



Claudio Jarufe  
 Priscilla Nowajewski  
 Alejandro Jara  
 Francisco Parra  
 Carlos Verqara  
 Víctor Fuenzalida  
 Nelson Zamorano



## TERMODINÁMICA FI-2004

### Guía de Problemas

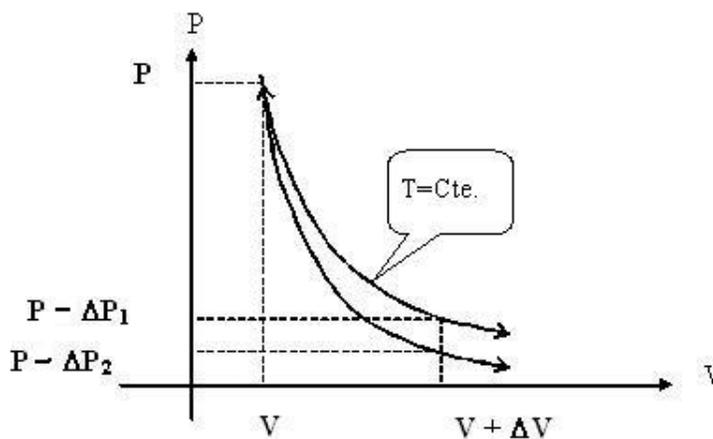
**Problema # 1** En 1918 la oficina patentes de USA decretó que, a partir de ese año no consideraría la revisión de ningún proyecto que en su descripción afirmara producir un movimiento perpetuo. Igual se han filtrado proyectos de esa naturaleza. En 1985, el National Bureau of Standards, debió probar una máquina para certificar que era potenciada por pilas y no era de movimiento perpetuo. Igual no pudo convencer a su inventor de su fracaso.

En base a los conocimientos de termodinámica adquiridos hasta ahora, dé una explicación coherente que justifique la acción de la oficina de patentes en 1918. No use más de 5 líneas, por favor.

No vale decir va contra esto o contra esto otro o contra todos esos. Quizás si Ud. define una máquina de movimiento perpetuo y entonces señala que no puede ser por tal acción o razón concreta donde lo clarifique con su modelo.

**Problema # 2** La figura grafica dos procesos que parten del mismo punto en un diagrama de presión versus volumen. Uno es adiabático y el otro isotérmico. Recurriendo a la imagen microscópica que hemos usado en clases para un gas ideal (esferitas viajando, casi sin chocar entre ellas) justifique por qué, al comparar ambos procesos, en el adiabático la presión decrece más rápidamente que en el isotérmico a igual variación de volumen.

**Problema # 3** Considere un contenedor de volumen  $V$  con un gas de  $N$  partículas idénticas, homogéneamente distribuidas en este volumen. Suponga que dividimos este volumen en dos compartimientos,



$V_1 = p V$  y  $V_2 = q V$ , tales que  $V_1 + V_2 = V$ , o  $(p + q) = 1$ , con  $N_1$  y  $N_2$  partículas respectivamente en cada uno de los compartimientos, de modo que  $N_1 + N_2 = N$ .

Como hemos visto en clases, el número de microestados posibles (o configuraciones posibles) para estas  $N$  partículas en el volumen  $V$  es:

$$\Omega(V, N) = \text{Cte.} \times V^N = \text{Cte.} \times (V_1 + V_2)^N = \text{Cte.} \sum_{k=1}^N \frac{N!}{N_1!(N - N_1)!} V_1^{N_1} V_2^{N - N_1}.$$

a.- Muestre que al hacer la partición en dos contenedores, la probabilidad de lograr  $k$  partículas en el contenedor  $V_1$  y (obviamente)  $(N - k)$  partículas en el volumen  $V_2$  se obtiene a partir de la siguiente expresión

$$P(k) \equiv \frac{\Omega(V_1, V_2, N_1 = k, N_2 = N - k)}{\Omega(V, N = N_1 + N_2)} = \frac{N!}{k!(N - k)!} p^k q^{N - k}.$$

Explique concisamente los pasos.

b.- (Este es un procedimiento matemático). El valor medio de  $k^3$  se puede obtener formalmente de acuerdo a la siguiente igualdad:

$$\bar{k}^3 = p \frac{\partial}{\partial p} \left( p \frac{\partial}{\partial p} \left[ p \frac{\partial}{\partial p} \left\{ \sum_{k=0}^N \frac{N!}{k!(N - k)!} p^k q^{N - k} \right\} \right] \right).$$

donde debe considerar  $p$  y  $q$  como variables independientes cuando tome la derivada parcial con respecto a  $p$ . A partir de esta definición, demuestre que

$$\bar{k} = N p (p + q)^{N - 1}.$$

c.- Demuestre que la dispersión del número de partículas encerradas en el contenedor  $V_1$  con  $k \equiv N_1$  es

$$\overline{(\Delta k)^2} \equiv \overline{(k - \bar{k})^2} = N p q.$$

d.- Demuestre que el ancho de la dispersión alrededor del valor medio es

$$\frac{\sqrt{\overline{(\Delta k)^2}}}{\bar{k}} = \sqrt{\frac{q}{p N}}.$$

Donde la mano izquierda de la igualdad es la definición de la dispersión.

e.- Comente acerca del valor de la dispersión calculada en el punto d.- cuando  $p \rightarrow 0$ . ¿Cuál es el significado físico de tomar el límite  $p \rightarrow 0$ ?

**Solución**

Solución para la dispersión de un gas ideal. La dispersión es una medida de lo que una propiedad del gas, por ejemplo el número de partículas, se aleja del valor promedio. Como está al cuadrado, los desbordes para ambos lados no se cancelan. Este número refleja que al hacer una medición, el valor obtenido es muy muy cercano al promedio si la dispersión es muy pequeña.

El resultado es :

$$\overline{(\Delta k)^2} \equiv \overline{(k - \bar{k})^2} = N p q.$$

Se puede obtener de acuerdo al siguiente protocolo:

$$\bar{k}^2 = \sum_{k=0}^N k^2 P_k = \sum_{k=0}^N k^2 \frac{N!}{k!(N-k)!} p^k q^{N-k}$$

$$\bar{k}^2 = p \frac{\partial}{\partial p} \left( p \frac{\partial}{\partial p} \left\{ \sum_{k=0}^N \frac{N!}{k!(N-k)!} p^k q^{N-k} \right\} \right) = p \frac{\partial}{\partial p} \left( p \frac{\partial}{\partial p} \{(p+q)^N\} \right).$$

donde al tomar la derivada parcial con respecto a p debe considerar p y q como variables independientes. Derivando se encuentra que

$$\bar{k}^2 = p \frac{\partial}{\partial p} (N p [p+q]^{N-1}) = p [N(p+q)^{N-1} + N p (N-1)(p+q)^{N-2}].$$

Finalmente, ya realizada la derivación, podemos poner  $(p+q) = 1$  y obtenemos  $\bar{k}^2 = p N + p^2 N^2 - N p^2$ .

Si restamos el cuadrado de  $\bar{k} = N p$ , obtenemos  $(\Delta k)^2 = N p q$ . También se puede escribir como  $\sqrt{(\Delta k)^2 / (\bar{k})^2} = \sqrt{q / (p N)}$ .

**Problema # 4** Considere un contenedor cilíndrico con un volumen inicial V que contiene N átomos de un gas ideal a temperatura ambiente  $T = 300^\circ\text{K}$ . Uno de los extremos del cilindro se puede deslizar y de esta manera es posible comprimir el gas lentamente, reduciendo su volumen en un 2%, manteniendo la temperatura del gas constante puesto que las paredes del cilindro permanecen en contacto con la temperatura del aire que permanece constante.

- a.- ¿Cuál es el cambio en entropía del gas confinado?
- b.- ¿Cuánto trabajo se realiza al comprimir el gas?
- c.- ¿Cuánta energía es absorbida por el medio (o cedida por el medio, Ud. debe especificarlo) que rodea al contenedor?
- d.- ¿Cuál fue el cambio de entropía en el medio que rodea al cilindro?

Expresión para la entropía:  $S \propto N k_B \ln \{(T)^{3/2} V\}$

**Problema # 5** Considere un sistema compuesto por N partículas independientes. Cada partícula puede estar en uno solo de dos niveles de energía dados:  $-\epsilon_0$  y  $+\epsilon_0$ .

- 1.- Encuentre el número de configuraciones posibles cuya energía total es  $E = M \epsilon_0$ .
- 2.- Encuentre la entropía del sistema:  $S = k_B \ln(\Omega)$ .
- 3.- Encuentre la relación entre el número de partículas con energía  $-\epsilon_0$  y  $+\epsilon_0$ .
- 4.- Si la temperatura se define como

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

Calcule la temperatura de este sistema.

**Problema # 6** Un gas ideal de masa total  $m$  y peso molecular  $\mu$  es isocóricamente enfriado a una presión  $n$  veces menor que la presión inicial  $P_1$  (dato). A continuación, el gas se expande a presión constante de tal manera que en el estado final la temperatura  $T_2$  coincide con la temperatura inicial  $T_1$ .

