

Trabajo práctico N° 3

Energías Libres y gas de van der Waals. - 12/09/17

Problema 1. Dos moles de un gas ideal monoatómico tienen un volumen inicial $V_i = 0,02m^3$ y una temperatura $T_i = 300K$. El sistema llega al mismo estado final ($V_f = 0,04m^3, T = T_f$) por medio de dos procesos distintos:

- Una expansión cuasiestática hasta el volumen V_f dentro de un cilindro rígido y adiabático que posee un pistón móvil. Encuentre una expresión para la adiabática $P(V)$ y calcule la temperatura final T_f .
- Una expansión *libre* (Práctica 1-P6), donde se lo deja llegar al volumen V_f y posteriormente se extrae calor para eliminar el exceso de entropía alcanzando el estado final. ¿Cuál es la temperatura después de la expansión libre? ¿Cuál es el calor necesario extraer para eliminar el exceso de entropía?
- En los incisos a) y b) explique cómo se aplica la desigualdad para la energía U como potencial de trabajo o de energía utilizable al sistema gas más medio:

$$-W \leq -\Delta U|_{S,V,N} = (U_i - U_f)|_{S,V,N}$$

donde $-W$ representa el trabajo *entregado* por el sistema entre los estados inicial y final.

Problema 2. Un cilindro rígido y adiabático está dividido en dos partes por medio de un pistón interno adiabático y móvil. Inicialmente las dos partes tienen un volumen $V_A = V_B = V_0$ y encierran un mol de gas ideal a la misma presión $P_0 = 1atm$ y temperatura $T_0 = 300K$. La ecuación de estado para la energía de estos gases es $U = 2RT$. Se introduce una resistencia R de masa despreciable en el compartimento A conectada a una fuente F. Al cerrar el circuito circula una corriente muy baja por la resistencia de manera que el proceso aporta calor cuasiestáticamente hasta llegar a la presión $P_A = \frac{27}{8}P_0$, luego de lo cual se interrumpe la corriente.

- Calcular ΔU , ΔS y el trabajo efectuado para cada subsistema.
- ¿Considere los gases como un sistema, cuánto vale ΔU_T y ΔS_T ?
- ¿Cuánto vale ΔU_T , ΔS_T si consideramos la resistencia dentro del sistema? ¿Y si consideramos la resistencia y la fuente, como foco reversible de trabajo, dentro del sistema?
- Supongamos que se remueve cuasiestáticamente la misma cantidad de calor del compartimento A, de tal modo que ambos gases vuelven al estado inicial: ¿Cuánto valen ΔU_T , ΔS_T en este caso?
- Para c) y d) anteriores explique cómo se aplican las desigualdades $\Delta S_T|_{U,V,N} \geq 0$ y $\Delta U_T|_{S,V,N} \leq 0$ tomadas entre estados final e inicial en el sistema más grande y de qué tipo de proceso se trata.

Problema 3. Un sistema está dividido en dos subsistemas A y B mediante una pared rígida, impermeable y diatérmica. La ecuación fundamental que obedecen ambos subsistemas es:

$$U(S, V, N) = \frac{S^3}{\text{Cte}^3 NV},$$

en donde $\frac{1}{cte} = 10^2 K \left[\frac{cm^3 Mol}{Cal^2} \right]^{1/3}$. Para el sistema A , $V_A = 9cm^3$, y $N_A = 3$, mientras que para el B , $V_B = 4cm^3$, y $N_B = 2$. Se sabe que la entropía *final* del sistema compuesto en equilibrio es $S_T = 10,87 \times 10^{-2} Cal/K$.

- Utilice la representación energética para determinar el valor del parámetro que corresponde al estado de equilibrio.
- Calcule las energías internas y la temperatura final de los subsistemas individuales en estado de equilibrio.
- Calcule la energía total U_T y compare los resultados obtenidos con los del Práctica 2-P6.

Problema 4. Considere un gas cuyos estados de equilibrio están caracterizados por la energía libre de Helmholtz $F(T, V, N)$. Partiendo de la definición de F y usando sus variables naturales, demuestre que la presión del gas es: $P = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{N, T}$

Problema 5. Un cilindro, de paredes diatérmicas y rígidas, está sumergido en un baño de temperatura $T = 0^\circ C$. En su interior contiene un pistón impermeable que separa dos volúmenes con $N_A = 1mol$, $N_B = 2$ moles de gas ideal. Inicialmente el pistón está ubicado de modo que $V_A = 10lt$ y $V_B = 1lt$.

