

1. Dos sistemas, separados por una pared diatérmica, tiene las siguientes ecuaciones de estado:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2}R \frac{N^{(1)}}{U^{(1)}} \quad (1)$$

y

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2}R \frac{N^{(2)}}{U^{(2)}} \quad (2)$$

Los respectivos números molares son $N^{(1)} = 2$ y $N^{(2)} = 3$. Las temperaturas iniciales son $T^{(1)} = 250K$ y $T^{(2)} = 350K$. ¿Cuáles son los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ una vez que se ha alcanzado el equilibrio?, ¿Cuál es la temperatura en equilibrio?

Sol:

Despejando las energías internas de (1) , (2) y sustituyendo los valores tenemos

$$U^{(1)} = \frac{3}{2}RN^{(1)}T^{(1)} = 6232,5J$$

$$U^{(2)} = \frac{5}{2}RN^{(2)}T^{(2)} = 13088,25J$$

y entonces la energía total es $U_T = U^{(1)} + U^{(2)} = 19320,75J$, ahora en el estado de equilibrio por tener una pared diatérmica la temperatura de los dos sistemas es igual además de que se conserva la energía total, así que

$$RT \left(\frac{3N^{(1)}}{2} + \frac{5N^{(2)}}{2} \right) = U_T \quad \rightarrow \quad T = \frac{U_T}{R \left(\frac{3N^{(1)}}{2} + \frac{5N^{(2)}}{2} \right)} = 221,42K$$

y sustituyendo esto en las energías internas

$$U_e^{(1)} = \frac{3}{2}RN^{(1)}T = 5520J$$

$$U_e^{(2)} = \frac{5}{2}RN^{(2)}T = 13800J$$

2. La ecuación fundamental de un sistema de dos componentes es:

$$S = NA + NR \ln \frac{U^{3/2}V}{N^{5/2}} - N_1 R \ln \frac{N_1}{N} - N_2 R \ln \frac{N_2}{N} \quad (3)$$

$$N = N_1 + N_2$$

con A una constante. Considere un cilindro cerrado y rígido con volumen total de 10 litros, una pared diatérmica, rígida, permeable a la primera componente pero impermeable a la

segunda divide el cilindro en dos cámaras en la primera se encuentra una muestra del sistema con parámetros iniciales $N_1^{(1)} = 0,5$, $N_2^{(1)} = 0,75$, $V^{(1)} = 5\text{litros}$, y $T^{(1)} = 300K$, en la segunda cámara se tienen los parámetros iniciales $N_1^{(2)} = 1$, $N_2^{(2)} = 0,5$, $V^{(2)} = 5\text{litros}$, y $T^{(2)} = 250K$. Una vez que se ha alcanzado el equilibrio, ¿cuáles son los valores de $N_1^{(1)}$, $N_1^{(2)}$, T , $P^{(1)}$ y $P^{(2)}$?

Sol:

Por la ecuación (3) y dado que $\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{3}{2} \frac{NR}{U}$, entonces $U = \frac{3}{2} NRT$ y la energía interna total es

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} = \frac{3}{2} N^{(1)} RT^{(1)} + \frac{3}{2} N^{(2)} RT^{(2)} = 5236,89J$$

despues como esta en equilibrio $dS = 0$ entonces desarrollando la ec. (3) llegué a esto y ya no supe que hacer

$$\frac{1}{2} \left(\frac{3}{2} \right)^{3/2} \left(\frac{N^{(1)7/2}}{(RT)^{3/2}} - \frac{N^{(2)7/2}}{(RT)^{3/2}} \right) = \ln \frac{N_1^{(1)} N^{(1)1/2}}{N_1^{(2)} N^{(2)1/2}}$$

3. Dadas la ecuación fundamental de un sistema $U = U(S, V, N)$ y la ecuación de estado $T = T(S, V, N)$ siempre es posible eliminar S de estas ecuaciones para obtener una relación de la forma

$$U = U(T, V, N) \quad (4)$$

¿Esta es una relación fundamental?, argumente su respuesta, sea breve, un par de líneas son suficientes para replicar a esta pregunta.

Sol:

Si porque la dependencia de S está contenida en la de T ya que depende explícitamente de esta por lo que serían equivalentes.

4. Un sistema obedece las ecuaciones

$$U = \frac{1}{2} PV \quad (5)$$

$$T^2 = \frac{AU^{3/2}}{VN^{1/2}} \quad (6)$$

donde A es una constante positiva. Utilice la relación de Gibbs-Duhem para obtener la ecuación fundamental.

Sol:

Despejando la ec. dif de Euler

$$dU = TdS - PdV \quad \rightarrow \quad dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T}dv \quad (7)$$

y por (5) y (6)

$$P = \frac{2U}{V} \qquad T = \sqrt{\frac{A}{V}} \frac{U^3}{N}$$

integrando y sustituyendo (7)

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= N \sqrt{\frac{A}{V}} \int \frac{dU}{U^3} + \frac{2N}{\sqrt{A}U^2} \int \frac{dV}{\sqrt{V}} \\ &= N \sqrt{\frac{A}{V}} \left(-\frac{1}{2U^2} \right) + \frac{2N}{U^2 \sqrt{A}} 2\sqrt{V} \\ &= \frac{N}{U^2} \left(4\sqrt{\frac{V}{A}} - \frac{1}{2}\sqrt{\frac{A}{V}} \right) \\ &= \frac{N}{2U^2} \left(\frac{8V - A}{\sqrt{AV}} \right) \end{aligned}$$