De acuerdo a los datos, el número de moles es  $m/\mu = n$ . El número de átomos en este gas ideal es  $N = n N_o$ , donde  $N_o$  es el número de Avogadro.

a.- En un gráfico *Presión vs Volumen* dibuje la trayectoria de un ciclo cerrado de este gas. Es decir, parte de **1** llega isocóricamente a **2**, va a presión constante a **3** y vuelve por una isoterma a **1**.

b.- Calcule el trabajo realizado por el gas en cada una de las etapas. Expréselo en función de los datos conocidos y de constantes conocidas

c.- ¿Puede determinar si entra o sale calor al sistema?

**Problema # 7** Calcular la variación de entropía en los siguientes casos:

(a) Un proceso isocórico.

(b) Una fuente calórica (un sistema de capacidad calórica lo suficientemente grande tal que la transferencia de cualquier  $\Delta Q$  no altera su temperatura inicial  $T_0$ ).

(c) Expansión libre adiabática de un gas ideal.

(d) El enfriamiento de una masa de gas ideal desde  $T_1$  hasta  $T_2$ .

**Problema # 8** Mediante una transformación de Legendre (que nosotros no hemos visto, ni se necesita conocer acá) se encuentra la ecuación de estado que define la entalpía libre de Gibbs

$$G = U - TS + pV.$$

. En clases demostramos la existencia de la función de Euler en el caso de un solo tipo de partículas  $U = TS - pV + \mu N$ .

a.- A partir de la definición de  $G$  y del primer principio de la termodinámica ( $dU = \dots$ ), encuentre la expresión para  $dG = ?$ . Muestre también que  $G = \mu N$ .

b.- Dada la expresión de la entropía para un gas ideal

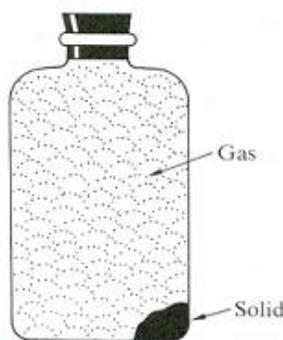
$$S = N k s_o + N k \ln \left\{ \left( \frac{T}{T_o} \right)^{5/2} \left( \frac{p_o}{p} \right) \right\}$$

. Calcule el potencial químico  $\mu$  usando la información proporcionada en el enunciado. Proporcione una interpretación de la constante  $s_o$ .

**Problema # 9** Un gas con  $C_V = \text{constante}$ , se comporta de acuerdo a la ecuación  $p(V - b) = RT$ , donde  $b$  es una constante.

Demostrar que:

a)  $U$ , la energía interna, es una función de  $T$  solamente.



b)  $\gamma$  el índice adiabático, es constante.

(Usar:  $R = N_o k_B$ , donde  $N_o$  es el número de Avogadro.  $\gamma = C_p / C_v$ ).

**Problema # 10** Considere un sistema en la fase gas-sólido en equilibrio. Para estudiar este problema haremos la siguiente suposición: la entropía del sólido puede ser ignorada en el rango de temperaturas que nos interesan en este caso.

La energía de ligazón por átomo en este sólido es  $(-\epsilon)$ . La fase gas la trataremos como un gas ideal y monoatómico. El volumen ocupado por este gas es  $V$ , el volumen del contenedor, despreciando así el volumen -mucho más pequeño- ocupado por el sólido.

a.- Muestre que la energía libre de Helmholtz  $F$ , a partir de estas aproximaciones se puede escribir como

$$F = F_{\text{sólido}} + F_{\text{gas}} = -N_{\text{sólido}} \epsilon + N_{\text{gas}} kT \left[ \ln \left\{ \frac{N_{\text{gas}} (2\pi \hbar^2)^{3/2}}{V (M kT)^{3/2}} \right\} - 1 \right],$$

donde  $N = N_{\text{sólido}} + N_{\text{gas}}$  es el número total de átomos que permanece constante.  $M$  es la masa de los átomos y  $\hbar$  la constante de Planck.

Explique por qué incluye cada uno de los términos mencionados e indique qué elementos despreció y donde.

b.- Encuentre la expresión para el mínimo de la energía libre de Helmholtz con respecto al número de átomos en la fase gas  $N_{\text{gas}}$ .

c.- Encuentre la expresión para la presión del vapor en equilibrio.

**Problema # 11 Preámbulo**

Cuando un sólido iónico, como **KCl** se introduce en agua, se disuelve fácilmente. Sus iones (+) y (-) se separan y se mueven libremente en el agua. Esta disolución de los iones es impulsada por la entropía. Aunque la **energía U** de los iones en la solución es más alta que en su posición original en el sólido iónico, la entropía es mucho mayor en este último caso. De esta forma, la energía libre de Gibbs es menor para el sistema agua-iones y el cristal de **KCl** se disuelve.

La energía libre de Gibbs es la que determina la dinámica de las reacciones. A continuación calcularemos, en forma guiada, esta energía de Gibbs para un solvente **A** (agua,

por ejemplo) y un soluto **B**. Siempre supondremos que  $N_B \ll N_A$ .

**Problema**

Se trata de calcular la energía libre de Gibbs para un solvente **A** y un soluto **B** cuyo número de partículas es  $N_A$  y  $N_B$ :  $G(T, P, N_A, N_B) = N_A \mu_A(T, P) + N_B \mu_B(T, P)$ . Se trata entonces de explicitar el potencial químico  $\mu$  que aparece en esta expresión.

a.- Comenzaremos con el solvente **A** en estado puro y posteriormente le sumaremos el soluto **B**, átomo a átomo.

$$G = N_A \mu_A^0(T, P), \quad \text{con} \quad \mu_A^0 = \left( \frac{\partial G}{\partial N_A} \right)_{T, P} \tag{1}$$

Si ahora le sumamos un átomo de **B**, entonces  $\Delta G = \Delta U + P \Delta V - T \Delta S$ , donde  $\Delta U + P \Delta V$  no depende de  $N_A$  y lo denominamos  $f(T, P)$ . El cambio en la entropía está dado por

$$\Delta S = k_B \ln N_A + \text{términos independientes de } N_A \quad \text{de modo que } \Delta G = f(T, P) - k_B T \ln N_A \tag{2}$$

Justifique la sustitución por la función (por determinar)  $f(T, P)$  (o la independencia de dicho término de  $N_A$ ) y la expresión para la variación de la entropía. ( Pueden ser de utilidad algunas de las fórmulas al final...).

Recuerde que al aumentar las partículas en una unidad, no podemos usar un diferencial  $d$  porque no es una variable continua.

b.- Al sumar dos partículas del soluto **B**, se obtiene

$$\Delta G = 2 f(T, P) - 2 k_B T \ln N_A + k_B T \ln 2. \tag{3}$$

Explique el origen del factor 2 y del  $\ln 2$  que aparecen en esta expresión.

c.- Si continuamos sumando átomos del soluto **B**, obtenemos:

$$\Delta G = N_B f(T, P) - N_B k_B T \ln N_A + k_B T \ln N_B! \approx N_B f(T, P) - N_B k_B T \ln N_A + N_B k_B T [(\ln N_B) - 1].$$

$$G = G_0 + \Delta G = N_A \mu_A^0(T, P) + N_B f(T, P) - N_B k_B T \ln N_A + N_B k_B T [(\ln N_B) - 1] \tag{4}$$

Explique brevemente cómo se llega a esta última expresión.

d.- A partir de la expresión obtenida para la energía libre de Gibbs en la última fórmula, calcule la expresión para  $\mu_{\text{solvente}} \equiv \mu_A$ . Indique claramente qué se mantiene constante en esta expresión. ¿Aumenta o disminuye el potencial químico en este caso?

e.- A partir de la expresión obtenida para la energía libre de Gibbs en la última fórmula, calcule la expresión para  $\mu_{\text{soluto}} \equiv \mu_B$ . Indique claramente qué se mantiene constante en esta expresión. ¿Aumenta o disminuye el potencial químico en este caso?

f.- Alguna de estas últimas expresiones le sugieren (no justifican!) que  $f(T, P) = \mu_B^0$ . Señálelo en tres palabras, no explique.

**Problema # 12** Un átomo en un sólido tiene dos niveles de energía a los cuales puede acceder: un estado  $E_1$  de energía cero con degeneración  $g_1$  y un estado excitado con degeneración  $g_2$  con una energía  $E_2 = \Delta$ , sobre el estado base.

a.- Muestre que la función partición  $Z_{\text{atom}}$  es

$$Z_{\text{atom}} = g_1 + g_2 e^{-\beta \Delta}$$

b.- Muestre que la capacidad calorífica de un átomo está dada por:

$$C = \frac{g_1 g_2 \Delta^2 e^{-\beta \Delta}}{k_B T^2 (g_1 + g_2 e^{-\beta \Delta})^2}$$

c.- Ahora considere un gas monoatómico, cuya función partición está dada por:

$$Z = Z_{\text{atom}} Z_N$$

Donde  $Z_N$  es una función partición dado por el movimiento traslacional de un gas atómico y está dado por  $Z_N = (1/N!) [V/\lambda_{\text{th}}^3]^N$ . Muestre que la capacidad calorífica de dicho gas es

$$N \left[ \frac{3}{2} k_B + \frac{g_1 g_2 \Delta^2 e^{-\beta \Delta}}{k_B T^2 (g_1 + g_2 e^{-\beta \Delta})^2} \right].$$

d.- Encuentre las dimensiones de las expresiones para  $Z$  en la parte a.-, para  $C_V$  en la parte b.- y para  $\lambda_{\text{Térmico}}$ . Señale y justifique si están correctas.

