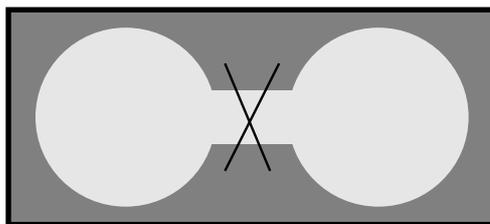


Termodinámica, curso 2015-16

Tema 5

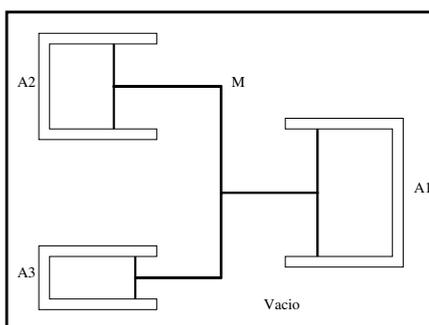
1. Calcule el aumento de entropía del universo en la compresión/expansión isoterma de un gas ideal en condiciones irreversibles a presión externa constante.
2. Calcule el aumento de entropía del universo en la compresión/expansión adiabática de un gas ideal en condiciones irreversibles a presión externa constante. Compárela con la correspondiente al caso isoterma.
3. Un cuerpo de capacidad calorífica $C = 103 \text{ J/K}$ se encuentra a $T = 200^\circ\text{C}$ en un ambiente que se halla a $T_0 = 20^\circ\text{C}$. Determine el trabajo máximo que puede extraerse de tal situación.
4. Un bloque de hielo de masa $m = 10 \text{ kg}$ se encuentra a $T = 0^\circ\text{C}$ en un medio ambiente a $T_0 = 20^\circ\text{C}$. Sabiendo que el calor de fusión del hielo vale $L = 80 \text{ cal/g}$ y que el calor específico del agua es $c = 1 \text{ cal/(gK)}$, determine el trabajo máximo que puede obtenerse de esta sustancia.
5. Una máquina térmica funciona transfiriendo energía de un foco caliente a temperatura T_1 a uno más frío a temperatura $T_2 < T_1$ hasta que los focos llegan a un equilibrio térmico a una temperatura común T_f . De la manera usual se extrae calor $|Q_1|$ del foco caliente y se cede $|Q_2|$ al foco frío de manera que se realiza un trabajo $W = |Q_1| - |Q_2|$. Calcule el cambio de entropía total y usar el segundo principio de la termodinámica para calcule el rendimiento máximo de esta máquina (suponer que los focos tiene la misma capacidad calorífica). Demuestre que este rendimiento máximo es siempre inferior al rendimiento de un ciclo reversible (Carnot) que opere entre los mismos focos.
6. Escriba la función $U(S, V, N)$ para un gas ideal y compruebe las relaciones $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N}$ y $-p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N}$.
7. Calcule la eficiencia de un ciclo de Carnot usando el diagrama entrópico (S, T) .
8. Determine y represente las curvas isóbaras e isócoras de un gas ideal en el diagrama entrópico. Demuestre que, a igual temperatura, la curva isócora es γ veces más inclinada que la correspondiente isóbara.
9. Una sustancia recorre un ciclo de Carnot donde las isothermas tienen temperaturas T_0 y $2T_0$, y las curvas adiabáticas están asociadas a las entropías S_0 y $2S_0$. Calcule el trabajo del ciclo y el rendimiento asociado.
10. Un mol de gas ideal realiza un ciclo reversible formado por tres procesos, que en un diagrama $S - T$ forman un triángulo de vértices $(S_A, T_A) = (2 \text{ cal/K}, 400 \text{ K})$, $(S_B, T_B) = (6 \text{ cal/K}, 400 \text{ K})$ y $(S_C, T_C) = (2 \text{ cal/K}, 100 \text{ K})$. Calcule los trabajos realizados en cada proceso, el trabajo total y el rendimiento.
11. Un sistema termodinámico cumple la siguiente relación $u = -k^2 v s^2$, donde u , v y s son la energía, volumen y entropía molares, y k es una constante. Halle la ecuación de estado del sistema.

