

Trabajo práctico N° 2

Ecuación Fundamental y Equilibrio Termodinámico - 29/09/22

Determinación de la ecuación fundamental a partir de las ecuaciones de estado. La ecuación de Euler permite encontrar la ecuación fundamental si se conocen las ecuaciones de estado (es decir las variables intensivas en función de las variables extensivas). Por otro lado, también permite demostrar la relación de Gibbs-Duhem, que muestra que las variables intensivas no son todas independientes, ya que una de ellas puede ponerse en función de las demás. Usaremos estas ideas en lo que sigue en la representación entrópica (problema 2) y energética (problema 3).

Problema 1. La ecuación fundamental para un sistema simple está dada por

$$U(S, V, N) = C \frac{S^4}{NV^2}$$

- a) Probar que es una función homogénea de grado 1 y hallar las tres ecuaciones de estado.
- b) Encontrar el valor de μ en función de T y P . Notar que sólo dos variables intensivas de la representación energética son independientes.
- c) Graficar la dependencia de P con el volumen V a temperatura constante $T = T_0$. Representar dos isothermas indicando cuál corresponde a la temperatura más alta.
- d) Indicar esquemáticamente la dependencia de P con V y de V con T en una expansión adiabática.

Problema 2. Considerando un sistema simple con una ecuación fundamental dada por $S(U, V, N)$

- a) Mostrar que, siendo $v = V/N$ y $u = U/N$ el volumen y la energía molares, la ecuación de Gibbs-Duhem está dada por:

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right)$$

- b) Considere las ecuaciones de estado de un gas ideal

$$PV = NRT \quad \text{y} \quad U = cNRT.$$

Mostrar que estas ecuaciones permiten obtener las dos funciones $u(1/T)$ y $v(p/T)$ necesarias para integrar la ecuación de Gibbs-Duhem. Integrando esta última muestre que el potencial químico como función de las variables intensivas se escribe

$$\mu(T, P) = F(T) + RT \ln(P),$$

en donde $F(T)$ es una función que depende solamente de la temperatura [Ayuda: puede integrar usando las variables intensivas naturales $Y_1 = 1/T$; $Y_2 = P/T$; $Y_3 = \mu/T$ y luego volver a T, P, μ].

- c) Supongamos que tenemos dos recipientes separados por una pared rígida y diatérmica ocupadas por el mismo tipo de gas. Si la presión en cada recipiente es distinta, de poder hacerlo ¿en qué dirección tenderán a fluir las partículas de gas?
- d) ¿Cómo hallaría la ecuación fundamental del gas ideal en la representación entrópica?

Problema 3. Un sistema particular obedece las siguientes ecuaciones de estado

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

con A constante.

- 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.
- Encuentre y verifique la ecuación fundamental para este sistema por integración directa de la expresión molar:

$$du = Tds - Pdv$$

- Notar que la expresión del inciso anterior de la energía molar dá una forma directa de hallar la ecuación fundamental. Esta expresión se puede escribir como

$$ds = (1/T)du + (P/T)dv$$

Usando esta última expresión obtener la entropía del gas ideal y verificar que se obtiene el mismo resultado que en el problema 2.

Problema 4. La ecuación fundamental para una mezcla de dos gases ideales viene dada por¹:

$$S(U, V, N_1, N_2) = \sum_j N_j s_{0j} + R \sum_j N_j c_j \ln \left[\frac{U}{RT_0 \sum_j N_j c_j} \right] + R \sum_j N_j \ln \left[\frac{V}{N_j v_0} \right],$$

En donde $j = 1, 2$, y s_{0j}, T_0, v_0 son constantes, mientras que $c_j R$ son los calores específicos molares a volumen constante de cada gas.

- Mostrar que una ecuación de estado corresponde a la ecuación de la energía:

$$U = RT \sum_j N_j c_j = c_1 N_1 RT + c_2 N_2 RT.$$

- Mostrar que la presión total puede ser escrita como:

$$P = \sum_j N_j RT/V \equiv P_1 + P_2.$$

donde $P_i = N_i RT/V$ se define como la “presión parcial” de cada gas ¿Cómo interpretaría a esas presiones parciales?

- Considerando la definición del potencial químico de la primera especie $-\mu_1/T = \frac{\partial S(U, V, N_1, N_2)}{\partial N_1} \Big|_{U, V, N_2}$ mostrar que se generaliza el caso de un sola especie usando la presión parcial P_1 por medio de:

$$\mu_1(T, P_1) = F_1(T) + RT \ln[P_1]$$

¹Esta ecuación vale para $j=1,2,\dots,r$ es decir r componentes distintos. Tomamos el caso $r = 2$ para que las interpretaciones y cuentas sean más transparentes. Del mismo modo abajo tomamos la componente 1 pero la forma del potencial i -ésimo vale lo mismo haciendo $i \rightarrow 1$.