Recuerde que :

$$U \equiv \text{Energía} = -\frac{1}{Z} \frac{d \ln Z}{d \beta}, \quad \beta = 1/(k_B T), \quad C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ y } \lambda_{\text{Thermal}} = \frac{h}{\sqrt{2 \pi m k_B T}}.$$

**Problema # 13** Considere un sistema muy pequeño adosado a un contenedor mucho más grande con el cual permanece en equilibrio térmico a la temperatura  $T$ . Este sistema pequeño tiene dos niveles de energía permitidos (o accesibles, como ud. quiera), que denominamos como  $S_1$  y  $S_2$ . La diferencia de energía entre los dos niveles es  $\Delta = E_2 - E_1$ .

Encuentre la expresión de las probabilidades  $P_1$  y  $P_2$  en función de la diferencia de energía y la temperatura  $T$  de equilibrio térmico.

Utilice la probabilidad de Boltzmann  $P_i = \exp - E_i / (k T) / Z$ .

¿Qué sucede con las probabilidades  $P_1$  y  $P_2$  si  $\Delta E$  es muy grande? (Interprete la afirmación  $\Delta E$  muy grande como  $\Delta E \gg k T$ ).

¿Qué sucede con las probabilidades si  $T \rightarrow 0$  ?

Recuerde que  $P_1 + P_2 = 1$ .

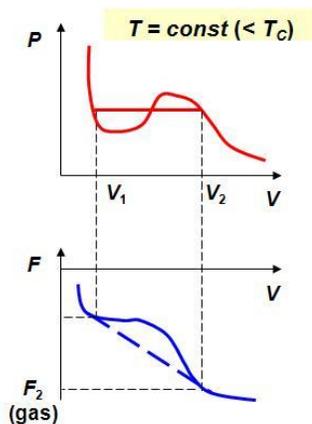
**Problema # 14** Considere una partícula puntual, que se puede mover sólo en una dimensión y cuya energía es únicamente el término  $E = \lambda x^2$ , donde  $\lambda$  es una constante y  $x$  es la posición de la partícula. Físicamente representa un modelo para una partícula en un potencial de un resorte donde despreciamos su momentum.

a.- Calcule la función partición para esta partícula:  $Z = \int_{-\infty}^{+\infty} \exp [-\lambda x^2 / (k T)] dx / h$ , con  $h$  igual a la constante de Planck. Haga un cambio de variable tal que deje la integral proporcional a la siguiente:  $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp [-y^2] dy = \sqrt{\pi}$ .

b.- Encuentre el valor de la energía promedio usando el siguiente resultado:

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta}, \quad \text{donde } \beta = 1/(k T).$$

c.- ¿Puede hacer un contacto con el teorema de equipartición?



**Problema # 15** Explique clara y brevemente cómo se deduce la función de energía libre de Helmholtz  $F$ , a partir del diagrama de la ecuación de estado de van der Waals. Los gráficos aparecen a la derecha.

**Problema # 16** La densidad del Hielo es  $917 \text{ Kg/m}^3$ .

a.- Use la relación de Clapeyron para explicar por qué la pendiente de la interfase entre el agua y el hielo es negativa.

b.- ¿Cuánta presión se debería aplicar sobre un cubo de hielo para que éste fundiera a  $-1 \text{ }^\circ\text{C}$ ?

**Problema # 17** Debe contestar estas preguntas en forma corta y precisa. No basta dar la respuesta, debe fundamentarla brevemente.

a.- La fotosíntesis realizada por las plantas genera glucosa  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  y se puede escribir como el siguiente proceso:



En condiciones normales, las entropías molares correspondientes son:  $\text{CO}_2$ :  $213,6 \text{ J}/[\text{K}\cdot\text{mol}]$ ;  $\text{H}_2\text{O}$ :  $188,7 \text{ J}/[\text{K}\cdot\text{mol}]$ , Glucosa:  $212,1 \text{ J}/[\text{K}\cdot\text{mol}]$ ,  $\text{O}_2$ :  $205,0 \text{ J}/[\text{K}\cdot\text{mol}]$ . Un alumno afirma que los productos tienen menos entropía que los reactantes, por lo tanto, los procesos en los organismos vivos violan la segunda ley de la termodinámica. ¿Es eso efectivo? Explique.

b.- En la formación del Sol, el gas se comprimió debido al efecto de la gravitación. ¿Qué sucedió con la temperatura de este gas?

c.- Un cierto sistema evoluciona a través de un proceso cíclico. Determine cuál o cuáles de las siguientes igualdades son correctas. Explique brevemente por qué son correctas o incorrectas.

1.-  $Q_{\text{ciclo}} = 0.$                       2.-  $\Delta S_{\text{ciclo}} = 0.$

3.-  $\Delta E_{\text{ciclo}} = 0.$                       4.-  $W_{\text{ciclo}} = 0.$

d.- Un motor diesel quema su combustible a una temperatura mayor que la de un motor a gasolina. Explique por qué esta diferencia le permite al motor diesel ser más eficiente al convertir la energía del combustible en trabajo?

e.- Considere una sala totalmente aislada del exterior. En el interior se encuentra un calefactor eléctrico y una batería. En cierto instante se conecta la batería a la estufa y se deja conectada hasta

que se agota. Sin duda en el interior el aire está más caliente al final del proceso. ¿Aumentó la energía total al interior de la sala?

### Problema # 18

Considere la siguiente expresión para la energía libre de Gibbs:  $G = -kTN \ln \left[ \frac{a T^{5/2}}{P} \right]$ ,

donde  $a$  es una constante cuyas dimensiones son tales que el argumento del logaritmo no tiene dimensiones, como debe ser. A partir de esta expresión, calcule

- La entropía,
- La capacidad calorífica a presión constante  $C_p$ ,
- la conexión entre  $V$ ,  $P$ ,  $N$  y  $T$ , que es lo que se denomina *ecuación de estado*.

**Problema # 19** El funcionamiento de una turbina se puede emular aproximadamente por el ciclo denominado Joule-Brayton, que considera un gas ideal y que los procesos son cuasi-estáticos. El ciclo se describe a continuación.

- Una masa de gas inicialmente a presión  $P_1$  y volumen  $V_1$ , experimenta una compresión adiabática hasta alcanzar una presión  $P_2$  y un volumen  $V_2$ .
- Luego, el gas se dilata -isobáricamente- hasta un volumen  $V_3$ .
- En seguida el gas experimenta una expansión adiabática hasta alcanzar la presión inicial
- En la última etapa el gas se somete a una compresión isobárica hasta volver al estado inicial.

Suponga que se opera con un mol de gas ideal, inicialmente a presión y temperatura ambiente ( $300^\circ\text{K}$ ). La presión  $P_2$  es cinco veces la presión atmosférica y el volumen  $V_3$  es igual al inicial.

- Bosqueje el proceso descrito en el plano P-V.
- Determine la presión, el volumen y la temperatura, en cada uno de los vértices del ciclo.
- Determine la energía transferida térmicamente (calor) por el medio al sistema en cada rama y en el ciclo completo.
- Determine la energía transferida mecánicamente (trabajo por el medio al sistema en cada rama y en el ciclo completo).
- Determine la entropía transferida por el medio al sistema en cada rama y en el ciclo completo.
- Bosqueje este proceso en el plano T-S.

**Problema # 20** En el juego de la Ruleta Rusa, se inserta una bala en la caja del revólver, dejando los otros cinco compartimientos de la caja vacíos. Luego, se gira la caja, se apunta en la cabeza y se jala el gatillo:

- ¿Cuál es la probabilidad de seguir vivo luego de haber jugado  $N$  veces?
- ¿Cuál es la probabilidad de sobrevivir durante  $N - 1$  turnos, y luego recibir un disparo en la  $N$ -ésima vez que se jala el gatillo?

(c) ¿Cuál es el valor esperado de la cantidad de veces que un jugador tiene la oportunidad de jalar el gatillo en este macabro juego?

**Problema # 21** Dos borrachos comienzan juntos en el origen, cada uno teniendo la misma probabilidad de realizar un paso hacia la derecha o a la izquierda en el eje  $x$ . Encuentra la probabilidad de que se encuentren nuevamente luego de  $N$  pasos. Se da por entendido que los sujetos realizan su caminata simultáneamente.

**Problema # 22** La probabilidad  $W(n)$  de que un evento caracterizado por una probabilidad  $p$  ocurra  $n$  veces en  $N$  intentos está dado por la distribución binomial:

$$W(n) = \frac{N!}{(N-n)!} p^n (1-p)^{N-n}$$

Considere una situación donde la probabilidad  $p$  es pequeña ( $p \ll 1$ ) y cuando estamos interesados en el caso  $n \ll N$ . (Notemos que si  $N$  es grande,  $W(n)$  se hace muy pequeño si  $n \rightarrow N$  debido a lo que pequeño que se vuelve el factor  $p^n$  cuando  $p \ll 1$ . Por ende,  $W(n)$  se hace apreciable sólo cuando  $n \ll N$ .) Luego, se pueden realizar aproximaciones para transformar la distribución anterior a una forma más simple.

