Termodinámica **Curso 2019**

Trabajo práctico N° 2

Ecuación Fundamental y Equilibrio Termodinámico - 30/08/19

Gas Ideal Diatómico: $PV = NRT$; $U = \frac{5}{2}NRT$

Problema 1. 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) $S = N\left[\mathtt{cte} + R\ln\left(\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}}\right)\right]$

e) $U = \left(\frac{v_0\theta}{R}\right) \frac{S^2}{V} e^{\left(\frac{S}{NR}\right)}$

Problema 2. 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:

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

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 son las ya conocidas dadas en la práctica 1.

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 3. 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 $A = 10cm^{-3}$. Encuentre la dependencia de la energía interna en función de N, P y V para N arbitrario.

Problema 4. Un sistema particular obedece las siguientes ecuaciones de estado

$$T = 3A\frac{s^2}{v} \qquad P = A\frac{s^3}{v^2},$$

con A constante.

a) Usando la relación de Gibbs-Duhem encuentre el potencial químico $\mu(s, v)$ y luego la ecuación fundamental energética por sustitución en la ecuación de Euler.

b) Encuentre la ecuación fundamental por integración directa de la expresión molar:

$$du = Tds - Pdv$$

Problema 5. La ecuación fundamental para un sistema simple está dada por

$$U = C\frac{S^3}{NV}$$

a) Probar que es una función homogénea de grado 1.

b) Hallar las tres ecuaciones de estado.

c) Encontrar el valor de μ en función de T y P:

- a partir del las ecuaciones de estado anteriores
- integrando la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$d\mu = -s(T, P)dT + v(T, P)dP.$$

Notar que sólo dos variables intensivas de la representación energética son independientes.

d) Graficar la dependencia de P con el volumen V a temperatura constante $T = T_0$. Representar dos isotermas indicando cuál corresponde a la temperatura más alta.

e) Indicar esquemáticmente la dependencia de P con V y de V con T en una expansión adiabática.

Problema 6. 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 $S = \mathtt{Cte}(NVU)^{\frac{1}{3}}$. El sistema A se compone de $N_A = 3$ moles y un volumen $V_A = 9cm^3$. Mientras que el sistema B se compone de $N_B = 2$ moles y un volumen $V_B = 4cm^3$. Cada subsistema tiene $U_A^0 = U_B^0 = 10$ Cal.

a) Calcule la entropía total del sistema suponiendo que $\frac{1}{\mathtt{Cte}} = 10^2 K \left[\frac{cm^3 Mol}{Cal^2}\right]^{1/3}$.

b) 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 $x_0 = \frac{1}{2}$).

c) Graficar $S^*(x)$ para $0 \leq x \leq 1$ y calcular $\frac{dS^*(x)}{dx}$ y $\frac{d^2S^*(x)}{dx^2}$.

d) Una vez alcanzado el equilibrio, calcule el valor de la variable libre $x = x_{eq}$, la energía de cada subsistema y la entropía total.

e) 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 7. 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.

a) Si la energía interna del sistema compuesto es $6000Cal$ ¿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?

Problema 8. Si se considera que un cuerpo sólido es inderformable, el volumen no es una variable termodinámica y entonces la relación fundamental es $S(U, N)$ (en variables molares $s(u)$). Dos de estos cuerpos idénticos tienen la ecuación de estado $u = CT$ (C constante) y se encuentran a temperaturas conocidas T_1 y T_2 con $T_1 > T_2$ antes de ponerlos en contacto.

a) Pruebe que la temperatura final, una vez alcanzado el equilibrio, es la media aritmética entre T_1 y T_2 y calcule el aumento en la entropía total.

b) Si los dos cuerpos se usan para diseñar una máquina térmica, calcule la mínima temperatura final alcanzable y el máximo trabajo obtenible.

Problema 9. La ecuación fundamental de un sistema gaseoso de dos componentes es:

$$S = N\texttt{Cte} + NRln\left(\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}}\right) - N_1Rln\left(\frac{N_1}{N}\right) - N_2Rln\left(\frac{N_2}{N}\right)$$

con $N = N_1 + N_2$ y R = 0.082atm/mol K. Un cilindro rígido, cerrado, con paredes adiabáticas y volumen total $10lt$, está dividido en dos compartimentos de igual volumen por una membrana rígida, diatérmica, permeable al primer componente e impermeable al segundo. En las cámaras se colocan muestras equilibradas del sistema con parámetros originales:

Compartimento A: $N_1^A = 0{,}5 \quad N_2^A = 0{,}75 \quad V_A = 5lt$ y $T_A = 300K$

Compartimento B: $N_1^B = 1 \quad N_2^B = 0{,}5 \quad V_B = 5lt$ y $T_B = 250K$

¿Cuáles serán los valores de N_1^A, N_1^B, P_A, P_B y T_f en el equilibrio final?

Problema 10. En el problema 6, 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?