II - Temas 2 y 3. Relaciones fundamentales, ecuaciones de estado y el problema del equilibrio.

1. Prob. 2.2-1, 2.2-2 y 2.2-3. Un sistema tiene la siguiente ecuación fundamental:

$$U = \left(\frac{v_0\theta}{R^2}\right)\frac{S^3}{NV}.$$

a) Encontrar las tres ecuaciones de estado del sistema.
b) Comprobar que las tres ecuaciones son homogéneas de orden cero.
c) Encontrar una expresión para μ como función de T, V y N.
d) Mostrar el cambio de la presión con el volumen a temperatura fija. Dibujar dos isotermas en el diagrama $P-V$ e indicar cual corresponde a mayor temperatura.

2. Prob. 2.2-7. Un sistema obedece la siguiente relación:

$$u = Av^{-2}exp(s/R).$$

N moles de esta substancia, inicialmente a temperatura T_0 y presión P_0, son expandidos isentrópicamente hasta que la presión es la mitad de la inicial. Calcular la temperatura final de la substancia.

3. Prob. 2.2-9. Demostrar que la energía de un sistema de un único componente que satisface que PV^k es constante en un proceso adiabático ($k < 0$) es

$$U = \frac{1}{k-1}PV + Nf(PV^k/N^k)$$

donde f es una función arbitraria.

4. Prob. 2.3-4. Considerar la ecuación fundamental

$$S = AU^nV^mN^r$$

donde A es una constante positiva. Evaluar los posibles valores de m, n y r si la ecuación fundamental satisface los postulados termodinámicos y además P crece con U/V cuando N es constante. Por definición tomamos el cero de la energía como la energía del estado de temperatura cero.

5. Prob. 2.7-2. Dos sistemas particulares tienen las siguientes ecuaciones de estado:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2}R\frac{N^{(1)}}{U^{(1)}}, \qquad \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = R\frac{N^{(1)}}{V^{(1)}}$$

y

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2}R\frac{N^{(2)}}{U^{(2)}}, \qquad \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = R\frac{N^{(2)}}{V^{(2)}}$$

Tenemos $N^{(1)} = 0{,}5$ moles del primer sistema y $N^{(2)} = 0{,}75$ moles del segundo. Los dos sistemas se encuentran contenidos en un cilindro cerrado y están separados por un pistón fijo, impermeable y adiabático. Las temperaturas iniciales son $T^{(1)} = 200$K y $T^{(2)} = 300$K y el volumen total 20 litros. Simultáneamente se libera el tornillo que evitaba un desplazamiento del pistón y el aislante adiabático del mismo, de modo que el pistón pasa a ser diatérmano, móvil e impermeable. Calcular los valores de la energía, volumen, presión y temperatura de cada subsistema en el equilibrio.

6. Dos gases ideales, de calores específicos $c_v^{(1)}$ y $c_v^{(2)}$, están encerrados en dos cilindros, 1 y 2, de paredes rígidas, adiabáticas e impermeables. Inicialmente las temperaturas y números de moles son $T_i^{(1)}$, $N_i^{(1)}$, $T_i^{(2)}$ y $N_i^{(2)}$, respectivamente. Mediante un hilo de cobre de alta conductividad térmica se pueden conectar térmicamente ambos cilindros.
a) ¿Qué ocurre al conectarlos?
b) Calcular la redistribución de la energía al cerrar.

7. Problema 2.8-1. La ecuación fundamental de un sistema de dos componentes es

$$S = NA + NR\ln\frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} - N_1R\ln\frac{N_1}{N} - N_2R\ln\frac{N_2}{N}$$

$$N = N_1 + N_2$$

con A una constante sin especificar. Un cilindro rígido y cerrado de volumen total 10 litros está dividido en dos cámaras de igual volumen por una membrana diatérmana y rígida permeable a la primera componente e impermeable a la segunda. En una de las cámaras se coloca una muestra del sistema con parámetros $N_1^{(1)} = 0{,}5$, $N_2^{(1)} = 0{,}75$, $V^{(1)} = 5$ litros, y $T^{(1)} = 300\text{K}$. En la segunda cámara se coloca otra muestra con parámetros $N_1^{(2)} = 1$, $N_2^{(2)} = 0{,}5$, $V^{(2)} = 5$ litros, y $T^{(2)} = 250\text{K}$. Calcular los valores de $N_1^{(1)}$, $N_1^{(2)}$, T, $P^{(1)}$ y $P^{(2)}$ en el equilibrio.