(a) Usando que  $\ln(1-p) \approx -p$ , muestre que  $(1-p)^{N-n} \approx e^{-Np}$

(b) Muestre que  $\frac{N!}{(N-n)!} \approx N^n$

(c) Con lo anterior, muestre que  $W(n)$  se reduce a:

$$W(n) = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$$

Donde  $\lambda = Np$  es el promedio del número de eventos. La distribución anterior es llamada la "Distribución de Poisson"

**Problema # 23** Considere un gas de  $N_0$  moléculas no interactuantes encerradas en un contenedor de volumen  $V_0$ . Ponga su atención en cualquier subvolumen  $V$  de este contenedor y describa por  $N$  el número de moléculas localizadas en este subvolumen. Cada molécula tiene la misma probabilidad de estar localizada en cualquier parte del contenedor, i.e, la probabilidad de que una molécula dada se localice en un subvolumen  $V$  es simplemente  $V/V_0$ .

(a) ¿Cuál es el valor promedio  $\bar{N}$  de moléculas localizadas en  $V$ ? Exprese su resultado en términos de  $N_0$ ,  $V_0$  y  $V$ .

(b) Encuentre la dispersión relativa  $\overline{(N - \bar{N})^2} / \bar{N}^2$  en el número de moléculas localizadas en  $V$ . Exprese su respuesta en términos de  $\bar{N}$ ,  $V$  y  $V_0$ .

(c) ¿En qué se convierte la respuesta de la parte (b) cuando  $V \ll V_0$ ?

(d) ¿Qué valor asume la dispersión  $\overline{(N - \bar{N})^2} / \bar{N}^2$  cuando  $V \rightarrow V_0$ ?

**Problema # 24** Considere el problema de la caminata aleatoria en una dimensión, la probabilidad de un desplazamiento entre  $s$  y  $s + ds$  es:

$$w(s)ds = (2\pi\sigma^2)^{-\frac{1}{2}} \exp(-(s - l)^2/2\sigma^2)ds$$

Después de  $N$  pasos:

(a) ¿Cuál es el desplazamiento promedio  $\bar{x}$  desde el origen?

(b) ¿Cuál es la dispersión  $\overline{(x - \bar{x})^2}$ ?

**Problema # 25** (a) Una partícula puede encontrarse de forma equiprobable en una circunferencia. Considere el eje  $z$  y cualquier línea recta en el plano del círculo que pasa por el centro. Denotemos por  $\theta$  el ángulo entre el eje  $z$  y la línea recta que conecta el centro del círculo con la partícula. ¿Cuál es la probabilidad de que este ángulo se encuentre entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$ ?

(b) Una partícula puede encontrarse de forma equiprobable en la superficie de una esfera. Considere el eje  $z$  y cualquier línea recta que pasa por el centro de la esfera. Denotemos por  $\theta$  el ángulo entre el eje  $z$  y la línea recta que conecta el centro de la esfera con la partícula. ¿Cuál es la probabilidad de que este ángulo se encuentre entre  $\theta$  y  $\theta + d\theta$ ?

**Problema # 26** Un motor de Carnot opera entre 2 reservorios de calor a temperaturas de  $550^\circ\text{C}$  y a  $30^\circ\text{C}$ , respectivamente.

a.- ¿Cuál es la eficiencia de este motor?

b.- Si el motor genera 1500 Joules de trabajo, ¿Cuánta energía absorbe del reservorio con mayor temperatura? ¿Cuánta energía inyecta al reservorio de menor temperatura?

**Problema # 27** Calcule el volumen de una  $N$ -esfera.

$$\int_{0 < x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2 < R^2} dx_1 dx_2 \dots dx_N$$

Sabemos que el volumen de una 1-esfera es  $2\pi R$ , de una 2-esfera es proporcional a  $R^2$ , ( $\pi R^2$ ), la de una 3-esfera es proporcional a  $R^3$ , ( $4\pi/3 R^3$ ), luego nuestra expectativa es que el volumen de una  $N$ -esfera es proporcional a  $R^N$ . Debemos determinar la constante que a  $R^N$ . Es decir:

$$\int_{0 < x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2 < R^2} dx_1 dx_2 \dots dx_N = C_N R^N$$

El cálculo de la integral se reduce ahora a calcular  $C_N$ . Para esto evalúe la siguiente integral (conocida)

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 \int_{-\infty}^{\infty} dx_2, \dots, \int_{-\infty}^{\infty} dx_N e^{-(x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2)}$$

Usando un cambio de variable similar al de coordenadas esféricas, es decir considerar como variables el radio  $R^2 = x_1^2 + x_2^2 + \dots + x_N^2$  y  $N$  ángulos, la integral anterior tomaría la siguiente forma

$$J = \int_0^{\infty} dR S_N(R) e^{-R^2}$$

Notar que si le quitamos el término  $e^{-R^2}$  a la integral anterior, obtenemos el volumen de la N-esfera, pues el término  $S_N(R)$  es el área de un cascarón esférico de radio R y de N-dimensiones.

**Problema # 28** Encuentre la aproximación de Stirling.  
Muestre cómo se obtiene. Como la aproximación es a primer orden en  $1/N$ , puede usar la siguiente aproximación:

$$\sum_{j=1}^N \log(j) \approx \int_1^N \log(x) dx$$

Esta aproximación es válida para N muy grande, de modo que se pueden despreciar los términos que son pequeños al compararlos con N.

**Problema # 29** En cada ciclo, un motor remueve 150 [J] desde un reservorio a 100 °C y entrega 125 [J] a un reservorio a 20 °C.

a.- ¿Cuál es la eficiencia de este motor?

b.- Logra el motor la máxima eficiencia posible (dada las dos temperaturas)?

Si no ocurre así, ¿Cuál es el porcentaje que le falta a este motor para lograr un comportamiento ideal?

**Problema # 30** Una bola de vidrio contiene gas argón (Ar) a la temperatura ambiente y presión de 1 atmósfera. Se coloca dentro de una cámara grande conteniendo gas Helio (He) en las mismas condiciones de presión y temperatura. La Bola está hecha de un vidrio que es permeable a los pequeños átomos de He, pero es impermeable a los átomos Ar que son de mayor tamaño.

a.- Describir el proceso que sucede a continuación (en base a lo descrito anteriormente)

b.- ¿Cuál es la distribución más aleatoria de las moléculas que se obtienen al alcanzar la situación de equilibrio final.

c.- ¿Cuál es la presión media del gas en el interior de la bola cuando se ha alcanzado esta última situación?

**Problema # 31** Considere un gas ideal y calcule la fracción de calor que se puede transformar en trabajo mecánico si el gas se expande:

a.- A presión constante,

b.- A temperatura constante.

**Problema # 32** Se tiene un mol de un gas ideal cuyo estado se caracteriza por  $V_1$ ,  $P_1$  en su condición inicial. Manteniendo la precaución de realizar cambios en forma cuasi-estática, se diseña el siguiente ciclo:

1 → 2: El mol de gas se expande hasta duplicar su volumen en un proceso donde se cumple  $PV = \text{cte}$ .

2 → 3 Se expande a presión constante (isobárica), hasta duplicar el volumen anterior.

3 → 4 Se comprime hasta  $P_1$  donde  $P V = \text{Cte}$ .

4 → 1 Compresión isobárica hasta alcanzar el estado inicial.

A partir de esta descripción, se pide:

a) Dibuje el proceso a través de un diagrama **P-V**.

b) Calcule el trabajo realizado en cada una de las etapas del ciclo y calcule el trabajo neto.

**Problema # 33** Considere el siguiente ciclo realizado por  $n$  moles de un gas ideal. Este ciclo corresponde al de un motor diesel. Consiste en un proceso adiabático ( $P V^\gamma = \text{constante}$ ), cuasi-estático, desde **A** hasta **B**. Una expansión isobárica desde **B** a **C**. Una expansión adiabática desde **C** a **D** y por último una isocora (volumen constante) hasta cerrar el ciclo. Si el punto **A** está a  $P_1$  y  $V_1$ :

a) Dibuje el diagrama **P V** del ciclo.

b) Determine **P, V, T** para cada uno de los puntos indicados en el proceso.

c) Determine el intercambio total de calor y el trabajo realizado por el gas al cabo de un ciclo. Indique e interprete los signos asociados a cada tramo.

d) Si la temperatura  $T_B = T_3$  ¿Qué ocurre con el proceso? ¿Cuánto es el valor de energía interna del proceso?

Datos:  $C_p, C_v, \gamma$ , el índice adiabático, son conocidos.

$$\text{La Razón de Compresión} \equiv r = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = 4$$

**Problema # 34** Un motor de gasolina puede ser representado aproximadamente por un ciclo idealizado **a b c d** a través de los siguientes pasos:

a → b Compresión adiabática de la mezcla aire-gasolina.

b → c Aumenta la presión a volumen constante, debido a la explosión de la mezcla

c → d Expansión adiabática de la mezcla, durante la cual el motor realiza trabajo útil

d → a Se enfría el gas de forma isocórica

Asuma que el ciclo se realiza de forma cuasi-estática, para una cantidad fija de gas ideal, con un calor específico constante. Defina también el cociente  $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ .

a) Dibuje el diagrama **P-V** del ciclo.

b) Calcule la eficiencia  $\eta \equiv \left( \frac{W}{Q_{\text{abs}}} \right)$  para este proceso, expresando su respuesta en términos de  $V_a, V_b$  y  $\gamma$ .

