Termodinámica y Mecánica Estadística I

Guía 1 - Marzo de 2010

Problema 1: Se mezclan 20 cm^3 de cada una de las siguientes sustancias: alcohol etílico (C_2H_5OH; densidad = 0,79 g/cm^3), alcohol metílico (CH_3OH; densidad = 0,81 g/cm^3) y agua (H_2O; densidad = 1,0 g/cm^3). ¿Cuáles son los números de moles de los tres componentes del sistema?

Problema 2: La mayoría de los elementos en la naturaleza aparece como una mezcla de varios isótopos, y los pesos atómicos que figuran en las tablas periódicas representan el peso atómico promedio de la mezcla. Para problemas termodinámicos en los que no se toma en cuenta la separación entre isótopos, la mezcla puede ser considerada una única sustancia y el peso atómico promedio puede ser usado para calcular el número de moles. Si, por el contrario, la separación entre los distintos isótopos resulta de interés, cada isótopo debe ser considerado por separado con su correspondiente peso atómico.

La composición del litio en la naturaleza corresponde a un 7,5 % en número de átomos de Li^6 (masa atómica = 6,01697 uma) y 92,5 % de Li^7 (masa atómica = 7,01822 uma). Encuentre el número de moles de cada uno de los isótopos en un 1 kg de muestra.

Problema 3: Analice si los siguientes diferenciales son exactos. Para aquellos casos en que lo sean, encuentre la función $u(x, y)$

a) $\mathrm{d}u = \dfrac{-y}{x^2+y^2}\,\mathrm{d}x + \dfrac{x}{x^2+y^2}\,\mathrm{d}y$

b) $\mathrm{d}u = \left(y - x^2\right)\,\mathrm{d}x + \left(x + y^2\right)\,\mathrm{d}y$

c) $\mathrm{d}u = \left(2y^2 - 3x\right)\,\mathrm{d}x - 4xy\,\mathrm{d}y$

Problema 4: Dadas 4 variables de estado x, y, z, w tales que $F(x, y, z)$=0 y w es una función de dos de las otras tres variables, demuestre las siguientes relaciones:

a) $\left(\dfrac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \dfrac{1}{\left(\dfrac{\partial y}{\partial x}\right)_z}$

b) $\left(\dfrac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\dfrac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\dfrac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$

c) $\left(\dfrac{\partial x}{\partial w}\right)_z = \left(\dfrac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\dfrac{\partial y}{\partial w}\right)_z$

d) $\left(\dfrac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \left(\dfrac{\partial x}{\partial y}\right)_w + \left(\dfrac{\partial x}{\partial w}\right)_y \left(\dfrac{\partial w}{\partial y}\right)_z$

Ayudas:
Para **a)** y **b)** elija primero las variables y y z como independientes, haciendo $x = x(y, z)$ y luego $y = y(x, z)$.
Para **c)** elija $x = x(y, z)$.
Para **d)** $x = x(y, w)$.

Problema 5: Un sistema dado es tal que el cambio cuasi-estático adiabático en el volumen manteniendo el número de moles constante determina un cambio en la presión según la ecuación

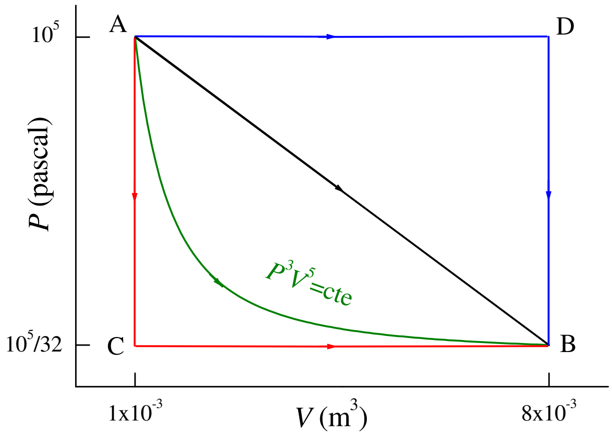
$$P = KV^{-5/3}$$

a) Encuentre el trabajo cuasi-estático hecho sobre el sistema y el flujo neto de calor hacia el sistema en cada uno de los tres procesos indicados en la figura. Cada proceso comienza en el estado A, determinado por una presión de 10^5 Pa y un volumen de 0,001 ℓ y termina en el estado B, con una presión de $10^5/32$ Pa y un volumen de 0,008 ℓ.

a$_1$) El sistema se expande de su volumen inicial a su volumen final, absorbiendo calor a fin de mantener una presión constante. Luego el volumen se mantiene constante y se extrae calor a fin de reducir la presión hasta su valor final de $10^5/32$ Pa.

