

LOS 20 FAMOSOS PROBLEMAS DE TERMO QUE HARÁN HISTORIA

3.25) a) Deducir el enunciado de Clausius del Segundo Principio de la Termodinámica a partir de los principios de conservación de la energía e incremento de la entropía. b) Deducir a partir de estos principios el enunciado de Kelvin del Segundo Principio de la Termodinámica.

- Supongamos que tenemos el siguiente proceso:

De modo que mediante un dispositivo que funciona por ciclos (el sistema auxiliar), se absorbe un calor $|Q_2|$ de un termostato a temperatura T_2 y es cedido un calor $|Q_1|$ a otro termostato a una temperatura $T_1 > T_2$ sin ningún otro efecto, de manera que el sistema en conjunto está aislado.

El incremento de energía total será la suma de los incrementos de energía de cada uno de los elementos que intervienen, es decir,

$$\begin{aligned}\Delta U^{total} &= |Q_1| - |Q_2| + 0 = \Delta U^{ter(1)} + \Delta U^{ter(2)} + \Delta U^{SA} = \\ &= +|Q_1| - |Q_2| + 0\end{aligned}$$

Como el sistema total está aislado, por el principio de conservación de la energía, tenemos que $\Delta U^{total} = 0$

de donde se deduce que $|Q_1| = |Q_2| = |Q|$

.

El incremento de entropía se halla de igual modo:

$$\Delta S^{total} = \Delta S^{ter(1)} + \Delta S^{ter(2)} + \Delta S^{SA} = \frac{|Q_1|}{T_1} - \frac{|Q_2|}{T_2} + 0 = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} |Q| < 0$$

por ser $T_1 > T_2$. Resultando que la entropía total disminuye, lo cual contradice el principio de incremento de la entropía. De esta contradicción se deduce que el proceso propuesto es imposible, lo que nos da el enunciado de Clausius del Segundo Principio.

- Supongamos el siguiente proceso:

En el que un dispositivo que funciona cíclicamente, absorbe un calor $|Q|$ de un termostato a temperatura T , y se realiza un trabajo $|L|$ sobre una fuente de trabajo.

Suponiendo que el sistema total está aislado y no hay ningún otro efecto, el principio de conservación de la energía lleva a:

$$\Delta U^{total} = \Delta U^{ter} + \Delta U^{ft} + \Delta U^{SA} = -|Q| + |L| + 0 = 0$$

de donde se deduce $|Q| = |L|$ de modo que tendríamos que todo el calor absorbido se transforma en trabajo si ningún otro efecto. Además, para la entropía se tiene

$$\Delta S^{total} = \Delta S^{ter} + \Delta S^{ft} + \Delta S^{SA} = \frac{-|Q|}{T} + 0 + 0 < 0$$

resultando de nuevo una disminución de la entropía, lo cual nos indica que este proceso supuesto es un proceso imposible y además el proceso inverso es irreversible, tal y como dice el enunciado de Kelvin del

Segundo Principio.

3.26) Hallar el rendimiento de una bomba de Carnot usando los principios de conservación de la energía e incremento de entropía.

Supongamos que tenemos la siguiente bomba de Carnot:

El principio de conservación de la energía implica:

$$\begin{aligned}\Delta U^{total} &= \Delta U' + \Delta U'' + \Delta U^{fr} + \Delta U^{SA} = \\ &= |Q'| - |Q''| - |L| + 0 = 0\end{aligned}$$

de donde se deduce lo siguiente:

$$|L| = |Q'| - |Q''|$$

Al ser la bomba de Carnot, será reversible, y por tanto se tendrá para la entropía:

$$\Delta S^{total} = \Delta S' + \Delta S'' + \Delta S^{fr} + \Delta S^{SA} = \frac{|Q'|}{T} - \frac{|Q''|}{T''} + 0 + 0 = 0$$

y el rendimiento vendrá dado por la expresión:

$$\eta = \frac{|Q'|}{|L|} = \frac{|Q'|}{|Q'| - |Q''|} = \frac{T'}{T' - T''}$$

3.27) Mostrar que los rendimientos de las máquinas que operan con dos termostatos como fuentes de calor son menores en el caso de máquinas irreversibles que en el de las reversibles.

Supongamos que tenemos el siguiente sistema que constituye una bomba de calor, y supongamos que está aislado el conjunto de sistemas que la componen:

En el caso en que la máquina sea irreversible, el principio de incremento de entropía y el de conservación de la energía llevan a lo siguiente:

$$\Delta U^{total} = \Delta U' + \Delta U'' + \Delta U^{fr} + \Delta U^{SA} = |Q'| - |Q''| - |L| + 0 = 0$$

de donde se obtiene,

$$|L| = |Q'| - |Q''|$$

$$\Delta S^{total} = \Delta S' + \Delta S'' + \Delta S^{fr} + \Delta S^{SA} = \frac{|Q'|}{T} - \frac{|Q''|}{T''} + 0 + 0 > 0$$

$$\frac{|Q''|}{|Q'|} < \frac{T''}{T'},$$

porque en los termostatos y en la fuente de trabajo los trabajos son reversibles por definición, aunque el proceso del sistema total sea irreversible. El rendimiento de la máquina en este caso será:

$$\eta_b^{irr} = \frac{|Q'|}{|Q'| - |Q''|} = \frac{1}{1 - \frac{|Q''|}{|Q'|}} < \frac{1}{1 - \frac{T''}{T'}} = \eta_b^{rev}.$$

En el caso que tengamos un refrigerador el esquema será exactamente el mismo, por lo que se tendrá:

$$\frac{|Q''|}{|Q'|} < \frac{T''}{T'}$$

$$\eta_r^{irr} = \frac{|Q''|}{|Q'| - |Q''|} = \frac{1}{\frac{|Q'|}{|Q''|} - 1} < \frac{1}{\frac{T'}{T''} - 1} = \eta_r^{rev}.$$