**Problema # 35** Un gas ideal se expande adiabáticamente de  $(p_1, V_1)$  a  $(p_2, V_2)$ . Luego se comprime isobáricamente a  $(p_2, V_1)$ . Finalmente la presión se incrementa a  $p_1$  a volumen constante. Ayudado del diagrama **P-V**, muestre que la eficiencia del ciclo ( $\eta \equiv (\frac{W}{Q_{abs}})$ ) es:

$$\eta = 1 - \gamma(V_2/V_1 - 1)/[p_1/p_2 - 1]$$

Donde  $\gamma = C_p/C_v$

**Problema # 36** Un mol de un gas monoatómico ideal está contenido en un cilindro a un volumen  $V_1$  a una temperatura  $T_1$ . El gas debe ser llevado a un estado final  $V_2, T_1$ . El proceso que se lleva a cabo es el siguiente: se expande el gas de forma adiabática de modo que su temperatura cae a  $T_2$ . El gas es expandido al ponerse en contacto con un reservorio termal, que se encuentra a una temperatura  $T_2$ . Finalmente, el gas se comprime adiabáticamente, alcanzando los valores deseados.

a) Dibuje los tres pasos del proceso en el diagrama **T-V**, especificando las ecuaciones correspondientes a cada curva.

b) Considere el segundo paso de este ciclo: ¿A qué valor del volumen el gas debe llegar para que la tercera compresión lo lleve precisamente al estado final deseado?

c) Calcule el trabajo y la transferencia de calor en cada proceso.

**Problema # 37** Consideremos Helio (gas perfecto, monoatómico y talque  $C_v = 3R/2$ ) en el estado inicial **A**:  $P_A = 105$  [Pa],  $V_A = 10^{-2}$  [m<sup>3</sup>] y  $T_A = 300$  [K]. Se llevan a cabo las siguientes transformaciones:

A → B: Transformación isoterma reversible siendo  $V_B = 2 \times 10^{-2}$ [m<sup>3</sup>]

B → C: Transformación isocórica (Vol. = cte) reversible, con  $T_C = 189$  [K].

C → A: Transformación adiabática reversible, que devuelve el gas a sus condiciones iniciales.

a) Determinar el número de moles de Helio, confeccionar una tabla en la que aparezcan los valores **P, V y T** en los tres estados **A, B y C**, y dibujar el ciclo en el diagrama **P-V**.

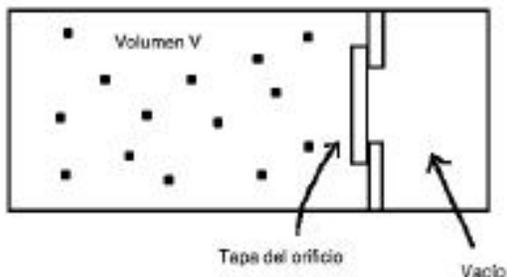
b) Calcular, en unidades del sistema internacional, de forma directa (siempre que sea posible) el trabajo **W**, el calor **Q**, y la variación de energía interna del gas  $\Delta U$ , para cada uno de los procesos indicados.

c) Determinar el rendimiento de este ciclo como motor térmico y comparar el resultado con el de un motor de Carnot que funcione entre las dos temperaturas extremas del ciclo.

**Problema # 38** Consideremos un núcleo con spin 1 (es decir, con momento cinético de spin  $\hbar$ ). Su componente  $\mu$  del momento magnético sobre una dirección dada puede tener entonces 3 valores posibles, a saber  $+\mu_0, 0, -\mu_0$ . Suponer que el núcleo no tiene simetría esférica, sino que es de forma elipsoidal. Como consecuencia tiende a orientarse preferentemente de modo que su eje mayor sea paralelo a una dirección dada en el sólido cristalino en el que está situado el núcleo. Existe así una probabilidad  $p$  de que  $\mu = \mu_0$  y una probabilidad  $p$  de que  $\mu = -\mu_0$ ; la probabilidad de que  $\mu = 0$  es igual entonces a  $1 - 2p$ .

a) Calcular  $\bar{\mu}$  y  $\overline{\mu^2}$ .

b) Calcular  $\overline{(\Delta\mu)^2}$ .



c) Suponer que el solido en consideracion contiene  $N$  de estos núcleos que interaccionan entre sí de un modo despreciable. Llamemos  $M$  a la componente total del momento magnetico a lo largo de la direccion especificada de todos estos nucleos. Calcular  $\overline{M}$  y su desviacion standard  $\Delta M$  en funcion de  $N$ ,  $p$  y  $\mu_0$ .

**Problema # 39** Helio gaseoso a  $T = 300K$  y a presion atmosferica llena un volumen  $V$ , como muestra la figura. Separado del gas por una muralla con un orificio- inicialmente cerrado- esta una region de vacio total. Aqui hay algunos datos adicionales:

$$V = 1,4 \text{liters} = 1,4 \times 10^{-3} \text{m}^3,$$

$$V_{\text{vacío}} = \text{volumen del vacio} = 0,2V.$$

(a) Calcule el numero total de atomos de helio.

(b) La tapa es retirada del orificio. Cuando todo se estabiliza otro ves, por que factor ha cambiado la multiplicidad? brevemente por que? Tambien, cual es el cambio de entropia? (considere que las murallas son aislates termicos).

(c) Si nosotros no destapamos el orificio (y por lo tanto mantenemos el volumen del gas en su valor inicial) pero queremos producir un cambio de entropia del mismo valor numerico, que deberiamos hacer? Describa el proceso verbalmente y se cuantitativamente preciso donde sea que puedas ser.

**Problema # 40** Refrigerador: Cuando de hace correr al revés un ciclo de Carnot provee un refrigerador ideal: el ciclo extrae energia de el reservorio frio y lo bota en el reservorio caliente. Para hacer funcionar un refrigerador se requiere el trabajo de una fuente externa, y la energia asociada con ese trabajo es tambien botada en el reservorio caliente. Una pieza con aire acondicionado es fundamentalmente un refrigerador, las siguiente pregunta tienen relacion con esto:

(a) La temperatura dentro de la pieza es  $T_{\text{dentro}} = 25C$ , y la temperatura fuera de la pieza es de  $T_{\text{fuera}} = 32C$ . La diferencia de temperatura causa que la temperatura fluya hacia la pieza (por conduccion a traves de las murallas y ventanas de vidrio) a una taza de  $3000J/s$ . Para retornar esta energia al exterior haciendo funcionar una refrigerador ideal, Cuanta energia electrica debe ser suministrada al refrigerador (para desarrollar el trabajo externo)?

(b) Si la temperatura fuera crece a  $39C$ , asi que  $\Delta T = T_{\text{fuera}} - T_{\text{dentro}}$  (el doble), Por que factor debe aumentar la energia electrica suministrada? Considere la entrada de energia ser proporcional a  $\Delta T$ . Este calculo te ayuda a apreciar el problema en que se someten una compania de suministro electrico en una calurosa tarde de verano?

**Problema # 41** Calcule el cambio en la presión del aire si la entropía especifica (entropía por unidad de masa) disminuye por  $0,05 \frac{J}{gK}$  y la temperatura del aire disminuye un 5%.

Indicación: Asuma un proceso reversible y escriba la entropía de manera diferencial de acuerdo a la 1ra Ley, considere para el aire un calor especifico a presión constante de  $C_p = 1005 \frac{J}{kgK}$  y la constante del gas especifico  $R = 287 \frac{J}{kgK}$ .

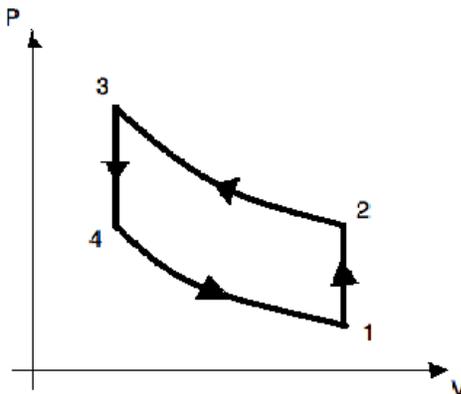
**Problema # 42** ¿Cuántos Joules de calor son absorbidos por un mol de un gas ideal cuando este se expande isotéricamente, a una temperatura de [300]K, desde una presión inicial de [3]atm a una presión final de [1]atm?

Indicación: Recuerde que para un gas ideal monoatómico se tiene que  $pV = NRT$  y  $U = \frac{3}{2}NRT$

**Problema # 43** Dos borrachos salen desde el origen, cada uno con igual probabilidad de dar un paso a la izquierda o la derecha a lo largo del eje x. Encuentre la probabilidad de que se encuentren después de N pasos. Se entiende que los hombres dan pasos simultáneamente. (Puede ser útil considerar su movimiento relativo.)

**Problema # 44** El ciclo de Stirling está formado por dos isocoras y dos isothermas, como lo indica la figura. Suponga que el ciclo usa como "sustancia de trabajo" un gas. Inicialmente (en el punto 1) un litro de gas se encuentra a presión y temperatura ambiente ( $10^5$  Pa y  $300^\circ\text{K}$ ).

