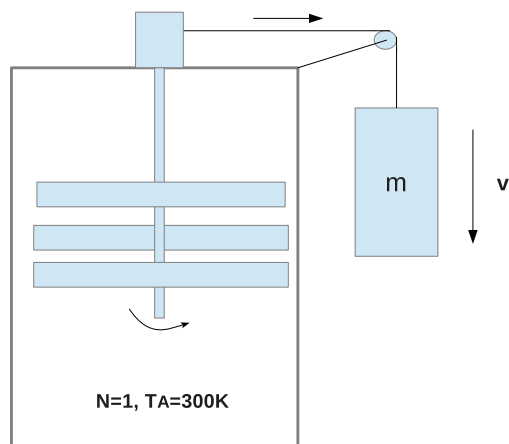


Figura 1: (Ejercicio 1) la masa m desciende y el movimiento se transmite por la soga y un mecanismo de engranajes a un paleta que agita al gas.

Problema 3. 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 4. Dos moles de un gas ideal monoatómico sufren una expansión desde un volumen $V_i = 0,02m^3$ a $V_f = 0,04m^3$ dentro de un reservorio a temperatura constante T_0 . Determinar el cambio de entropía del gas y del reservorio en los siguientes casos:

- La expansión es isotérmica y cuasiestática.
- La expansión es *libre* (como en el llamado experimento de Joule): un volumen está dividido en dos. Inicialmente en una mitad está el gas y la otra está vacía. Luego se rompe la pared que las divide.
- Explique cómo se aplica el teorema de Clausius¹ al subsistema y al sistema total en cada uno de los dos ítems anteriores. Recordar que una consecuencia de este teorema está dada por la desigualdad:

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

donde la integral representa una transformación cualquiera entre los estados A y B.

Problema 5. Calcule el mínimo trabajo necesario para sacar una caloría de un cuerpo a temperatura $T_0 = 100K$ y entregarla al ambiente ($T_a = 300K$). Repita el cálculo para $T_0 = 1K$ y $T_0 = 10^{-3}K$.

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 volumen y S la *entropía*. La solución de esta ecuación es $U = U(V, S)$.

¹Teorema de Clausius: en un ciclo cerrado con temperatura definida $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$. La igualdad vale si el ciclo es reversible.

Problema 6. 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 $y > 0$)

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 7. 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, θ 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) $S = N \left[cte + R \ln \left(\frac{U^{3/2} V}{N^{5/2}} \right) \right]$
- e) $U = \left(\frac{v_0 \theta}{R} \right) \frac{S^2}{V} e^{\left(\frac{S}{NR} \right)}$

Problema 8. 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:

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

- 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 9. 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 $A = 10\text{cm}^{-3}$.

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