En el caso del motor termodinámico se tendría orden inverso para todas las flechas del dibujo, por lo que se tendría el siguiente desarrollo,

$$\Delta U^{total} = \Delta U' + \Delta U'' + \Delta U^{fr} + \Delta U^{SA} = -|Q'| + |Q''| + |L| + 0 = 0$$

$$|L| = |Q'| - |Q''|;$$

y para la entropía,

$$\Delta S^{total} = \Delta S' + \Delta S'' + \Delta S^{fr} + \Delta S^{SA} = -\frac{|Q'|}{T'} + \frac{|Q''|}{T''} + 0 + 0 > 0$$

$$\frac{|Q''|}{|Q'|} = \frac{T''}{T'},$$

de manera que para los rendimientos tenemos,

$$\eta_m^{irr} = 1 - \frac{|Q''|}{|Q'|} < 1 - \frac{T''}{T'} = \eta_m^{rev}.$$

4.35) Dado un s.s.m. para el que $\alpha = \frac{4}{T}$

y $\kappa_T = \frac{3}{P}$

, hallar: a) la forma de la ecuación térmica de estado; b) la forma de $c_P(T,P)$; c) la forma de $s(T,P)$; d) la forma de (T,P) .

- La ecuación térmica de estado $v=v(T,P)$ se halla integrando la diferencial

$$dv = v\alpha dT - v\kappa_T dP \quad \frac{dv}{v} = 4 \frac{dT}{T} - 3 \frac{dP}{P} \quad v = CT^4 P^{-3},$$

quedando C como constante arbitraria de integración.

- c_P se puede calcular su valor, imponiendo que sean iguales las derivadas cruzadas de,

$$dh = c_p dT + v(1 - T\alpha) dP \quad \frac{c_p}{P} \bigg|_T = \frac{[v(1 - T\alpha)]}{T} \bigg|_P$$

obteniéndose a partir de ahí:

$$\frac{c_p}{P} \bigg|_T = -3 \frac{v}{T} \bigg|_P = -12CT^3 P^{-3} \quad c_p = 6CT^3 P^{-2} + \phi(T)$$

y queda $\phi(T)$ como una función arbitraria de T .

- La entropía se halla integrando,

$$ds = c_p \frac{dT}{T} - v\alpha dP = 6CT^2 P^{-2} + \frac{\phi(T)}{T} dT - 4CT^3 P^{-3} dP$$

suponiendo que metemos un 2, que sale, dentro de la constante C obtenemos como resultado,

$$s = 2CT^3 P^{-2} + \int_0^T \frac{\phi(\tau)}{\tau} d\tau + B,$$

siendo $B = s_0 - 2CT_0^3 P_0^{-2} - \int_0^{T_0} \frac{\phi(\tau)}{\tau} d\tau$

quedando además una constante arbitraria.

- Usando ahora la relación de Gibbs–Duhem, se calcula la ecuación fundamental del sistema:

$$d\mu = -s dT + v dP = -2CT^3 P^{-2} + \int_0^T \frac{\phi(\tau)}{\tau} d\tau + B dT + CT^4 P^{-3} dP$$

$$\mu = -\frac{1}{2} CT^4 P^{-2} - \int_0^T \int_0^P \frac{\phi(\tau)}{\tau} d\tau d\sigma - BT + A$$

quedando además una constante arbitraria de integración.

4.42) Un s.s.m. con ecuación fundamental $= -aVT^{\frac{5}{2}} \exp \frac{\mu}{RT}$

(donde a es una constante característica y R es la constante universal) se llama gas ideal monoatómico.

Hallar sus ecuaciones de estado térmica y calórica, sus calores molares c_V y c_P , sus coeficientes α , β y S y su ecuación fundamental en las representaciones del a energía y de los potenciales de Helmholtz y de Gibbs.

La ecuación fundamental que nos dan, está dada en representación del potencial macrocanónico, cuyas variables naturales son T , V y μ y cuyas derivadas son, (nota: todas las F son la F rara)

$$N = - \frac{F}{\mu} \bigg|_{T,V} = \frac{a}{R} VT^{\frac{5}{2}} \exp \frac{\mu}{RT} \quad \exp \frac{\mu}{RT} = \frac{R}{a} \frac{N}{V} T^{-\frac{5}{2}};$$

$$P = - \frac{F}{V} \bigg|_{T,\mu} = aT^{\frac{5}{2}} \exp \frac{\mu}{RT} = \frac{NRT}{V};$$

$$S = - \frac{F}{T}_{V,\mu} = \frac{5}{2} a V T^{\frac{3}{2}} \exp \frac{\mu}{RT} - \frac{a}{R} V \mu T^{\frac{3}{2}} \exp \frac{\mu}{RT} =$$

$$= \frac{5}{2} NR + NR \ln \frac{a V T^{\frac{3}{2}}}{NR} = \frac{5}{2} NR + NR \ln \frac{a T^{\frac{3}{2}}}{P},$$

pues $\mu = -RT \ln \frac{a V T^{\frac{3}{2}}}{NR} = -RT \ln \frac{a T^{\frac{3}{2}}}{P}.$

Los calores molares pedidos son:

$$c_V = T \frac{s}{T}_V = \frac{3}{2} R$$

y $c_P = T \frac{s}{T}_P = \frac{5}{2} R,$

y los coeficientes son,

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{V}{T}_P = \frac{1}{T}, \kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{V}{P}_T = \frac{1}{P}, \kappa_S = \frac{c_V}{c_P} \kappa_T = \frac{3}{5P}$$

La energía interna es,

$$U = F + TS + \mu N = -a V T^{\frac{3}{2}} \exp \frac{\mu}{RT} + \frac{5}{2} NRT = \frac{3}{2} NRT$$