- El gas se calienta isocóricamente hasta duplicar su temperatura (punto 2).
- El gas experimenta una compresión isotérmica hasta reducir su volumen a un cuarto de su volumen original (Punto 3).
- El gas se enfría isocóricamente hasta recuperar la temperatura inicial.
- El gas se expande isotéricamente hasta el estado inicial.



Si el proceso se aproxima a uno cuasiestático como un gas ideal, determine el trabajo cíclico (realizado por el medio sobre el sistema), el calor cíclico y la variación de energía del sistema para el ciclo completo.

**Problema # 45** Considere la mezcla por difusión de dos gases perfectos diferentes (por ejemplo Argón y Neón), los cuales no interactúan entre ellos. Inicialmente, los gases se encuentran separados por un tabique, ocupando volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  respectivamente, a la misma temperatura y presión. Al retirar el tabique, los gases se mezclan y se establece el equilibrio en el cual las moléculas de cada gas están uniformemente distribuidas a través de todo el volumen  $V = V_1 + V_2$ .

- Calcule el aumento de entropía en términos del número  $N_1$  (cantidad de moléculas del gas 1),  $N_2$  (cantidad de moléculas del gas 2) y  $N = N_1 + N_2$ .
- Discuta y analice el caso en que ambos gases son idénticos. ¿Qué predice el caso anterior con respecto al incremento de entropía? ¿Qué predice el concepto de equilibrio sobre la variación de la entropía antes y después de la separación?

En el siglo pasado, al no considerar las  $N!$  permutaciones que generan el mismo estado, se llegó a resultados paradójales. Fue el físico norteamericano Joseph Willard Gibbs (1839-1903), quien resolvió empíricamente esta paradoja, que se conoce como la "Paradoja de Gibbs". Verifique que si no se consideran estas permutaciones, se llega a un resultado contradictorio.

**Problema # 46** La eficiencia del motor de calor mejora bajando la temperatura del reservorio de baja temperatura a un valor  $\tau_r$ , bajo la temperatura ambiental  $\tau_l$ , por medio de un refrigerador. El refrigerador consume parte del trabajo producido por el motor de calor. Asuma que ambos motores operan reversiblemente. Calcule el razón entre el trabajo neto (disponible) con respecto al calor suministrado al motor de calor a temperatura  $\tau_h$ . ¿Es posible obtener una energía neta de conversión mayor de esta forma?

**Problema # 47** Los calores específicos principales  $C_p$  y  $C_v$  pueden ser expresados en términos de su temperatura  $T$ , volumen  $V$ , la compresibilidad adiabática  $\kappa_S \equiv -V^{-1}(\partial V/\partial P)_S$ , la compresibilidad isotérmica  $\kappa_T \equiv -V^{-1}(\partial V/\partial P)_T$  y la expansividad termal  $\alpha \equiv V^{-1}(\partial V/\partial T)_P$ . Obtenga estas expresiones como sigue:

(a) Observando que la entropía  $S$  es una función de  $T$  y  $V$ , muestre que:

$$TdS(V, T) = C_v dT + \frac{\alpha T}{\kappa_T} dV.$$

(b) Ahora, usando que  $S$  es una función de  $T$  y  $P$ , muestre que:

$$TdS(p, T) = C_p dT - \alpha TV dP.$$

(c) Usando los resultados anteriores, muestre que

$$C_p - C_v = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

(d) Expresar  $C_p$  y  $C_v$  en términos de  $T$ ,  $V$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa_T$  y  $\kappa_S$ .

**Problema # 48** (a) Muestre que, a una temperatura dada, el calor específico a volumen constante  $C_v$  en un gas de van der Waals con un número fijo de partículas  $N$  es independiente del volumen.

(b) Este gas, inicialmente ocupando un volumen  $V_i$  a una temperatura  $T_i$  sufre una expansión adiabática hasta un volumen final  $V_f$ . Calcule el cambio de temperatura y entropía, asumiendo que  $C_v$  es también independiente de la temperatura.

**Problema # 49** (a) El volumen de una esfera  $n$ -dimensional de radio  $r$  es  $V_n(r) = C_n r^n$ , mientras que el área de la superficie de una esfera  $n$ -dimensional es igual a  $n C_n r^{n-1}$ . Calcule de forma explícita  $C_n$ . Indicación: Integre de dos formas posibles la siguiente expresión:

$$I_n = \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-a(x_1^2 + \dots + x_n^2)) dx_1 \dots dx_n$$

(b) Un gas ideal que consiste en  $N$  masas puntuales está contenido en una caja de volumen  $V$ . Encuentre, usando la integral de fase, el número de estados, la entropía, y con ello, derive la ecuación de estado.

**Problema # 50** Calcular la variación de entropía en:

- Un proceso isocórico.
- Una fuente calórica (Sistema de capacidad calórica lo suficientemente grande tal que la transferencia de cualquier  $Q$  no altera su temperatura inicial  $T_0$ ).
- Expansión libre adiabática de un gas ideal.
- El enfriamiento de una masa de gas ideal desde  $T_1$  hasta  $T_2$ .

**Problema # 51** La ecuación de estado de la radiación (un baño de ondas electromagnéticas en equilibrio termodinámico) es  $PV = U/3$ . La ley de Stefan nos dice que  $U/V = \sigma T^4$ , con  $\sigma$  es una constante numérica.

(a) Encuentre la entropía de la radiación como una función de  $V$  y  $T$ .

(b) Durante el Big Bang, la radiación, inicialmente confinada en una pequeña región, se expande adiabáticamente y se congela. Encuentre una relación entre la temperatura  $T$  y el radio del universo  $R$ .

**Problema # 52** Considere la siguiente ecuación como la ecuación fundamental para un cierto sistema dado:

$$E = \left( \frac{v_0 \theta}{R^2} \right) \frac{S^3}{nV},$$

donde  $v_0$ ,  $\theta$  son constantes positivas.  $n$  es el número de moles en el sistema considerado.  $v_0$  es el volumen específico de un mol  $V/n$ .  $R = k_B N_{\text{Avogadro}}$ .

a.- Determine las dimensiones de la constante  $\theta$ .

b.- Verifique que la energía  $E$  definida mediante esta expresión es una variable extensiva. (Por ejemplo suponga que añade un recipiente con exactamente las mismas condiciones al considerado inicialmente. ¿Qué pasa con la energía?)

c.- A partir de la ecuación fundamental, encuentre las tres ecuaciones de estado que caracterizan este sistema.

**Problema # 53** Para encontrar el valor experimental de  $\gamma \equiv C_p/C_v$  de un cierto gas, se puede utilizar el método siguiente: Una cierta cantidad del gas que nos interesa, se mantiene inicialmente a una temperatura  $T_0$ , presión  $P_0$  y un volumen  $V_0$ . En seguida, se calienta mediante una corriente que fluye a través de un cable de platino por un tiempo  $t$ . El experimento se realiza dos veces, primero a volumen constante  $V_0$  y con un cambio de presión de  $P_0$  a  $P_1$  y luego a presión constante  $P_0$ , con un cambio en el volumen de  $V_0$  a  $V_1$ . El tiempo  $t$  es el mismo en ambos experimentos. Encuentre la razón  $C_p/C_v$ . Las propiedades del gas se consideran como las de uno ideal.

**Problema # 54** Considere un cilindro cerrado en ambos extremos y de largo 1 [m]. Un pistón delgado, sin masa y que se ajusta perfectamente al cilindro, se mantiene fijo de forma que divide el interior en dos volúmenes iguales. El cilindro se ubica dentro de un gran baño térmico que permanece a  $T = 300$  °K. El lado izquierdo del cilindro contiene 1 mol de gas Helio a 4 [atm]. El lado derecho contiene gas Helio a una presión de 1 [atm]. Al liberar el pistón:

a) ¿Cuál es la posición final de equilibrio?

b) ¿Cuánto calor será transmitido al baño térmico en el proceso de termalización? (Usar:  $R = N_0 k_B = 8,3$  [J/mol K], donde  $N_0$  es el número de Avogadro.)

**Problema # 55** Un gas ideal de masa total  $m$  y peso molecular  $\mu$  es isocóricamente enfriado a una presión  $n$  veces menor que la presión inicial  $P_1$ . A continuación, el gas se expande a presión constante de tal manera que en el estado final la temperatura  $T_2$  coincide con la temperatura inicial  $T_1$ . Calcule el trabajo realizado por el gas.

**Problema # 56** Dos cuerpos idénticos de capacidad calorífica constante, cuyas temperaturas son  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente, se utilizan como fuentes de un motor térmico. Si los cuerpos permanecen a presión constante y no experimentan cambios de fase, demostrar que la cantidad de trabajo que se puede realizar es:

$$W_p = C_p (T_1 + T_2 + 2T_f),$$

con  $T_f$  la temperatura final alcanzada por ambos cuerpos. Demostrar que  $W$  alcanza su máximo valor cuando  $T_f = \sqrt{T_1 T_2}$ .

**Problema # 57** El agua de un lago permanece a una temperatura de 15 °C. Se lanzan, un bloque de hierro de 50 kg y otro de Cu de 20 kg. Ambos bloques estaban inicialmente a una temperatura de 80 °C. Dada esta situación, naturalmente ocurre el proceso de termalización de ambos bloques con el agua del lago. Con estos datos, determine el cambio total de entropía del sistema en este proceso. El calor específico del Hierro es  $C_{\text{Hierro}} = 0,45$  kJ/(kg °K) y  $C_{\text{cobre}} = 0,386$  kJ/(kg °K). ¿Es este proceso irreversible?