8. Prob. 2.8-2. Un sistema gaseoso con dos componentes tiene una ecuación fundamental de la forma

$$S = AU^{1/3}V^{1/3}N^{1/3} + \frac{BN_1N_2}{N}$$

$$N = N_1 + N_2$$

con A y B constantes positivas. Un cilindro cerrado de volumen total $2V_0$ es dividido en dos cámara iguales por una pared diatérmana, rígida y permeable sólo a la primera componente. Introducimos en la cámara de la izquierda un mol de la primera componente a temperatura T_l y en la cámara de la derecha una mezcla con 1/2 mol de cada componente a temperatura T_r. Encontrar la temperatura y el número de moles en cada cámara en el equilibrio, asumiendo que $T_r = 2T_l = 400\text{K}$ y que $27B^2 = 100A^3V_0$.

9. Prob. 3.3-1. Un sistema obedece las siguientes dos ecuaciones de estado:

$$T = \frac{3As^2}{v} \quad \text{y} \quad P = \frac{As^3}{v^2}$$

donde A es una constante.
a) Encontra μ como función de s y v, y entonces la ecuación fundamental.
b) Encontrar la ecuación fundamental del sistema por integración de la ecuación molar.

10. Prob. 3.3-4. Un sistema obedece las ecuaciones:

$$u = \frac{3}{2}Pv \ \text{ y } \ u^{1/2} = BTv^{1/3}.$$

Encontrar la ecuación fundamental del sistema.

11. Prob. 3.4-8. Un gas ideal monoatómico se expande en una región vacía y su volumen pasa de V a λV. Las paredes son rígidas y adiabáticas. Calcular el cociente entre la presión inicial y la final. Idem para la temperatura. Calcular la diferencia entre la entropía inicial y final.
Repetir el problema suponiendo que el gas realiza una expansión casiestática contra un pistón móvil que separa la zona con gas de la vacía.

12. Probs. 3.4-9 y 3-4-10. Un tanque de volumen $0{,}1m^3$ está lleno de gas helio a presión 5×10^6Pa. Otro tanque de volumen $0{,}15m^3$ está lleno de gas helio a 6×10^6Pa. Se abre una válvula que conecta los dos tanques. Asumiendo que el helio es una gas ideal monoatómico ($c = 3/2$) y las paredes de los tanques son adiabáticas y rígidas:
a) Encontrar la presión final del sistema.
b) Si las temperaturas antes de abrir la válvula son de 300 y 350K respectivamente, encontrar la temperatura final.
c) Si el primer tanque contiene He a 300K y el segundo un gas ideal diatómico con $c = 5/2$ a 350K, encontrar la temperatura final.

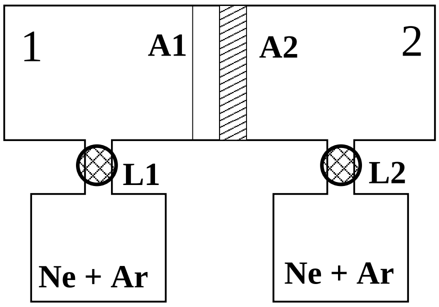
13. Probs 3.4-11 y 3.4.12.
a) Mostrar que la presión de un gas ideal simple multicompuesto puede ser escrita como suma de las presiones parciales $P_j = N_jRT/V$.
b) Mostrar que el potencial electroquímico de la componente j, μ_j, de un gas ideal simple multicompuesto satisface $\mu_j = RT\ln\left(\frac{N_jv_0}{V}\right) + f(T)$. Encontra la forma explícita de esta función de T ($f(T)$). Mostrar que μ_j puede expresarse en término la presión parcial y la temperatura.

14. Prob. 3.4-13. Una pared impermeable, diatérmana y rígida divide un cilindro en dos partes iguales de volumen V. Cada parte contiene, respectivamente, un mol de H_2 y tres moles de Ne. El sistema se mantiene a temperatura T constante. Repentinamente, la pared se hace permeable a H_2 pero no al Ne. El sistema alcanza el equilibrio. Encontrar el número de moles y la presión en cada parte.

15. Prob. 3.4-15. Una pared impermeable, diatérmana y rígida divide un cilindro en dos regiones de volúmenes nV_0 y mV_0. Cada región contiene, respectivamente, n moles de H_2 y m moles de Ne (podemos considerarlos como gases ideales). El sistema se mantiene a temperatura constante T. Se perfora la pared y el sistema evoluciona hacia el equilibrio. Encontrar las presiones inicial y final en cada región. Encontrar el cambio en la entropía del sistema. Relacionar este cambio con la "entropía de la mezcla".