12. Demuestre que para determine completamente el comportamiento termodinámico de un sistema descrito (V, T) , basta conocer su función de estado $p = f(V, T)$ y la función $C_V(V_0, T)$. Para ello, use que S y U son funciones de estado.
13. Demuestre la siguiente relación: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$.
14. Demuestre la relación de Mayer $C_p - C_V = \alpha^2 TV / \kappa_T$.
15. Suponga un ciclo de Carnot con agua como sustancia de trabajo operando entre las isothermas de 2°C y 6°C . Teniendo en cuenta que la compresión isoterma del agua a 2°C se realiza con absorción de calor por ser $\alpha < 0$, parece a primera vista que el calor se convierte íntegramente en trabajo, en contra del segundo principio (paradoja de Sommerfeld). ¿Cómo se resuelve esta aparente contradicción?
16. Demuestre que para un gas que verifica la ecuación de los gases perfectos $pV = NkT$ la energía interna y la entalpía no pueden ser función del volumen y la presión, respectivamente. Es decir $\left(\frac{\partial U(T, V, N)}{\partial V}\right)_{T, N} = \left(\frac{\partial H(T, p, N)}{\partial p}\right)_{T, N} = 0$.
17. Demuestre la fórmula de Reech: $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_s}$, siendo κ_T la compresibilidad isoterma y κ_s la compresibilidad isoentrópica $\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{S, N}$.
18. Demuestre que en una transición de fase de primer orden que ocurre a temperatura constante el cambio de la presión de vapor con la temperatura está relacionado con el cambio de entalpía ΔH y de volumen ΔV mediante: $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$ (ecuación de Clapeyron).
19. Calcule la variación de la energía libre de Gibbs molar del benceno líquido cuando se comprime isotérmicamente de 1 atm a 50 atm. La densidad del benceno es 0.88 g/cm^3 y su peso molecular 78 g/mol.
20. Dos moles de un gas monoatómico ideal se expanden desde el estado (400 K, 10 atm) al estado (200 K, 5 atm). Calcule la variación de energía interna, de entalpía y entropía. ¿Es posible calcular las variaciones de energías libre de Helmholtz y Gibbs?
21. El coeficiente de Joule $\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$ es el resultado de una expansión libre de Joule. Demuestre que $\mu_J = \frac{-1}{C_v} \left(\frac{\alpha T}{\kappa_T} - p\right)$.
22. Demuestre que el coeficiente de Joule-Kelvin $\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ se puede escribir como $\mu_{JK} = \frac{V}{C_p} \left(\frac{\alpha T}{\kappa_T} - 1\right)$.
23. El recipiente de la figura, formado por dos recintos iguales de volumen 1ℓ , se utilizan para realizar una expansión libre de Joule. El conjunto se encuentra sumergido en un líquido de capacidad calorífica contante $c = R$ a 298 K que a su vez está aislado termodinámicamente del exterior. Un mol de Gas de Van der Waals, de capacidad molar $c_v = 2R$ se encuentra inicialmente en el recinto de la izquierda, en equilibrio térmico en el líquido. En el recinto de la derecha se ha practicado el vacío. Se abre la llave de paso que comunica ambos recintos de tal manera que se establece un estado final de equilibrio. ¿Cuál es la temperatura final de equilibrio?