**Problema # 58** La energía de un gas mono-atómico que obedece la ecuación de estado de un gas ideal, está dada por

$$U = \frac{3}{2} N k T - \frac{a}{V},$$

donde  $T$  es la temperatura absoluta,  $a$  es una constante y  $V$  es el volumen ocupado por este gas. Inicialmente  $V_1$  y  $T_1$  caracterizan el estado del gas. Si se expande adiabáticamente hasta un volumen  $V_2$ , calcular la expresión para la temperatura correspondiente  $T_2$  en función de los datos proporcionados y constantes conocidas.

**Problema # 59** Demostrar que en un gas ideal se cumplen las siguientes leyes:

a.-

$$F = \int C_V dT - T \int \frac{C_V}{T} dT - n R T \ln V - \text{constante } T - \text{otra constante.}$$

b.-

$$G = \int C_p dT - T \int \frac{C_p}{T} dT + n R T \ln P - \text{Constante } T + \text{Constante.}$$

**Problema # 60** Deducir las siguientes ecuaciones:

a.-

$$U = F - T \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -T^2 \left( \frac{\partial (F/T)}{\partial T} \right)_V, \quad C_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V.$$

b.-

$$H = G - T \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -T^2 \left( \frac{\partial (G/T)}{\partial T} \right)_p, \quad C_p = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p.$$

**Problema # 61** Deducir la tercera ecuación para  $T dS$

$$T dS = C_V dT + \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + C_p \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV,$$

y demostrar que las tres ecuaciones  $T dS$ , pueden escribirse como

$$T dS = C_V dT + \left( \frac{\beta T}{\kappa} \right) dV,$$

$$T dS = C_p dT - V \beta T dp,$$

$$T dS = \frac{C_V \kappa}{\beta} dp + \frac{C_p}{\beta V} dV.$$

**Problema # 62** Un gas de  $C_V$  constante se comporta de acuerdo a la ecuación  $p(V - b) = RT$ , donde  $b$  es una constante.

Demostrar que

a)  $U$  es una función de  $T$  solamente.

b)  $\gamma$  es constante.

- c) En un proceso adiabático se cumple la siguiente relación:  $p(V - b)^{\gamma} = \text{Constante}$ .  
 (Usar:  $R = N_o k_B$ , donde  $N_o$  es el número de Avogadro.)

**Problema # 63** La ecuación de estado para un gas de Van der Waals es

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (v - b) = RT,$$

donde  $C_V$  depende sólo de la temperatura  $T$ . Demostrar que en un proceso adiabático se cumple la siguiente relación

$$T (V - b)^{R/C_V} = \text{Constante}.$$

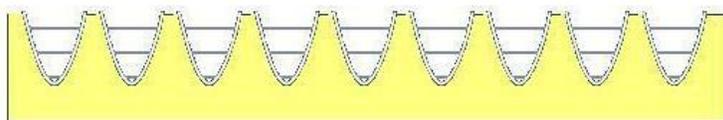
**Problema # 64** Un sistema contiene  $N$  partículas independientes. Cada una de ellas puede ubicarse únicamente en los dos niveles de energía siguientes:  $+\epsilon_o$  y  $-\epsilon_o$ . Considere un estado con energía total  $E = M \epsilon_o$  con  $M = -N, \dots, +N$ .

Calcule el número de configuraciones posibles  $\Omega(M, N)$  que puede generar tal energía. A partir de esta función  $\Omega(M, N)$ , calcule

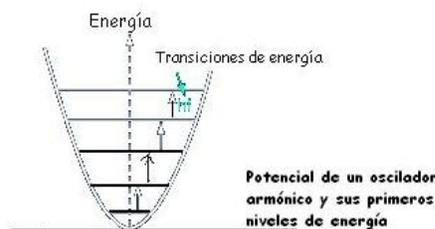
- a.- La entropía del sistema.
- b.- La temperatura.
- c.- Las razones entre las poblaciones de los dos estados y el número total:  $N_+/N$ ,  $N_-/N_+$ ,  $N_-/N$ .
- d.- La energía del sistema  $E = -(N_- - N_+)$ .
- e.- la capacidad calórica  $C = dE/dT$ .

expresar estos resultados en función de  $\epsilon_o$ ,  $T$  y otras constantes y datos conocidos. Puede ver este problema resuelto en muchas referencias. Por ejemplo en la Lecture L16 del MIT. (Tiene otra nomenclatura, pero es el mismo problema).

**Problema # 65** El movimiento armónico que ocurre al perturbar un resorte de constante  $k$  y una masa  $m$  en su extremo, tiene una frecuencia natural  $\omega = \sqrt{k/m}$ . Un oscilador cuántico tiene -por definición-, sus niveles de energía cuantizadas. Esto es, la energía es un múltiplo de una unidad fija igual a  $\hbar \omega$ .  $\hbar$  es la constante de Plank y su valor es  $\hbar = 1,1 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ . Puede ganar o perder energía solamente en esta unidades ( $\hbar \omega$ ) o un número entero de estas unidades. Es más extraño aún, no puede estar en reposo, su energía mínima NO es cero sino  $\hbar \omega/2$ . Esto último está relacionado con el principio de incertidumbre: no se puede medir el momentum y la posición de un objeto con una precisión MENOR que  $\hbar$ . Como es fácil de ver, para un objeto macroscópico esta incertidumbre es la nada misma. No así para una partícula subatómica.



Cada potencial representa un átomo de la red cristalina. En cada posición existen 3 osciladores cuánticos: uno en cada dirección espacial. No interactúan entre ellos de acuerdo al modelo de Einstein.



En 1907 Einstein, sin otra base más que su espíritu aventurero e indagador, propuso un modelo para explicar la capacidad calórica de un sólido. Hasta esa fecha, el comportamiento de la capacidad calórica a baja temperatura no tenía explicación. A temperaturas más altas era  $C_V = 3Nk$  que era correspondía a lo observado en los sólidos. Einstein propuso un modelo basado en las tres siguientes suposiciones:

- Cada átomo en la red cristalina es un oscilador armónico CUÁNTICO en tres dimensiones.
- Los átomos no interactúan entre ellos. Actúan en forma independiente. Consideramos cada una de las direcciones espaciales, independientes entre ellas.
- Cada oscilador y en cada una de las tres direcciones, vibra con la misma frecuencia.

En 1912 Debye modificó este modelo, eliminando la última suposición y obteniendo un resultado que se ajusta a lo observado.

Resolveremos el problema de Einstein.

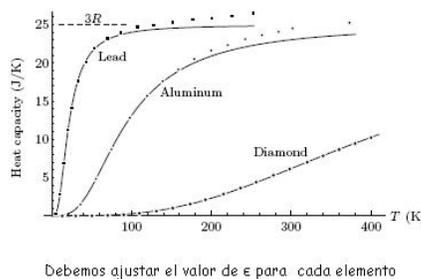
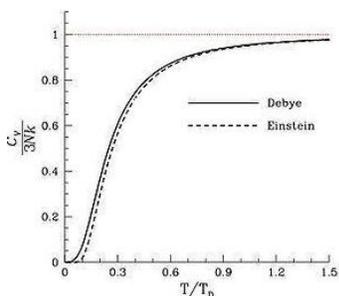
a.- Calcule la entropía del cristal en el modelo de Einstein.

En un problema anterior de esta Guía, Ud. resolvió parte de este problema. Se pedía encontrar las configuraciones posibles trataba de resolver. Con ese resultado la entropía está a la mano. (Recuerde que cada oscilador tiene una energía dada por  $E_n = \hbar \omega (n + 1/2)$ )

b.- Use la aproximación de Stirling, y encuentre la expresión para la energía interna de este sólido. Respuesta  $U = 3N \epsilon/2 + n \epsilon$ .

c.- A partir del resultado anterior, encuentre la expresión general de la capacidad calórica a volumen constante de un sólido, en función de la temperatura, el salto de energía típico de cada material  $\epsilon$  y el número total de partículas en el cristal  $N$ .

d.- Demuestre que a temperaturas mucho mayores que  $\epsilon$ , es decir  $\epsilon/(k_B T) \ll 1$ , se obtiene la expresión que aparece en el gráfico, conocida como Dulong-Petit.



e.- Encuentre la expresión para temperaturas muy bajas  $\epsilon/(k_B T) \gg 1$ .

**Problema # 66** En el problema anterior considere el caso en que  $N$  y  $n$  son números muy grandes comparados con la unidad.

a.- Muestre que el potencial químico en esta aproximación es

$$\mu = -kT \ln \left( \frac{N + n}{N} \right).$$

b.- Discuta este resultado en el límite de  $N \gg n$  y  $N \ll n$ , concentrándose en la entropía  $S$  y evaluando cuánto aumente cuando una partícula que no arrastra energía se incorpora al sistema

original. ¿Se obtiene el resultado esperado con esta fórmula?