(que no depende de V)

y el potencial de Helmholtz (a partir de ahora, todas las F que quedan en este problema son la normal, no la rara),

$$F = U - TS = -NRT \ln \frac{a V T^{\frac{3}{2}}}{NR} + 1.$$

que es la ecuación fundamental en la representación del potencial de Helmholtz. En representación del potencial de Gibbs es,

$$G = N\mu = -NRT \ln \frac{a T^{\frac{3}{2}}}{P}.$$

Para hallar ahora la ecuación fundamental en representación de la energía, se despeja T en la expresión de la entropía,

$$T = \frac{NR}{aV}^{\frac{2}{3}} \exp \frac{S}{NR} - \frac{5}{2}$$

y sustituir en la ecuación de la energía que teníamos de antes:

$$U = \frac{3}{2} NRT = \frac{3}{2} NR \frac{NR}{aV} \exp \frac{S}{NR} - \frac{5}{2} .$$

De aquí mismo podemos deducir o despejar,

$$S = \frac{5}{2} NR + NR \ln \frac{2}{3} aU^{\frac{2}{3}} V (NR)^{-\frac{2}{3}} .$$

5.6) Encontrar los criterios de estabilidad de un s.s.m. siguiendo el desarrollo del texto, pero intercambiando los papeles de s y v .

Al llegar a la expresión

$$\delta^2 u = \frac{1}{2} \left(u_{xx} (\delta s)^2 + 2u_{sv} \delta s \delta v + u_{vv} (\delta v)^2 \right) > 0,$$

se trata de eliminar el término cruzado introduciendo la variación de la variable conjugada de v en lugar de la de s ,

$$\delta P = \delta^1 P = -\delta u_v = -(u_{sv} \delta s + u_{vv} \delta v).$$

En el caso en que $u_{vv} \neq 0$, despejando v y sustituyendo en u , resulta,

$$\delta^2 u = \frac{1}{2} \left(u_{xx} - \frac{u_{sv}^2}{u_{vv}} \right) (\delta s)^2 + \frac{1}{2} \frac{(u_{sv})^2}{u_{vv}} (\delta P)^2 > 0$$

$$u_{xx} - \frac{u_{sv}^2}{u_{vv}} > 0 \quad \text{y} \quad u_{vv} > 0.$$

Ahora bien,

$$\frac{1}{2} \left(u_{ss} - \frac{u_{sv}^2}{u_{vv}} \right) (\delta s)^2 = (\delta^2 u)_P = (\delta^2 h)_P$$

ya que

$$\delta u = \delta (h - Pv) = \delta h - P \delta v - v \delta P - \delta P \delta v, \quad \delta u = T \delta s - P \delta v + \delta^2 u + K$$

y

$$\delta h = T \delta s + v \delta P + \delta^2 h + K \quad \delta^2 u = \delta^2 h - \delta P \delta v,$$

además de

$$(\delta^2 h)_P = \frac{1}{2} \frac{T}{s} (\delta s)^2 = \frac{1}{2} \frac{T}{c_P} (\delta s)^2;$$

por otro lado,

$$\frac{1}{u_{vv}} = - \frac{v}{P_s} = vK_s$$

de forma que las condiciones de estabilidad resultan ser $cP > 0$ y $s > 0$.

5.14) Usando el principio de mínima energía, deducir las condiciones de equilibrio de dos s.s.m. mantenidos a temperatura constante.

Supongamos que tenemos dos s.s.m. mantenidos a temperatura constante por estar en contacto con un termostato. Si aplicamos el principio de mínima energía al sistema total se tendrá entonces

$$\begin{aligned}\delta U^{total} &= \delta U + \delta U^{ter} = \delta U - T^{ter} \delta S^{ter} = \delta U - T^{ter} \delta S \\ &= \delta (U - T^{ter} S) = \delta (U - TS) = \delta F > 0,\end{aligned}$$

donde se ha usado (sucesivamente) que $\delta U^{er} = T^{ter} \delta S^{ter}$, $\delta S + \delta S^{ter} = 0$,

T^{ter} es constante, $T = T^{ter}$ y $F = U - TS$. Debido a esto, la condición de mínimo de U_{tot} es equivalente a la de mínimo de F (el potencial de Helmholtz del sistema constituido solamente por los s.s.m.).

Nótese que, por una parte,

$$\begin{aligned}\delta^1 U^{tot} &= \delta^1 U + \delta^1 U + \delta^1 U^{ter} \\ &= T \delta S + T \delta S + T^{ter} \delta S^{ter} - P \delta V - P \delta V + \mu \delta N + \mu \delta N \\ &= -P \delta V - P \delta V + \mu \delta N + \mu \delta N\end{aligned}$$

porque $T = T = T^{ter}$ y $\delta S + \delta S + \delta S^{ter} = 0$;

y por otra parte,

$$\begin{aligned}\delta^1 F &= -S \delta T - S \delta S - P \delta V - P \delta V + \mu \delta N + \mu \delta N \\ &= -P \delta V - P \delta V + \mu \delta N + \mu \delta N\end{aligned}$$

porque $\delta T = \delta T = 0$

. Coinciden entonces $\delta^1 U^{tot}$ y $\delta^1 F$

y las condiciones de equilibrio que se obtendrían de $\delta^1 U^{tot} = 0$ y de $\delta^1 F = 0$.

6.21) Hallar el trabajo realizado por un s.s.m. cerrado en un proceso representado en el diagrama S-T por una curva cerrada C.

En el caso general, el trabajo realizado sobre el sistema es $L = U - Q$ y, en este caso en particular,

$$L = \oint dU - \oint T dS = -\oint T dS = -\oint d(TS) + \oint S dT = \oint S dT,$$

porque las integrales cerradas de U y TS son nulas por ser funciones de estado. El trabajo realizado por el sistema es el área de la región encerrada por la curva, cambiada de signo $W = -L$.