24. Un mol de gas ideal se encuentra en el estado 1, de equilibrio termodinámico, de 600 K de temperatura. Experimenta una expansión adiabática contra el vacío, doblando su volumen inicial (estado 2). A continuación experimenta una expansión adiabática reversible, disminuyendo su temperatura a 300 K (estado 3). En el paso siguiente, experimenta una compresión isoterma hasta llegar al estado 4, con un volumen tal que una compresión adiabática reversible posterior cierra el ciclo. Determine: (a) La temperatura del estado 2, (b) La variación de entropía del gas en todas las etapas del ciclo y la variación de entropía del universo en el ciclo, (c) El calor intercambiado por el gas en cada proceso y el trabajo neto intercambiado por el ciclo, (d) Las variaciones de las energías libres de Helmholtz y Gibbs en los procesos 1-2 y 3-4, (e) La energía que deja de ser útil para la producción de trabajo como consecuencia del proceso 1-2, (f) ¿Se puede calcular el rendimiento del ciclo?. (g) Supongamos que el proceso 1-2 no es adiabático, de manera que el gas ideal se encuentra en contacto térmico, pero dentro de un recipiente adiabático, con un cuerpo rígido de capacidad calorífica 1 cal/K. Si el gas se expande igualmente contra el vacío y dobla su volumen inicial (estado 2), determine la temperatura del gas en este nuevo estado y la variación de entropía del universo en este nuevo proceso 1-2.
25. Un determinado gas real se encuentra en el interior de un recipiente de forma cilíndrica provisto de un émbolo que puede desplazarse libremente. Inicialmente el gas está en equilibrio térmico con una fuente a 600 K ocupando 1 ℓ y en equilibrio mecánico con el exterior a 24 atm de presión (estado 1). Manteniendo la presión externa constante se cambia la fuente de 600 K por otra a una temperatura T_2 produciéndose una compresión del gas en la que intercambia $-1995.5 J$ con la fuente hasta alcanzar un nuevo estado de equilibrio termodinámico (estado 2). Desde el estado 2, se modifica lentamente la presión externa de manera que el gas se comprime isotérmicamente intercambiando $-1068.72 J$ hasta llegar al estado de equilibrio 3. A partir de este estado se comprime reversible y adiabáticamente el gas hasta la temperatura de 600 K (estado 4). En contacto con la fuente térmica de 600 K se expande el gas contra una presión externa de 24 atm hasta llegar al estado 1. Sabiendo que la función de Gibbs molar del gas es $g(T, p) = g_0 + c_p T + bp - s_0 T - T(c_p \ln T - R \ln p)$ donde g_0 , s_0 , b ($= 0.5 \ell/\text{mol}$) y c_p son constantes, determine (a) la ecuación térmica de estado del gas, (b) el calor molar a presión constante, c_p , sabiendo que $c_v = R$, (c) la ecuación de las adiabáticas reversibles en las variables T y p , (d) el número de moles del gas a la temperatura T_2 , (e) la presión del gas en el estado 4 y (f) la variación de entropía del universo en el proceso 1-2.
26. Demuestre que la transformada de la transformada de Legendre recupera la función original.
27. Demuestre que si $L_{12}(z_1, z_2)$ es la doble transformada de Legendre de $f(x_1, x_2)$ entonces se verifica $dL_{12} = -x_1 dz_1 - x_2 dz_2$
28. Partiendo de la función $U(S, V)$, demuestre que las transformadas de Legendre respecto a S , a V o respecto a las dos variables son, respectivamente, la energía libre de Helmholtz, la entalpía y la energía libre de Gibbs.