16. Un cilindro cerrado de volumen total 20 litros (ver figura), se divide en dos compartimentos de igual volumen mediante la pared A_1 (rígida, impermeable y adiabática) y el pistón A_2 (móvil, sólo permeable al Ne y diatérmano).
Mediante las llaves L_1 y L_2 se conectan dichos compartimentos a dos bombonas que contienen mezclas de neon (1) y argon (2) tales que, en el estado inicial de equilibrio, cada subsistema viene caracterizado por los siguientes parámetros:
Subsistema 1: $N_1^{(1)} = 1/2$ mol, $N_2^{(1)} = 1$ mol, $T^{(1)} = 300\text{K}$
Subsistema 2: $N_1^{(2)} = 1$ mol, $N_2^{(2)} = 2/3$ mol, $T^{(2)} = 400\text{K}$

Tras cerrar las llaves hacemos desaparecer la pared A_1 y el sistema evoluciona hacia un nuevo estado de equilibrio. Calcular los parámetros del estado de equilibrio final supuesta que la ecuación entrópica para la mezcla es la dada en el problema 7.



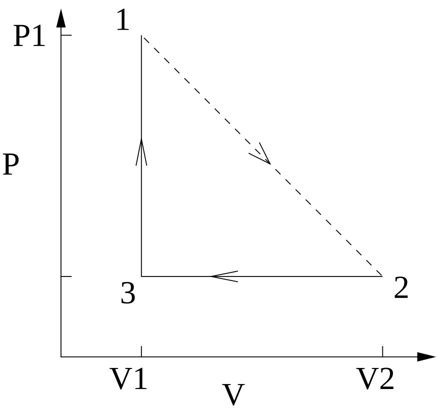
17. Llenamos un bulbo de vidrio (volumen V_1) con argon a presión P y temperatura T. Tras sellarlo herméticamente, lo introducimos en una cámara llena de He (volumen V_2) a la misma presión y temperatura que el Ar del bulbo. Al cabo de varios meses nos enteramos de que el vidrio con el que se hizo el bulbo es permeable al He. Suponiendo que en ese tiempo el sistema haya alcanzado el equilibrio, ¿A qué presión medimos en el bulbo? Suponer los gases ideales.

18. Prob. 3.5-2. Encontrar la relación entre el volumen y la temperatura de un fluido ideal de van der Waals en una expansión adiabática y casiestática.

19. Prob. 3.6-1, 3.6-2 y 3.6-3. Consideremos al universo como una cavidad que contiene radiación electromagnética, se encuentra en continua expansión y su temperatura actual es de 2.7K.
a) Calcular la presión asociada con esta radiación (dar el resulatado en pascales y atmósferas).
b) Calcular la temperatura de la radiación cuando el universo haya doblado su volumen, asumiendo que la expansión es isentrópica.
La densidad de materia en el espacio intergaláctico es tal que su contribución a la presión es del orden de 10^{-23}Pa.
c) Calcular aproximadamente la densidad de materia (átomos/m^3) en el espacio intergaláctico.
d) Calcular el cociente entre la energía de la materia y la energía de radiación.
e) Calcular el cociente entre la energía total de la materia (cinética más relativista, mc^2) y la energía de radiación.

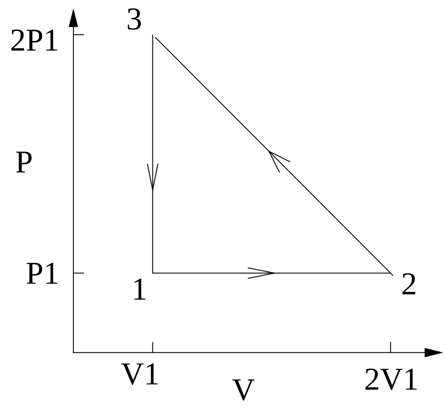
20. Prob. 3.7-2. Una banda de goma es estirada una cantidad dL manteniendo la temperatura constante e igual a T. Calcular el calor transferido a la banda de goma. Calcular el trabajo realizado. Relacionar ambas cantidades.

21. Sea un mol de un gas ideal que verifica los siguientes procesos:
a) Expansión libre adiabática desde (P_1, V_1) a V_2.
b) Compresión isóbara casiestática hasta V_1.
c) Proceso isocoro casiestático hasta el estado inicial.



Este ciclo se llama de Mayer. Obtener la relación del mismo nombre, supuestos conocidos los calores espcíficos del gas c_p y c_v.

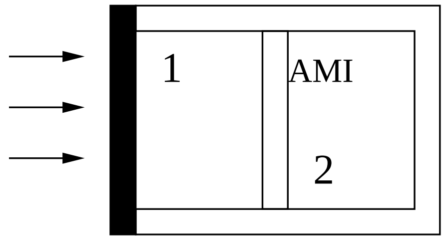
22. Calcular Q, W, ΔU y ΔS en cada una de las etapas casiestáticas del ciclo de la figura, sabiendo que lo realiza N moles de un gas ideal, de calores específicos conocidos.



