

Practica 2: Condiciones de Equilibrio y Relaciones Formales

Problema 1: La ecuación fundamental de un gas ideal monoatómico es dada por:

$$S(U, V, N) = NS_0 + RN \ln \left(\frac{U^{\frac{3}{2}} V}{N^{\frac{5}{2}}} \right)$$

- Hallar el cambio de entropía en una expansión libre del gas desde V_0 a $2V_0$.
- Hallar la entropía si duplicamos el tamaño del sistema, es decir, duplicamos el volumen, la energía y el número de moles.
- Encontrar la relación fundamental en la representación energética.
- Hallar las ecuaciones de estado en la representación energética y compruebe que son intensivas, y que coinciden con las ya conocidas para este tipo de gas.
- Encontrar $s(u, v)$ y $u(s, v)$.
- ¿Es preciso maximizar la relación dada para que represente estados de equilibrio?
- Hallar las funciones respuesta c_v , α y k_T .

Problema 2: Las ecuaciones de estado de un sistema particular son: $T = \frac{3As^2}{v}$ y $p = \frac{As^3}{v^2}$ con A una constante de unidades adecuadas.

- Probar que son homogéneas de grado 0 ¿qué implica?
- Encontrar el potencial químico utilizando Gibbs Duhem.
- Hallar la ecuación fundamental en la representación energética utilizando la ecuación de Euler.
- Encontrar la ecuación fundamental utilizando la expresión molar para el diferencial de energía: $du = Tds - Pdv$.

Problema 3: La ecuación fundamental de un sistema simple estada dada por $U = \frac{CS^3}{NV}$.

- Probar que es una función homogénea de grado 1.
- Hallar las 3 ecuaciones de estado.
- Encontrar el potencial químico en función de T y P : i) a partir de las ecuaciones de estado obtenidas en (b) y ii) por integración de la relación de Gibb-Duhem $d\mu(T, P) = -s(T, P)dT + v(t, P)dp$. Para el caso considerado indicar cuántas variables intensivas son independientes.

Problema 4: Un sistema aislado está compuesto de dos subsistemas separados de una pared adiabática, rígida e impermeable. La ecuación fundamental que obedecen los subsistemas estada dada

por $S(U, V, N) = c(NUV)^{1/3}$ con $c^{-1} = 10^2 Kcm \left(\frac{mol}{cal^2} \right)^{\frac{1}{3}}$. El subsistema A posee un $N_A = 3$ moles y $V_A = 9cm^3$, mientras que el subsistema B posee $N_B = 2$ moles y $V_B = 4cm^3$. Ambos subsistemas poseen la misma energía subsistema $U_{A0} = U_{B0} = 10cal$.

- Calcular la entropía del sistema compuesto S^* .
- Si se remueve la condición adiabática de la pared interna, halle la $S^*(x)$ donde $x = \frac{U_A}{U_A + U_B}$ representa la fracción de energía que posee A y por lo tanto un parámetro que caracteriza los estados compatibles con las ligaduras internas. Determinar los valores x correspondientes a estado inicial y el estado de equilibrio, x_0 y x_{eq} . Use el principio extremal para la entropía.
- En el equilibrio calcular la entropía total y la energía de cada subsistema.
- Hallar las temperaturas inicial y final de cada subsistema. Los resultados son compatibles con la dirección en que se transfirió la energía.

- e) Si se libera la pared interna, de modo que pueda moverse. Determinar la entropía correspondiente al nuevo estado de equilibrio y compararla con la obtenida en (c) ¿Es posible aumenta la entropía removiendo la condición de impermeable?

Problema 5: Un gas ideal monoatómico y un diatómico están separados por una pared diatérmica, impermeable y rígida, contenidos en un cilindro adiabático de $V = 20l$, rígido e impermeable.

- a) Si la energía del sistema total es $6kcal$, y el subsistema 1 contiene $N_1 = 2 moles$ del gas monoatómico el subsistema 2 contiene $N_2 = 3 moles$ del diatómico hallar la energía interna de cada subsistema y la temperatura final.
- b) Si ahora se permite que la pared interna se mueva, determinar las energías internas, temperaturas, presiones y volúmenes de cada subsistema en el equilibrio.

Problema 6: Dos bloques de materiales sólidos están caracterizados por N_1 y N_2 y calores específicos molares c_1 y c_2 . Los bloques tienen temperaturas iniciales T_{1_0} y T_{2_0} cuando son puestos en contacto y el sistema total está aislado.

- a) Hallar la temperatura final del sistema y la entropía generada por el proceso irreversible.
- b) Si se implementa una máquina térmica de modo que el proceso se realiza en forma cuasiestática, hallar el cambio de entropía del sistema total y la temperatura final del sistema.

Problema 7: La ecuación fundamental de una mezcla de gases ideales está dada por:

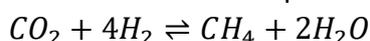
$$S(U, V, N_1, N_2) = Ns_0 + NR \ln \left(\frac{U^{\frac{3}{2}} V}{N^{\frac{5}{2}}} \right) - N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N} \right) - N_2 \ln \left(\frac{N_2}{N} \right) \text{ con } N = N_1 + N_2$$

Un cilindro rígido, cerrado y adiabático de volumen $V = 10l$, posee dos compartimientos de igual volumen que están separados por una pared diatérmica y permeable solo al componente 1. En los compartimientos se colocan las siguientes mezclas:

$$(A): N_1^A = 0,5, N_2^A = 0,75, T^A = 300K \quad (B) N_1^B = 1, N_2^B = 0,5, T^B = 250K$$

Una vez alcanzado el equilibrio hallar los valores de N_{1f}^A , N_{2f}^B , T_f , P_f^A y T_f^B .

Problema 8: Se mezclan en un recipiente 5 moles de H_2 , 1 mol de CO_2 , 1 mol de CH_4 y 3 moles de H_2O a presión y temperaturas normales. La reacción está dada por:



- a) Encontrar el máximo grado de avance para la reacción directa y para su inversa. Determinar cuál es el reactivo que limita la reacción en uno y otro sentido.
- b) Suponiendo que se conocen los potenciales químicos: ¿Cómo calcularía el grado de avance en el equilibrio?
- c) Suponiendo que la condición de equilibrio da la solución corresponde a $\xi = 0,5$, encontrar el número de moles de reactivos y productos.
- d) Si se varía la presión de modo que la nueva condición de equilibrio corresponde a $\xi = 2$, encontrar el número de moles de cada componente.

Problema 9: Se dice que un soluto se halla en estado evolutivo cuando existe un flujo neto de soluto a través de una membrana con o sin gasto de energía. Consideremos que a un lado de una membrana permeable al Na hay $NaCl$ disociado en Cl^- y Na^+ .

- a) Hacia donde fluiría el Na^+ .
- b) A medida que pase Na^+ atraviesa la membrana describir como se modifica la diferencia de potencial entre ambos lados y el flujo del Na^+ ¿qué ocurre al alcanzar el estado de equilibrio?
- c) ¿Cómo determinarías el potencial de equilibrio del sodio?