7.7 A la presión P una sustancia líquida hierve a la temperatura T . Si se hacen hervir N moles de esa sustancia a presión P en un recipiente cerrado el estado de sistema (la sustancia en el recipiente) es A cuando ha hervido la tercera parte y B cuando han hervido dos terceras partes. Si el proceso tiene lugar en un recipiente abierto de modo que el vapor salga del recipiente, el estado del sistema (la sustancia en el recipiente) es C cuando ha hervido la tercera parte y D cuando han hervido dos terceras partes. Representar en el diagrama $P-v$ los estados A, B, C y D .

La representación en el diagrama $P-v$ se hace atendiendo a los volúmenes molares de sus fases. En este caso, A y B son estados de un sistema compuesto, por lo que (por convenio) se representan en el segmento conodal de acuerdo con la regla de la palanca: para A se tiene $N^v = \frac{1}{3}N$ y $N^l = \frac{2}{3}N$

, por lo que el segmento $v - vv$ ha de ser la mitad del $vv - v$; en el caso de B es $N^v = \frac{2}{3}N$ y $N^l = \frac{1}{3}N$

, por lo que el segmento $v - vv$ ha de ser el doble del $vv - v$. C y D son estados de la fase líquida sola (por estar el recipiente abierto, no hay vapor) a la temperatura T y presión P , cuyo volumen molar v_l está determinado únicamente por T y P y es independiente del número de moles. La representación es, pues, la siguiente

7.9) En un recipiente se tienen inicialmente N moles de un líquido en equilibrio de fases con N moles de su vapor a una determinada presión. En otro recipiente se tiene inicialmente N moles del mismo líquido en equilibrio de fases con N moles de la misma sustancia en estado sólido. Mediante un sistema auxiliar desconocido (que evoluciona por ciclos como un motor térmico reversible) se extrae calor del primer recipiente y se cede calor al segundo hasta que en uno de ellos queda solamente una fase. Hallar el trabajo suministrado por el motor y la cantidad de sustancia en estado líquido en cada recipiente al terminar el proceso si las temperaturas de ebullición y de fusión del líquido (a esa presión) son T y $\frac{3}{4}T$ y los calores de vaporización y de fusión son l y l , respectivamente.

Sea $|Q_1|$ el calor absorbido por el sistema auxiliar del primer recipiente y $|Q_2|$ el calor cedido al segundo. En ese caso, el trabajo suministrado se obtiene aplicando el Primer principio de la Termodinámica al sistema auxiliar,

$$|L| = |Q_1| - |Q_2|$$

.

Lo que hay que hacer entonces es determinar los dos calores $|Q_1|$ y $|Q_2|$. Por un lado, como el motor es reversible, y las temperaturas de los dos sistemas que ceden y absorben calor son fijas, se tiene,

$$\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2} \quad \frac{T_v}{T_f} = \frac{4}{3} \quad |Q_1| = \frac{4}{3}|Q_2|$$

Por otro lado se tiene, $|Q_1| = N l_v = N l$ y $|Q_2| = N l_f = \frac{1}{5} N l$

, siendo N' los moles de vapor que pasan a la fase líquida en el primer recipiente y N'' los de sólido que pasan a la fase líquida en el segundo. Dividiendo estas expresiones se encuentra el valor $5N'/N''$, pero por otra parte se tiene que este cociente es $4/3$, de modo que $N'' = 15/4 N'$: por cada mol de vapor que pasa a líquido en el primer recipiente, pasan $15/4$ moles de sólido a líquido en el segundo, de manera que, como inicialmente hay el mismo número de moles en cada una de las fases, es la fase sólida la que primero se agotará. Para ello el segundo recipiente absorberá un calor $|Q_2| = N l_f = 1/5 N l$; el primero cederá, por tanto, un calor $|Q_1| = 4/3 |Q_2| = 4/15 N l = N' l$ que hará que pasen $N' = 4/15 N$ moles a la fase líquida. En resumen: en el primer recipiente quedarán $11/15 N$ moles de vapor y $19/15 N$ moles de líquido, y en el segundo recipiente no quedará sólido y habrá $2N$ moles de líquido. Y el trabajo proporcionado por el motor será pues,

$$|L| = |Q_1| - |Q_2| = \frac{4}{15} Nl - \frac{1}{5} Nl = \frac{1}{15} Nl.$$

7.12) N' moles de un gas ideal monoatómico A a temperatura inicial T' y presión P' constante se ponen en contacto térmico con N'' moles de un líquido B que está a una presión P'' y a su temperatura de fusión T'' a esa presión. El sistema B se solidifica en parte y reduce su volumen inicial, V'' , a la mitad. Si la densidad del sólido en B es triple que la del líquido, hallar: a) el calor de fusión del sólido en B; b) la variación de entropía del gas y del sistema total; c) las variaciones de energía del gas A y del sistema B.

Lo mejor es considerar cada sistema por separado. El gas ideal monoatómico tiene un volumen inicial $V = \frac{NRT}{P}$

y realiza un proceso irreversible a presión constante P' hasta que su temperatura es $T'_f = T''$, esto es, hasta que su volumen es $V_f = \frac{N'RT}{P}$

. Como el trabajo realizado sobre él es

$$L = -P(V_f - V) = NR(T - T') \quad \text{y} \quad U_f - U = \frac{3}{2} NR(T - T')$$

,

el calor absorbido por el gas es

$$Q = \frac{5}{2} NR(T - T')$$

.

Para el sistema sólido-líquido se tiene

$$N'v' = V, \quad 3v^s = v', \quad N^s + N' = N, \quad N^sv^s + N'v' = \frac{V}{2} \quad N^s = \frac{3}{4}N$$

siendo N^s y N' los moles de sólido y líquido tras el cambio de fase. Si el calor de fusión es l , el calor cedido por el sistema será

$$Q = N^sl = \frac{3}{4} Nl$$

.

- Como el calor cedido por el segundo sistema es el recibido por el gas ideal ($Q''=Q'$),

$$\frac{3}{4} Nl = \frac{5}{2} NR(T - T') \quad l = \frac{10}{3} \frac{N}{N'} R(T - T')$$

,

que es positivo porque $T'' > T'$ para que el gas absorba calor.