- d) Para interpretar mejor la ecuación del inciso anterior introducimos $N = N_1 + N_2$ y luego vemos que, usando el inciso b), $P = NRT/V$. Usando P , N y N_1 , mostrar que:

$$\mu_1(T, P, N_1/N) = F_1(T) + RT \ln[P] + RT \ln[N_1/N]$$

Notar que esta última puede ser escrita como:

$$\mu_1 = \mu_{10}(T, P) + RT \ln[N_1/N],$$

en donde $\mu_{10}(T, P)$ es el potencial químico del gas 1 puro.

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 5. 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 $S = \text{cte}(NVU)^{1/3}$. 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 $\frac{1}{\text{cte}} = 10^2 K \left[\frac{\text{cm}^3 \text{Mol}}{\text{Cal}^2} \right]^{1/3}$.
- 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 6. 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 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.

- Si la energía interna del sistema compuesto es 6000 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?

Problema 8. La ecuación fundamental de un sistema de gases ideales de dos componentes es:

$$S = N C_{te} + N R \ln \left(\frac{U^{3/2} V}{N^{5/2}} \right) - N_1 R \ln \left(\frac{N_1}{N} \right) - N_2 R \ln \left(\frac{N_2}{N} \right)$$

con $N = N_1 + N_2$ y $R = 0.082 \text{atm/mol K}$. 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:

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

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

- a) ¿Cuáles serán los valores de N_1^A, N_1^B, P_A, P_B y T_f en el equilibrio final?
- b) ¿Serán iguales las presiones P_A y P_B en cada lado de la membrana al principio? ¿y al final? ¿y el valor de las presiones parciales de cada componente?

Problema 9.^[2] Una caja de volumen V está dividida por una pared fija en dos compartimentos de volúmenes V_1 y V_2 cada uno con N_1 y N_2 partículas no interactuantes, respectivamente. Suponiendo que los volúmenes están subdivididos en celdas cúbicas imaginarias de un volumen de referencia muy pequeño a_0 , y que un microestado de una partícula corresponde a estar dentro de una celda:

- a) Mostrar que el número total de microestados asociados con uno de los volúmenes está dado por:

$$\Omega(N_i, V_i) = \left(\frac{V_i}{a_0} \right)^{N_i}$$

y encontrar la entropía del subsistema $S_i(V_i, N_i)$.

- b) Teniendo en cuenta el sistema total con las cantidades $V = V_1 + V_2$ y $N = N_1 + N_2$ fijas, mostrar que el número total de microestados asociados con este macroestado está dado por

$$\Omega(N_1, V_1, N_2, V_2) = \left(\frac{V_1}{a_0} \right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{a_0} \right)^{N_2}$$

y mostrar que la entropía total es la suma de las entropías de cada subsistema.

²Este ejemplo extremadamente simple lo usaremos para ilustrar la interpretación estadística de la entropía y sus fluctuaciones. Las suposiciones que hacemos para el conteo de estados son correctas sólo a muy bajas densidades.

- c) Suponiendo que $N_1 = N_2 = N/2$ y V están **fijos**, y que la pared es un pistón móvil, mostrar que el número de microestados viene dado ahora por

$$\Omega(N, V, x) = \left(\frac{V}{2a_0}\right)^N 2^N (1-x)^{N/2} x^{N/2}$$

en donde $x = V_1/V$ es ahora un parámetro libre que se ajustará para encontrar el equilibrio³. Graficar $f(x) = \Omega / \left(\frac{V}{2a_0}\right)^N$ para $N = 4, 20, 60, 200, 1000$. ¿En qué valor de x se encuentra el máximo de Ω ? Considerando el ancho a mitad de altura de $f(x)$ ¿Cómo dependen las fluctuaciones de x , es decir el ancho del pico Δx , de N ? Si se aumenta el tamaño del sistema en un factor λ ¿Cómo se comportan el máximo valor de Ω y las fluctuaciones de V_1 y de V_1/V con el tamaño del sistema λ ?

- d) Usando la entropía total dada por $S^*(V, N, x) = k \log [\Omega(N, V, x)]$ encontrar la posición de equilibrio del pistón x_{eq} compatible con los vínculos N_1, N_2, V fijos del sistema y mostrar que la condición de máximo es equivalente a la condición de que las presiones a ambos lados del pistón sean iguales.

³Estrictamente V_1 es el parámetro libre. Pero como V está fijo, podemos usar equivalentemente la variable x .