

## 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  $c_v$ ,  $\alpha$  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  $T_{10}$  y  $T_{20}$  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:

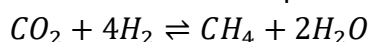
$$S(U, V, N_1, N_2) = Ns_0 + NR \ln \left( \frac{U^{\frac{3}{2}} V}{N^{\frac{5}{2}}} \right) - N_1 \ln \left( \frac{N_1}{N} \right) - N_2 \ln \left( \frac{N_2}{N} \right) \text{ con } N = N_1 + N_2$$

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?