- El cambio de entropía del gas ideal es

$$S_f - S = \frac{5}{2} NR \ln \frac{T}{T'} > 0$$

porque su presión no cambia. El cambio de entropía del sistema sólido-líquido es

$$S_f - S = -\frac{Q}{T} = \frac{5}{2} NR \frac{T}{T} - 1 < 0$$

,

por lo que el cambio de entropía del sistema total es

$$\Delta S^{total} = \frac{5}{2} NR \ln \frac{T}{T} + \frac{T}{T} - 1 > 0$$

- El cambio de energía del sistema sólido-líquido es

$$U_f - U = -Q - P (V_f - V) = -\frac{5}{2} NR(T - T) + \frac{1}{2} P V$$

y el del gas ideal que ya se calculó:

$$U_f - U = \frac{3}{2} NR(T - T)$$

.

9.9) Si la entropía de un sistema simple pluricomponente a una determinada presión y un volumen determinado fuera igual a la suma de las de dos componentes puros a esa presión y ese volumen, ¿cuál sería la entropía de mezcla a la presión y volumen dados?

Para el sistema pluricomponente dado se verifica

$$S(V, P, N_1, \dots, N_r) = \sum_{i=1}^r S_{i_{puro}}(V, P, N_i)$$

,

pero la entropía de mezcla está dada por

$$\Delta_m S = S(T, P, N_1, \dots, N_r) - \sum_{i=1}^r S_{i_{puro}}(T, P, N_i)$$

,

donde coinciden la temperatura y la presión del sistema con las de todos los componentes puros. Si $T = T(V, P, N_1, \dots, N_r)$ y $T_i_{puro} = T_i_{puro}(V, P, N_i)$ son respectivamente la temperatura del sistema pluricomponente y las de los componentes puros con $V, P, N_1, \dots, N_r$, será $S(V, P, N_1, \dots, N_r) = S(T, P, N_1, \dots, N_r)$ y $S_{i_{puro}}(V, P, N_i) = S_{i_{puro}}(T_i_{puro}, P, N_i)$ y, por lo tanto,

$$\begin{aligned}
S(T, P, N_1, \dots, N_r) &= S(V, P, N_1, \dots, N_r) \\
&= \sum_{i=1}^r S_{i_{\text{puro}}}(V, P, N_i) = \sum_{i=1}^r S_{i_{\text{puro}}}(T_{i_{\text{puro}}}, P, N_i) \\
&= \sum_{i=1}^r S_{i_{\text{puro}}}(T, P, N_i) + \sum_{i=1}^r \frac{T_{i_{\text{puro}}}}{T} \frac{S_{i_{\text{puro}}}}{T} dT
\end{aligned}$$

de manera que

$$\Delta_m S = \sum_{i=1}^r \frac{T_{i_{\text{puro}}}}{T} \frac{S_{i_{\text{puro}}}}{T} dT = \sum_{i=1}^r N_i \frac{T_{i_{\text{puro}}}}{T} \frac{(c_p)_{i_{\text{puro}}}}{T} dT.$$

14.1) Mostrar que dos cualesquiera de las leyes de Gay–Lussac, Boyle–Mariotte y Joule implican la otra.

La regla de la cadena para las derivadas parciales,

$$\frac{v}{T} \frac{T}{P} \frac{P}{v} = -1$$

Implica que si la primera de esas derivadas es v/T (ley de Gay–Lussac) y la segunda es T/P (ley de Joule) resulta

$$\frac{P}{v} = -\frac{T}{v} \frac{P}{T} = -\frac{P}{v}$$

que es la ley de Boyle–Mariotte. De manera semejante se pueden demostrar las otras:

$$\frac{v}{T} = -\frac{P}{T} \frac{v}{P} = \frac{v}{T} \quad \text{y} \quad \frac{P}{T} = -\frac{v}{T} \frac{P}{v} = \frac{P}{T}$$

14.5) Un recipiente cilíndrico vertical térmicamente aislado cuya base superior es un pistón adiabático de masa m contiene un gas ideal monoatómico. Inicialmente la temperatura del gas es T_0 , su volumen es V_0 y su presión, P_0 , es la debida al peso del pistón. Considérense los siguientes procesos: Primer proceso: al colocar sobre el pistón un cuerpo de igual masa, m , el pistón desciende bruscamente hasta alcanzar un estado final A. Segundo proceso: en lugar del proceso anterior, se coloca primero sobre el pistón un cerpo de masa $m/2$ y después, sin retirar éste, otro cuerpo de igual masa ($m/2$), de modo que el pistón desciende en dos pasos bruscos hasta alcanzar un estado final B. Hallar: a) los valores de la temperatura, volumen y presión en cada uno de los estados finales, A y B, de los dos procesos; b) las diferencias de entropía entre el estado inicial y cada uno de los estados finales, A y B, de los dos procesos; c) los valores de la temperatura, el volumen y la variación de entropía del gas si se hubiera alcanzado la más alta presión de las anteriores por vía reversible.

La presión inicial del gas es el peso del pistón (mg) dividido por su área (la sección recta del cilindro), y el volumen inicial es esa área multiplicada por la altura a la que se encuentra el pistón. El gas (cerrado) tiene

$$N = \frac{P_0 V_0}{RT_0}$$

moles.

a) En el primer proceso (adiabático) el cambio de energía interna del gas es igual al trabajo realizado sobre el, es decir, la disminución de energía potencial gravitatoria del conjunto del pistón y el cuerpo que se coloca encima:

$$\Delta U = L = -2mg(h_1 - h_0) = -\frac{2mg}{A}(Ah_1 - Ah_0) = 2P_0(V_0 - V_1)$$

.

