

Trabajo práctico N° 2

Procesos y Ecuación Fundamental - 02/09/2024

Problema 1. Un mol de un gas ideal monoatómico se encierra dentro de un cilindro rígido y aislado térmicamente, a temperatura ambiente $T_A = 300K$ (estado de equilibrio A). Se conecta una masa $m = 127Kg$ a un dispositivo que permite agitar una paleta instalada dentro del sistema, como se muestra en la figura 2. La masa cae a una velocidad constante de magnitud despreciable desde una altura $h = 1m$.

- 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 $p-V$.
- 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).
- ¿Qué diferencia nota entre los procesos a) y b) que unen los mismos estados termodinámicos A y B? Para caracterizar los procesos evalúe ΔS_{gas} y ΔS_{total} en cada caso.

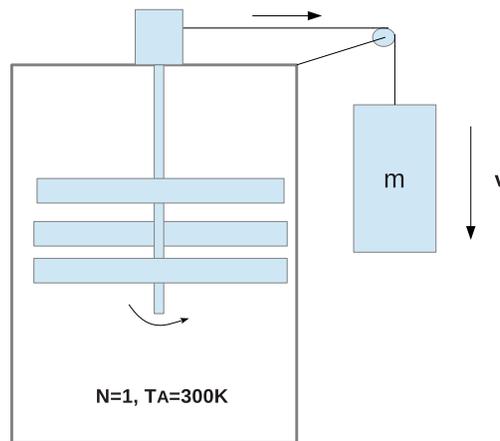


Figura 1: (Ejercicio 1) la masa m desciende y el movimiento se transmite por la soga, con un mecanismo de engranajes, a una paleta que agita al gas.

Problema 2. Suponga que ahora el cilindro del problema 1, 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 $p-V$.

- Calcule ΔU , ΔS , Q y W del gas para el proceso $A \rightarrow C \rightarrow B$ usando las *ecuaciones de estado*. Comparar con los resultados del proceso $A \rightarrow B$ del inciso b) del ejercicio 1. Indique cuales son funciones de estado.

- b) Usando los resultados anteriores calcule $Q_T = \oint dQ$, $W_T = \oint dW$, $\Delta U = \oint dU$ y $\oint \frac{dQ}{T}$ 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) ¿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 .

Problema 3. 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:

- a) La expansión es isotérmica y cuasiestática.
- b) 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.
- c) 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 4. 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 $T_0 = 10^{-3}K$.

Problema 5. Si se considera que un cuerpo sólido es indeformable, 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.

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 7) y energética (problema 8).

Problema 6. La ecuación fundamental para un sistema simple está dada por

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

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

- 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 isotermas 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 7. 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 8. 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.

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

$$du = Tds - Pdv$$

- c) 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 9. La ecuación fundamental para una mezcla de dos gases ideales viene dada por²:

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

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.

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

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

- b) 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?

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

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

- 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:

$$\mu_1 = \mu_{1_0}(T, P) + RT \ln[N_1/N],$$

en donde $\mu_{1_0}(T, P)$ es el potencial químico del gas 1 puro.

²Esta 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 $i \rightarrow 1$.

Problema 10. 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 10 lt , 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:

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

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

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