a$_2$) El volumen se incrementa y se suministra calor a fin de mantener un decrecimiento lineal de la presión con el volumen.

a$_3$) Los dos pasos del proceso (a$_1$) se intercambian en el orden.



b) Una pequeña paleta sujeta a una varilla se instala en el sistema. La varilla de la paleta atraviesa las paredes del sistema y puede girar a 240 rps gracias a un motor externo. El torque viscoso τ sobre la paleta resulta entonces de 10^4 cm·dinas. El motor puede así entregar trabajo al sistema manteniendo el volumen constante y estando el sistema adiabáticamente aislado, dando lugar a una tasa de incremento de la presión

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = \frac{2}{3V}\tau\omega \ ,$$

donde ω es la velocidad angular de la paleta.

Usando el proceso aquí descripto y el proceso de expansión adiabática detallado en el item anterior, encuentre la energía interna para cualquier estado de equilibrio del sistema con presión y volumen arbitrarios. Elija como estado de referencia el marcado como A en la figura (P=10^4 Pa, V=1 mℓ).

¿Cuáles son los flujos de calor en cada uno de los pasos del proceso (a$_1$)?

c) Suponiendo que el sistema es de un solo componente químico, demuestre que la dependencia funcional completa de U con respecto a P, V y N es en realidad independiente de N.

Problema 6: Encuentre la ecuación $P = P(V)$ para una transformación $đQ = 0$ en un gas ideal ($PV = NRT$, $U = NCRT$).

Problema 7: Dos moles de un sistema con una única componente muestran una dependencia de la energía con la presión y el volumen dada por

$$U = APV^2 \qquad\qquad (\text{ para } N = 2 \text{ })$$

donde $A = 10\,\text{cm}^{-3}$. Notando que duplicando el sistema se duplica el volumen, la energía y el número de moles pero se mantiene la presión constante, escriba la dependencia completa de U con P, V y N para un número arbitrario de moles.

Problema 8: Muestre que si un sistema monocomponente es tal que PV^k es constante en un proceso adiabático (con k una constante positiva) la energía está dada por

$$U = \frac{1}{k-1}PV + N\,f\left(\frac{PV^k}{N^k}\right) \ ,$$

donde f es una función arbitraria.

Problema 9: Las siguientes ecuaciones se proponen como ecuaciones fundamentales de varios sistemas termodinámicos. Sin embargo, algunas son inconsistentes con uno (o más) de los postulados de la termodinámica, y por lo tanto no son físicamente aceptables. Encuentre las ecuaciones fundamentales que no son físicamente aceptables e indique qué postulado viola cada una.

Las cantidades v_o, θ y R son constantes positivas y en todos los casos en los cuales aparecen exponentes fraccionarios sólo debe considerarse la constante real positiva.

a) $S = \left(\dfrac{R^2}{v_o\theta}\right)^{1/3} (NVU)^{1/3}$

b) $S = \left(\dfrac{R}{\theta^2}\right)^{1/3} \left(\dfrac{NU}{V}\right)^{2/3}$

c) $S = \left(\dfrac{R}{\theta}\right)^{1/2} \left(NU - \dfrac{R\theta V^2}{v_o^2}\right)^{1/2}$

d) $S = \left(\dfrac{R^2\theta}{v_o^3}\right) \dfrac{V^3}{NU}$

e) $S = \left(\dfrac{R^3}{v_o\theta^2}\right)^{1/5} \left(N^2VU^2\right)^{1/5}$

Problema 10: La ecuación fundamental del sistema A es

$$S_A = \left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right)^{1/3} (N_A V_A U_A)^{1/3} \ ,$$

en tanto que para el sistema B es

$$S_B = \left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right)^{1/3} (N_B V_B U_B)^{1/3} \ .$$

a) ¿Cuál es la ecuación fundamental del sistema compuesto $A + B$?

b) Suponga que la pared que separa los sistemas A y B es restrictiva con respecto al volumen y al número de moles pero no con respecto a la energía; es decir rígida, impermeable y diatérmica. Suponga además que el sistema A tiene un volumen de 9 cm^3 y 3 moles mientras que el sistema B tiene un volumen de 4 cm^3 y 2 moles. La energía total del sistema compuesto es de 20 cal. Grafique la entropía vs. la fracción $U_A/(U_A + U_B)$ de la energía en el subsistema A. Cuando el sistema llega al equilibrio, ¿cuánto valen las energías internas de cada uno de los subsistemas?