Pero el cambio de energía interna del gas es

$$\Delta U = \frac{3}{2}NR(T_1 - T_0) = \frac{3}{2}(P_1V_1 - P_0V_0) = \frac{3}{2}P_0(2V_1 - V_0)$$

,

puesto que $P_1 = \frac{2mg}{A} = 2P_0$

. (Nótese que el trabajo L es el realizado sobre el sistema a presión exterior constante P_1). Por tanto,

$$\frac{3}{2}P_0(2V_1 - V_0) = 2P_0(V_0 - V_1) \quad V_1 = \frac{7}{10}V_0$$

.

Además,

$$P_1V_1 = NRT_1 \quad T_1 = \frac{(2P_0)(\frac{7}{10}V_0)}{\frac{R_0V_0}{T_0}} = \frac{7}{5}T_0$$

.

El segundo proceso consta de dos partes. En la primera el gas pasa del estado (T_0, P_0, V_0) al (T', P', V') mediante un proceso semejante al primero, pero en el que la presión exterior constante es $P = \frac{(1+1/2)mg}{A} = \frac{3}{2}P_0$

. Por consiguiente el balance de energías es ahora

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}(P V' - P_0V_0) &= P (V_0 - V') \\ \frac{3}{2}P_0 \frac{3}{2}V' - V_0 &= \frac{3}{2}P_0(V_0 - V') \quad V' = \frac{4}{5}V_0. \end{aligned}$$

En la segunda parte en el gas pasa del estado (T', P', V') al (T_2, P_2, V_2) mediante un proceso como los anteriores pero con su presión exterior constante $P_2 = \frac{2mg}{A} = 2P_0$

;

El balance de energías es, pues,

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}(P_2V_2 - P V') &= P_2(V' - V_2) \\ \frac{3}{2}P_0 \frac{3}{2}V_2 - \frac{6}{5}V_0 &= 2P_0 \frac{4}{5}V_0 - V_2 \quad V_2 = \frac{17}{25}V_0 \end{aligned}$$

Y la temperatura se obtiene de

$$P_2 V_2 = NRT_2 \quad T_2 = \frac{(P_0)(\frac{17}{25}V_0)}{\frac{P_0 V_0}{T_0}} = \frac{34}{25}T_0$$

- Los cambios de entropías están dados por

$$\Delta S = \frac{5}{2}NR \ln \frac{T_f}{T_i} - NR \ln \frac{P_f}{P_i}$$

,

es decir,

$$(\Delta S)_1 = \frac{P_0 V_0}{T_0} \frac{5}{2} \ln \frac{7}{5} - \ln 2 ; (\Delta S)_2 = \frac{P_0 V_0}{T_0} \frac{5}{2} \ln \frac{34}{25} - \ln 2 .$$

c) En el proceso reversible del gas térmicamente aislado se tendrá

$$\Delta S = \frac{5}{2}NR \ln \frac{T_r}{T_0} - NR \ln \frac{P_r}{P_0} = 0$$

,

donde $P_r = P_1 = P_2 = 2P_0$ es la más alta de las presiones. Por lo tanto,

$$T_r = 2^{\frac{2}{5}}T_0 \quad \text{y} \quad V_r = \frac{NRT_r}{P_r} = \frac{P_0 V_0}{T_0} \frac{2^{\frac{2}{5}}T_0}{2P_0} = 2^{-\frac{3}{5}}V_0$$

.

16.2) Hallar los coeficientes del virial del gas de Berthelot.

El gas de Berthelot tiene por ecuación

$$P + \frac{a}{T^2} (v - b) = RT \quad \frac{Pv}{RT} = \frac{v}{v - b} - \frac{a / RT^2}{v}$$

,

donde

$$\frac{v}{v - b} = 1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + K$$

;

de modo que, comparando con

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + K$$

;

resulta $B = b - \frac{a}{RT^2}$, $C = b^2$, $D = b^3$, etc.

16.10) Hallar las coordenadas del punto crítico del gas de Redlich-Kwong.

El punto crítico se obtiene más fácilmente usando que la ecuación de Redlich-Kwong es cúbica en v ,

$$v^3 - \frac{RT}{P} v^2 + \frac{a}{PT^{3/2}} - b^2 - \frac{bRT}{P} v - \frac{ab}{PT^{3/2}} = 0$$

,

por lo que las coordenadas del punto crítico están dadas por

$$3v_c = \frac{RT_c}{P_c}, \quad 3v_c^2 = \frac{a}{P_c T_c^{3/2}} - b^2 - \frac{bRT_c}{P_c}, \quad v_c^3 = \frac{ab}{P_c T_c^{3/2}}$$

;

introduciendo la primera y la tercera ecuación en la segunda se escribe ésta

$$3v_c^2 = \frac{1}{b} v_c^3 - b^2 - 3bv_c$$

,

y, como v_c tiene las dimensiones de b , será de la forma $v_c = xb$, de manera que esta ecuación conduce a

$$x^3 - 3x^2 - 3x - 1 = 0 \quad x = 2^{2/3} + 2^{1/3} + 1 \quad 3,85$$

(que es la única solución real). Usando ahora las otras dos ecuaciones anteriores (la primera y la tercera) se obtiene

$$T_c = \frac{3a}{x^2 b R}^{2/3}, \quad P_c = \frac{1}{xb} \frac{a^2 b R}{3x}^{1/3}$$

18.4) Un cilindro vertical térmicamente aislado cuya inferior es rígida y la superior es un pistón, está dividido en dos partes iguales de volumen V por una pared rígida permeable a un gas ideal 1 (cuyo c_P es $5/2 R$), pero impermeable a otro gas ideal 2 (cuyo c_P es $7/2 R$); en la parte de abajo hay inicialmente una mezcla de los dos gases 1 y 2, y en la de arriba sólo gas 1 a la misma temperatura inicial T . Si dentro del cilindro hay en total N moles de cada uno de los gases, Hallar: a) La presión en cada parte; b) el trabajo que hay que realizar sobre el pistón para llevarlo hasta la pared semipermeable de modo que los dos gases queden mezclados totalmente; c) La presión de la mezcla en el estado final.