29. Dos gases perfectos, uno monoatómico y el otro diatómico, están contenidos en un cilindro aislado y separados entre sí por una pared adiabática y fija. El gas monoatómico se compone de 0.5 moles y el gas diatómico de 0.75 moles. Las temperaturas iniciales son de 200 K y de 300 K, respectivamente, y el volumen total es de 20 ℓ. Se convierte la pared que las separa en diaterma y móvil alcanzándose un estado final de equilibrio. ¿Cuáles son el volumen, la presión y la temperatura de cada sistema en dicho estado de equilibrio?
30. Un recipiente aislado de 3 ℓ de volumen está dividido en dos partes por un pistón interno fijo adiabático. En la parte izquierda hay 0.06 moles de un cierto gas ideal con ecuación energética $U = n(AT + BT^2)$ y una temperatura de 200 K. En la parte derecha hay 0.03 moles de otro gas ideal con ecuación energética $U = nAT$ y una temperatura de 400 K. Se convierte el pistón en móvil y diatermo alcanzándose un estado final de equilibrio. Calcule las temperaturas, volúmenes y presiones finales de cada uno de los gases de dicho estado de equilibrio. Tome $A = 20 \text{ J/mol}$ y $B = 0.01 \text{ J/(molK)}$.
31. Para un determinado sistema hidrostático es $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{R}{p} + \frac{a}{RT^2} \right)$ y $\kappa_T = \frac{1}{V} \left[Tf(p) - \frac{b}{p} \right]$, siendo a y b constantes positivas y $f(p)$ una función sólo de la presión. (a) Determine la función $f(p)$. (b) ¿Bajo qué condiciones de p y T este sistema presenta estabilidad mecánica local?
32. Encuentre las condiciones de equilibrio para el sistema de la siguiente figura. El triple pistón M que une los tres cilindros es diatermo y rígido, los pistones de los cilindros son ideales (no intervienen en los procesos) y tienen secciones diferentes, A_1 , A_2 y A_3 . Cada cilindro contiene un sistema hidrostático y el conjunto está contenido en un recipiente de paredes adiabáticas y rígidas donde se ha hecho el vacío.



33. Un mol de un gas perfecto monoatómico se encuentra contenido en un cilindro de paredes rígidas y adiabáticas y provisto de un pistón adiabático y móvil en interacción mecánica con el medio exterior, a presión constante de 1 bar. Inicialmente el pistón está fijo con una pestaña de forma que el gas en su interior tiene una presión de 2 bar y una temperatura de 300 K. Al quitar la pestaña, el pistón se mueve sin rozamiento hasta que acaba alcanzando un estado de equilibrio mecánico con el medio exterior. Calcule, haciendo uso del principio de máxima entropía, la temperatura y el volumen del gas en dicho estado final de equilibrio. Compruebe que tal estado corresponde al de mayor entropía del sistema en el espacio de estados inicial con la ligaduras impuestas en el estado final.
34. Un mol de un gas perfecto monoatómico y otro mol del mismo gas están contenidos en un cilindro y separados entre sí por una pared adiabática y fija, siendo sus temperaturas iniciales 300 K y 400 K, respectivamente. Se convierte la pared que los separa en diaterma alcanzándose un estado final de equilibrio. (a) Calcule dicho estado final haciendo uso del principio de

- máxima entropía y demuestre su carácter de máximo. (b) Obtenga este mismo estado final de equilibrio haciendo uso del principio de mínima energía interna y demuestre su carácter de mínimo. (c) Calcule el estado final de equilibrio que se obtendría haciendo uso del principio de mínima energía interna partiendo del mismo estado inicial dado por las temperaturas de 300 K y 400 K.
35. Sean dos sistemas en los estado de equilibrio (U_1, V_1, N_1) y (U_2, V_2, N_2) , respectivamente. Se ponen los sistemas en contacto a través de una pared diaterma. Demuestre, a través del principio de máximo entropía, la condición de equilibrio mutuo.
36. Se considera un sistema que contiene dos compartimentos separados por una pared adiabática fija. El compartimento 1 contiene un gas ideal en equilibrio (U_1^0, V_1^0, N_1^0) . El compartimento 2 contiene el mismo gas ideal pero en el estado de equilibrio (U_2^0, V_2^0, N_2^0) . Se sustituye la pared adiabática por una permeable, que permite el intercambio de energía y partículas, de modo que las propiedades de los gases en cada compartimento cambian a (U_i, V_i, N_i) con $i = 1, 2$ dependiendo del compartimento. Demuestre, usando el principio de máxima entropía, que en la situación de equilibrio global se cumplen $U_1/V_2 = U_2/V_2$ y $N_1/V_1 = N_2/V_2$.