- Usando que a $T = cte$ la energía libre Helmholtz $F(T, V, N)$ en el equilibrio debe ser un mínimo, probar que la condición de equilibrio es la igualdad de presiones.
- Si el pistón se libera de sus trabas y se deja que el sistema equilibre. Calcule ΔF en este proceso y el trabajo liberado $-W$.
- Repetir el inciso anterior para el caso en que el pistón se mueva externamente de manera reversible hasta el mismo estado final que se llega en b).
- ¿Cómo se aplica en los incisos b) y c) la desigualdad que evalúa la irreversibilidad?

Problema 6. La ecuación de estado de van der Waals para la presión de un gas real es

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

en donde a y b son dos constantes empíricas que dependen del gas (ver Tabla), y v es el volumen molar del gas. Es un intento de describir en forma simple a los gases interactuantes reproduciendo *cualitativamente* algunas de sus propiedades.

- Analice esta ecuación cualitativamente en los límites de volúmenes molares grandes y pequeños.
- ¿Cómo tiene en cuenta la ecuación propuesta el hecho de que las partículas ocupan un cierto volumen? ¿Qué efecto tiene ese volumen sobre la presión?
- ¿Qué efecto tiene sobre la presión el segundo término? ¿Qué representa la dependencia funcional de este término con la densidad de partículas?

d) Tomando para la energía la ecuación de estado:

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + a/v}$$

donde c es una constante dependiente del tipo de gas, halle la ecuación fundamental en la representación entrópica. Compare este resultado con la ecuación fundamental para un gas ideal.

e) Halle la energía libre de Helmholtz $F(T, V, N)$ para un gas de van der Waals.

f) Listamos a continuación algunos de los parámetros para gases comunes; verifique que (aunque con algunas excepciones) los mismos están de acuerdo con la intuición:

<i>Gas</i>	$a(\text{Pa m}^6)$	$b (10^{-6} \text{ m}^3)$	c
He	0.00346	23.7	1.5
Ne	0.0215	17.1	1.5
H ₂	0.0248	26.6	2.5
Ar	0.132	30.2	1.5
N ₂	0.136	38.5	2.5
O ₂	0.138	32.6	2.5
CO	0.151	39.9	2.5
CO ₂	0.401	42.7	3.5
N ₂ O	0.384	44.2	3.5

Cuadro 1: Constantes del gas de van der Waals para algunos gases comunes. La definición de c corresponde a la ecuación de estado para la energía.

Problema 7. Se realiza una compresión isotérmica de un gas desde el volumen V_i hasta el volumen V_f .

- Obtener una expresión para la variación de energía libre de Helmholtz de un gas ideal y de uno de van der Waals.
- Comparar con el trabajo realizado sobre el gas en una compresión isotérmica cuasiestática.
- Explique este último resultado. Para ello diferencie F según su definición.

Problema 8. Se realiza una expansión libre de un gas inicialmente a temperatura T_i , presión P_i y volumen V_i , hacia un recipiente contiguo en el que se ha hecho vacío (experiencia de Joule).

- Probar que para un gas que obedece la ecuación de estado de van der Waals la variación de la temperatura está dada por:

$$\Delta T = T_f - T_i = \frac{2aN}{3R} \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i} \right).$$

¿Cómo se reduce este resultado para un gas ideal?

- ¿A qué atribuye este cambio de temperatura?

- c) Calcular ΔT máximo para O_2 y para CO_2 suponiendo $V_i = 10^{-3}m^3$ y $N = 1$.

Problema 9. El potencial termodinámico entalpía $H(S, P, N)$ está dado por la definición:

$$H = U + PV.$$

- a) Mostrar que, en un *proceso cuasiestático* a presión y número de moles constantes, el calor intercambiado por el sistema cumple con:

$$Q_{(P=cte)} = \Delta H |_{P,N} .$$

- b) Un mol de gas Neón se encuentra en un cilindro que posee un pistón móvil en uno de sus extremos, el cual se encuentra en contacto con el ambiente, es decir a presión atmosférica. Usando la entalpía de un gas ideal determinar el calor que debe entregarse al sistema para expandirlo desde $V_i = 20lt$ hasta $V_f = 50lt$.

Problema 10. Los potenciales termodinámicos $S(U, V, N)$, $U(S, V, N)$ y $F(T, V, N)$ cumplen las desigualdades

$$\Delta S|_{U,V,N} = (S_f - S_i)|_{U,V,N} \geq 0$$

$$\Delta U|_{S,V,N} = (U_f - U_i)|_{S,V,N} \leq W$$

$$\Delta F|_{T,V,N} = (F_f - F_i)|_{T,V,N} \leq W$$

Estas desigualdades se escriben con tres cantidades mantenidas “constantes”.

- a) ¿Es necesario que un proceso que une los estados inicial y final sea cuasiestático para aplicarlas?
- b) ¿Es necesario que estas cantidades sean conservadas o que estén restringidas a un valor constante durante un proceso que une los estados inicial y final para aplicarlas?