a) De acuerdo con la ley de Gibbs-Dalton, cada gas se comporta como si estuviera él solo; por tanto, los N moles del gas 1 se reparten entre las dos mitades de modo uniforme, de manera que hay $N/2$ moles en cada una y las presiones respectivas son:

$$P = \frac{\frac{N}{2}RT}{V} = \frac{NRT}{2V} \quad \text{y} \quad P = \frac{(\frac{N}{2} + N)RT}{V} = \frac{3NRT}{2V}$$

.

b) Como el sistema está térmicamente aislado, el trabajo realizado sobre él será el cambio de su energía interna:

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \frac{3}{2}NR(T_f - T) + \frac{5}{2}NR(T_f - T) = 4NR(T_f - T)$$

,

porque $cV = cP - R$. La temperatura final T_f se calcula imponiendo que la entropía del sistema total es constante, porque el trabajo que habrá que realizar será mínimo cuando la compresión se haga reversiblemente. Como el cambio de la entropía del sistema es (de acuerdo con la ley de Gibbs–Dalton) la suma de la de cada uno de los gases cuando se usan como variables T y V ,

$$\begin{aligned}\Delta S &= \frac{3}{2}NR \ln \frac{T_f}{T} + NR \ln \frac{V}{2V} + \frac{5}{2}NR \ln \frac{T_f}{T} \\ &= NR \ln \frac{T_f^4}{2T^4} = 0 \quad T_f = 2^{1/4}T.\end{aligned}$$

Por tanto,

$$L = 4(2^{1/4} - 1)NRT.$$

c) Al final del proceso los dos gases ocupan el volumen V a temperatura T ; por consiguiente, la presión final es

$$P_f = \frac{(2N)RT_f}{V} = \frac{2^{1/4}NRT}{V}.$$

18.7) a) Un cilindro de volumen V está dividido en dos partes iguales por una pared rígida. En la parte de la derecha hay N moles de un gas ideal y en la de la izquierda hay $3N$ moles de otro gas ideal diferente. El conjunto está en contacto con un termostato de temperatura T . Hallar el incremento de entropía del sistema constituido por los dos gases al eliminar la pared rígida de modo que los dos gases se mezclen. b) Una vez mezclados esos dos gases como se ha indicado, se pretende separarlos. Para ello se desplaza un pistón (permeable sólo al primer gas) desde la base de la derecha del cilindro hasta el centro; al mismo tiempo se desplaza otro pistón (permeable solo segundo gas) desde la base de izquierda hasta el centro. Hallar el mínimo trabajo que es necesario realizar para lograr así la separación de los dos gases, suponiendo que el conjunto sigue en contacto con el termostato. c) Hallar el mínimo trabajo necesario para separar los dos gases usando, en vez de los pistones, un dispositivo más sofisticado que evolucione por ciclos y que mantenga constante la temperatura del sistema.

a) Al eliminar la pared cada gas sufre un proceso de expansión libre hasta duplicar su volumen; por tanto, el incremento de entropía del sistema total es

$$\Delta S = NR \ln 2 + 3NR \ln 2 = 4NR \ln 2$$

.

b) Al separar los dos gases por medio de los pistones, éstos vuelven estado inicial, por lo que el incremento de entropía es $-\Delta S$ y, como el proceso es isoterma, el trabajo es el incremento de F :

$$L = \Delta U - T(-\Delta S) = 4NRT \ln 2$$

- Independientemente de cuál sea el procedimiento usado, el potencial para el trabajo en procesos isotermos es F , luego ahora también es $L = 4NRT \ln 2$
- Mediante el formalismo de la fugacidad, deducir las leyes de Raoult y de Henry.

a) Ley de Raoult: Definición de la presión de vapor del disolvente puro:

$$f_{k\text{puro}}^{(l)}(T, P_{k\text{puro}}) = f_{k\text{puro}}^{(v)}(T, P_{k\text{puro}}).$$

Definición de la presión de vapor de la disolución:

$$f_k^{(l)}(T, P, x_k^{(l)}, K) = f_k^{(v)}(T, P, x_k^{(v)}, K).$$

Aproximaciones:

$$f_k^{(l)}(T, P, x_k^{(l)}) \approx x_k^{(l)} f_{k\text{puro}}^{(l)}(T, P) \approx x_k^{(l)} f_{k\text{puro}}^{(l)}(T, P_{k\text{puro}});$$

$$f_{k\text{puro}}^{(v)}(T, P_{k\text{puro}}) \approx P_{k\text{puro}}; \quad f_k^{(v)}(T, P, x_k^{(v)}, K) \approx P_k.$$

Por consiguiente,

$$x_k^{(l)} = \frac{P_k}{P_{k\text{puro}}}.$$

b) Ley de Henry: Definición de la presión de vapor de la disolución:

$$f_k^{(l)}(T, P, x_k^{(l)}, K) = f_k^{(v)}(T, P, x_k^{(v)}, K).$$

Aproximaciones:

$$f_k^{(l)}(T, P, x_k^{(l)}) \approx x_k^{(l)} k_k^{(l)}(T, P); \quad f_k^{(v)}(T, P, x_k^{(v)}, K) \approx P_k.$$

Por consiguiente,

$$P_k = x_k^{(l)} k_k^{(l)}(T, P).$$

20.11) Una mezcla ideal líquida está constituida por 2 moles de una sustancia A y 2 moles de una sustancia B, cuyas presiones de vapor a una determinada temperatura son respectivamente 2 y 1 (en unidades arbitrarias). Hallar la presión a la que se encuentra el líquido a esa temperatura cuando el número de sus moles se ha reducido a 2 en los dos casos siguientes: a) por haber hervido en un recipiente cerrado; b) por haber hervido en un recipiente abierto.