Repetir el problema supuesto que el ciclo lo realiza un gas ideal de van der Waals.

23. Queremos medir el flujo de energía solar para una cierta longitud de onda recibido en la tierra mediante un dispositivo (ver figura) que consiste en un cilindro de paredes rígidas, impermeables y adiabáticas salvo una de las bases, diatérmana y dirigida hacia el sol. Dicha base está pintada

de negro para absorber toda la radiación transmitida a través de un filtro monocromático antepuesto con el fin de seleccionar la longitud de onda deseada. Un pistón móvil, adiabático e impermeable separa dos gases ideales idénticos que, al principio del experimento, están en las mismas condiciones P_0, V_0 y T_0. La energía solar es absorbida por la superficie negra y calienta el gas de la primera región del cilindro. Cuando el gas de la otra región ha sido comprimido hasta presión $27P_0/8$ y volumen $4V_0/9$. Suponer que el proceso es casiestático. Calcular
a) el trabajo realizado contra el gas que se ha comprimido
b) la temperatura del gas que recibe la radiación
c) la energía en fotones recibida del sol.



24. Prob. 3.9-4. Sea un sistema con ecuación fundamental

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0\theta}\right)^{1/3} (NVU)^{1/3}.$$

Calcular c_p, c_v, κ_S y κ_T. Comprobar que se cumplen las ecuaciones (3.75) y (3.76).

25. Prob. 3.9-6. Una ecuación fundamental simple y que muestra alguna de las propiedades cualitativas de los sólidos cristalinos es

$$u = Ae^{b(v-v_0)^2} s^{4/3} e^{s/3k_B}$$

donde A, b y v_0 son constantes positivas.
a) Mostrar que el sistema satisface el teorema de Nerst.
b) Mostrar que a bajas temperaturas c_v es proporcional a T^3.
c) Mostar que $c_v \to 3k_B$ a altas temperaturas.
d) Mostar que en este sistema el coeficiente de expansión térmica se anula a presión nula, un resultado que es incorrecto.

26. Prob. 3.9-17. Calcular el calor transferido a un sistema particular de 1 mol que es llevado de (T_0, P_0) a $(2T_0, 2P_0)$ siguiendo una línea recta en el plano $T - P$. Sabemos que para este sistema,

$$\alpha(T,P) = \alpha^0 \left(\frac{T}{T_0}\right)^{1/2} \;, \; \alpha^0 \text{ constante}$$

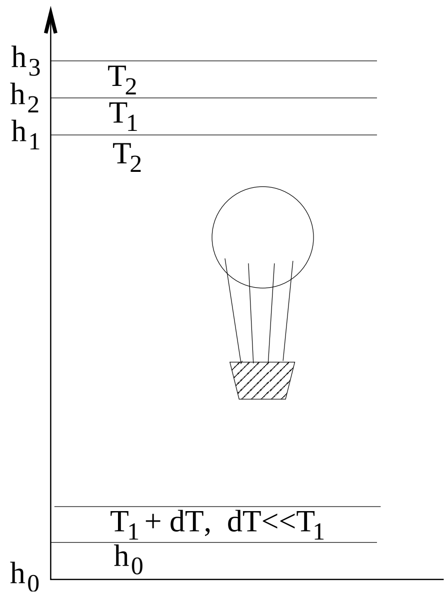
$$c_P(T,P) = c_P^0 \;, \text{ constante}$$

$$\kappa_T(T,P) = \kappa_T^0 \;, \text{ constante}$$

Ayuda:
Usar la relación $(\partial s/\partial P)_T = -(\partial v/\partial T)_P$, para establecer que $dQ = Tds = c_P dT - Tv\alpha dP$

27. Dos recipientes cerrados contienen cada uno N moles del mismo gas ideal, a una misma temperatura T_0; las presiones respectivas son P_1 y P_2. Determinar el cambio de entropía producido al conectar ambos recipientes.

28. El interior de un globo sonda está lleno de un gas de ecuación de estado $U = NcT$. Las paredes del globo son rígidas, impermeables, diatérmanas y de capacidad térmica despreciable. El globo va a explorar una región de la atmósfera estratificada en capas isotermas, tal como muestra la figura.



Asimilaremos cada capa isoterma a una fuente de calor. Calcular la variación de entropía del gas y de la atmósfera cuando el globo asciende lentamente
a) de h_0 a h_1.
b) De h_1 a h_2.
c) De h_2 a h_3.