Representando por P_A puro y P_B puro las presiones de vapor de los componentes puros, por P_A y P_B las presiones parciales de vapor de los componentes en la mezcla y por $x^{(l)}$ y $x^{(v)}$ las fracciones molares de A en el líquido y en el vapor en equilibrio de fases, la ley de Raoult para los dos componentes establece que

$$P_A \quad x^{(v)} P = x^{(l)} P_{A_{\text{vapor}}} \quad \text{y} \quad P_B \quad (1 - x^{(v)}) P = (1 - x^{(l)}) P_{B_{\text{vapor}}},$$

de manera que la presión de vapor de la mezcla ($P_A + P_B$) es

$$P = x^{(l)} P_{A_{\text{vapor}}} + (1 - x^{(l)}) P_{B_{\text{vapor}}} = P_{B_{\text{vapor}}} + (P_{A_{\text{vapor}}} - P_{B_{\text{vapor}}}) x^{(l)},$$

que, llevada a la primera ecuación de Raoult conduce a

$$\frac{x^{(v)}}{x^{(l)}} = \frac{P_{A_{\text{vapor}}}}{P} = \frac{P_{A_{\text{vapor}}}}{P_{B_{\text{vapor}}} + (P_{A_{\text{vapor}}} - P_{B_{\text{vapor}}}) x^{(l)}}.$$

Hasta aquí no se ha hecho más que deducir expresiones conocidas para la disolución binaria ideal. Como en este caso es $P_{A_{\text{vapor}}} = 1$ y $P_{B_{\text{vapor}}} = 1$,

estas ecuaciones (la de la curva de las composiciones del líquido y la relación entre las composiciones del líquido y el vapor en equilibrio) resultan

$$P = 1 + x^{(l)} \quad \text{y} \quad 2x^{(l)} = x^{(v)}(1 + x^{(l)}).$$

a) Para la mezcla líquida se tiene inicialmente $N_A = 2$ y $N_B = 2$

; en el estado final hay $N^{(l)} = 2$

moles en total en esa fase, de los que $N_A^{(l)}$

son de A y $N_B^{(l)}$

son de B. Como lo que no esté en la fase líquida en el estado final ha de estar en la de vapor, se tendrá

$$N_B^{(l)} = N^{(l)} - N_A^{(l)} = 2 - N_A^{(l)}; \quad N_A^{(v)} = N_A - N_A^{(l)} = 2 - N_A^{(l)}; \quad N_B^{(v)} = N_B - N_B^{(l)} = N_A^{(l)},$$

y, por lo tanto,

$$x^{(l)} = \frac{N_A^{(l)}}{N_A} = \frac{N_A^{(l)}}{2}; \quad x^{(v)} = \frac{2 - N_A^{(l)}}{N_A^{(v)} + N_B^{(v)}} = 1 - \frac{N_A^{(l)}}{2}.$$

La relación entre $x^{(l)}$ y $x^{(v)}$

proporciona el valor de $N_A^{(l)}$

:

$$2 \frac{N_A^{(l)}}{2} = 1 - \frac{N_A^{(l)}}{2} \quad 1 + \frac{N_A^{(l)}}{2} \quad N_A^{(l)} = 2(\sqrt{2} - 1),$$

de manera que

$$x^{(l)} = \sqrt{2} - 1 \quad \text{y} \quad P = 1 + x^{(l)} = \sqrt{2}.$$

b) En caso de que el recipiente este abierto y se salga el vapor (de modo que sólo esté presente la fase líquida) no se puede establecer el equilibrio de fases en el estado final. Sea ahora N_A

El número de moles (variable) de A que en un cierto instante hay en la única fase presente, y n el número total

de moles en esa fase en ese instante. La fracción molar será entonces $x = \frac{n_A}{n}$

. Si dn_A

es el cambio de moles de A en el sistema en un tiempo infinitesimal y dn es el número de total de moles, diferenciando $n_A = xn$

se tendrá

$$dn_A = xdn + ndx$$

y, como esos cambios se deben a que ha hervido parte del sistema, el vapor desprendido tendrá una composición $x^{(v)} = \frac{-dn_A}{-dn} = \frac{dn_A}{dn}$

, es decir, $dn_A = x^{(v)} dn$

, por lo que

$$x^{(v)} dn = xdn + ndx \quad dx = (x^{(v)} - x) \frac{dn}{n}.$$

Como en este caso la relación entre la fracciones molares de líquido y el vapor en equilibrio con él, x y $x^{(v)}$, es

$$2x = x^{(v)}(1+x) \quad x^{(v)} - x = \frac{x(1-x)}{1+x},$$

se tiene

$$\frac{(1+x)dx}{x(1-x)} = \frac{dn}{n} \quad \ln \frac{x}{x_0} - 2 \ln \frac{1-x}{1-x_0} = \ln \frac{n}{n_0} \quad \frac{x(1-x_0)^2}{(1-x)^2 x_0} = \frac{n}{n_0},$$

donde el índice 0 indica el estado inicial, esto es, $n_0 = N_A + N_B = 4$ y $x_0 = \frac{N_A}{N_A + N_B} = \frac{1}{2}$

, por lo que, como al final sólo quedan $n = N^{(1)} = 2$

moles, se tiene

$$\frac{x}{(1-x)^2} = 1 \quad x = \frac{3-\sqrt{5}}{2}$$

(pues la raíz $\frac{1}{2}(3+\sqrt{5})$

no es válida físicamente, ya que es mayor que la unidad) y, como la relación entre P y x es $P = 1 + x$, se tiene

$$P = \frac{5-\sqrt{5}}{2}$$

.

Termología

Juan Martín López Página 1 de 13 24/10/98

T1

T2

|Q2|

|Q1|

S.A.

S.A.

Fuente de trabajo

T

|Q|

|L|

T'

T''

|Q'|

|Q''|

|L|

T'

T''

|Q'|

|Q''|

|L|

P

T

C

A B

D

P

vl

vv

v