**Problema # 67** Considere un gas monoatómico ideal que vive a una altura  $z$  sobre el nivel del mar, de modo que cada partícula tiene una energía potencial  $U = m g z$ , además de su energía cinética.

a.- Demuestre que su potencial químico es el mismo que si el gas estuviera a nivel del mar, con una energía adicional  $m g z$ :

$$\mu = -k T \ln \left[ \frac{N}{V} \left( \frac{2 \pi m k T^{3/2}}{h^2} \right) \right] + m g z.$$

(Hemos usado la expresión de Sakur-Tetrode para la entropía).

b.- Suponga que ud. tiene dos pedazos de helio, uno a nivel del mar y otro a una altura  $z$ . Ambos tienen la misma temperatura y volumen. Suponiendo que se encuentra en un equilibrio de difusión, encuentre el número de moléculas que existe en el volumen superior en función del que se ubica en el volumen inferior.

**Problema # 68** Calcule la variación de la entropía que ocurre al mezclar dos gases monoatómicos ideales **A** y **B**, cuya proporción relativa es arbitraria. la designamos por  $x$ , con  $x \leq 1/2$ . Considere que el número total de moléculas es  $N$ . Demuestre que la variación es

$$\Delta S_{\text{mezcla}} = -N k [x \ln(x) + (1 - x) \ln(1 - x)].$$

**Problema # 69** Considere un resorte que obedece la ley de Hooke:  $x \propto F$  cuando es estirado a temperatura constante. Suponemos que la constante de proporcionalidad  $k$  es una función de la temperatura  $k = k(T)$ .

Determine para este sistema la energía libre  $F$  la energía interna  $U$  y la entropía  $S$ .

la expresión de la energía es  $U(T, x) = U(T, 0) + (k - k' T) x^2$ . En cada uno de los casos hay una constante que no se determina:  $F(T, 0)$ ,  $S(T, 0)$  que se unifican en  $U(T, 0)$ . Tampoco considere aquí una expansión térmica.

**Problema # 70** Calcularemos en la forma más simple posible la entropía de un agujero negro, el resultado que hizo famoso a S. Hawking en 1974.

a.- Primero, compruebe que la entropía en su forma más elemental y rudimentaria (en el sentido que se pierde información acerca de varios resultados de interés físico) se puede escribir como  $S = N k$ . Puede apelar a que  $N$  es siempre mayor que  $\ln N$ . En palabras, la entropía en unidades es del orden del número de partículas. Puede estimar la entropía del sol usando esta expresión. Calcule sabiendo que su masa es  $2 \times 10^{30}$  kg de hidrógeno ionizado.

b.- Aprovecharemos el impulso y calcularemos la entropía de un agujero negro. Definámoslo primero: es una estrella en la cual la velocidad de escape es igual a la velocidad de la luz.

Calculemos (en orden de magnitud solamente) primero su tamaño, el radio de un agujero negro. Físicamente deben intervenir las siguientes cantidades: la masa  $M$  de la estrella que se convirtió en agujero negro, como existe atracción gravitacional, debe aparecer la constante universal de la gravitación de newton  $G$  y el parámetro que define al agujero negro: la velocidad de escape involucrada  $c$  = la velocidad de la luz.

Construya con estas constantes una cantidad que tenga dimensiones de longitud. Ése será el radio del agujero negro.

c.- La entropía de un agujero negro involucra la constante  $\hbar$ , el sello de la mecánica cuántica. Esta es una de las razones por las cuales el resultado de Hawking es tan importante: hay un esbozo de unificación entre el mundo cuántico (micromundo) y la gravitación (el macromundo). Esta es una teoría incompleta, aún hoy nadie sabe cómo armar una teoría consistente que unifique ambos fenómenos, la gravitación y el comportamiento cuántico.

El resultado de mecánica cuántica que usaremos es el siguiente: el momentum  $p$  es igual a  $p = 2\pi\hbar/\lambda$  donde  $\lambda$  es la longitud de onda asociada a cada partícula. A un momento más grande, se le asocia un longitud de onda más pequeña. También la masa de una partícula es igual a  $m = h/(\lambda c)$

Suponiendo que la longitud de onda es igual a la circunferencia del agujero negro, pruebe que bajo esta hipótesis de plausibilidad, la longitud de onda adopta el valor  $\lambda = (4\pi GM)/c^2$

d.- Calcule el número  $N$  de partículas que necesito para armar este agujero negro de masa  $M$ :  $N = (Mc^2)/\{p^2/(2m)\}$ . Esto es la energía de la estrella dividida por la energía de cada una de las partículas, da el número total de partículas.

La entropía, de acuerdo a la aproximación del punto a.- sería:  $S \approx kN$ . La temperatura  $T \approx (Mc^2)/S$ . Evalúelas. La fórmula obtenida es muy parecida a la obtenida por Hawking.

**Problema # 71** Para la ecuación de Van der Waals,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$$

Demostrar que en el punto crítico:

$$\begin{aligned} P_c &= \frac{a}{27b^2} \\ v_c &= 3b \\ T_c &= \frac{8a}{27bR} \end{aligned}$$

**Problema # 72** Si la densidad del hielo es  $917 \text{ kg/m}^3$

- Use la relación de Clausius-Clapeyron para explicar por qué la pendiente de la fase límite entre agua y hielo, es negativa
- ¿Cuanta presión se debe aplicar a un cubo de hielo para derretirlo a  $-1^\circ\text{C}$
- ¿A que profundidad (aproximadamente) se debe ubicar para que el peso del hielo de la parte superior del glaciar ejerza una presión similar a la que encontrada en la parte (b)? (Nota que la presión puede ser mayor en algunos lugares como cuando el glaciar fluye sobre una roca que sobresale)
- Haga una estimación aproximada de la presión bajo el cuchillo de un patín de hielo y calcule la temperatura a la cual el hielo comienza a derretirse bajo esa presión. Algunos autores afirman que los patinadores se deslizan con muy poca fricción debido a que el aumento de la presión en el borde del filo del patín derrite el hielo. ¿Qué opina acerca de esta explicación?

**Problema # 73** Un inventor propone hacer una máquina térmica usando agua/hielo como la sustancia que realiza trabajo, tomando ventaja del hecho que el agua se expande cuando se congela. Un peso que será levantado se coloca en la parte superior de un pistón sobre un cilindro de agua a  $1^\circ\text{C}$ . Luego el sistema se pone en contacto térmico con un depósito a una temperatura de  $-1^\circ\text{C}$  hasta que el agua se convierte en hielo levantando el peso. Luego el peso es sacado y el hielo es derretido al colocarlo en contacto con un depósito de alta temperatura a  $1^\circ\text{C}$ . El inventor está conforme con el desempeño de este aparato que puede, aparentemente, realizar una cantidad ilimitada de trabajo al absorber una cantidad finita de calor.

Explique la falla del razonamiento del inventor y use la relación de Clausius-Clapeyron para probar que la eficiencia máxima de esta máquina sigue siendo equivalente a la eficiencia de una máquina de Carnot,  $1 - T_{\text{frío}}/T_{\text{caliente}}$

**Problema # 74** La relación de Clausius-Clapeyron es una ecuación diferencial que, en principio, puede ser resuelta para encontrar la forma de la curva de los cambios de fase. Sin embargo, para resolverla se debe conocer como  $L$  y  $\Delta V$  dependen de la temperatura y la presión. A menudo, sobre una sección razonablemente pequeña de la curva, se puede tomar  $L$  constante. Más aún, si una de

las fases es un gas, uno usualmente puede despreciar el volumen de la fase de condensación y tomar sólo  $\Delta V$  como el volumen del gas, expresado en términos de la temperatura y la presión usando la ley de gases ideales. Haciendo todas estas hipótesis, resuelva la ecuación diferencial obteniendo explícitamente la siguiente fórmula para la curva de fase límite:

$$P = (\text{constante}) \times e^{-L/RT}$$

Este resultado se llama **ecuación de presión de vapor**. Tenga cuidado al usar esta fórmula ya que sólo es válida cuando se cumplen todas las hipótesis antes mencionadas.

**Problema # 75** Suponga que tiene un líquido (por ejemplo, agua) en equilibrio con su fase gaseosa, dentro de un contenedor cerrado. Luego se bombea al interior del contenedor un gas inerte (por ejemplo, aire) lo que genera un aumento en la presión ejercida sobre el líquido ¿Qué sucede?

- (a) Para el líquido que permanece en un equilibrio difuso con la fase gaseosa, el potencial químico de cada uno debe cambiar en la misma cantidad al desplazarse a lo largo de la fase:

$$d\mu_l = d\mu_g$$

Use este hecho y la relación:

$$\mu(T, P) = \mu^o(T, P_0) + kT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

Donde  $P_0$  es la presión de referencia. Para encontrar la ecuación diferencial para la presión de vapor en equilibrio,  $P_v$ , como una función de la presión total  $P$ . (Trate el gas como un gas ideal y asuma que el gas inerte no se disuelve en el líquido)

- (b) Resuelva la ecuación diferencial para obtener

$$P_v(P) - P_v(P_v) = e^{(P-P_v)V/NKT}$$

Donde la razón  $V/N$  en el exponente corresponde al *líquido* (el término  $P_v(P_v)$  es la presión de vapor en la ausencia del gas inerte). Así la presencia de gas inerte ocasiona un ligero aumento en la presión de vapor: Esto causa que la mayor parte del líquido se evapore.

- (c) Calcule el porcentaje de aumento en presión de vapor cuando aire a presión atmosférica se añade al sistema de agua y vapor de agua en equilibrio a 25°C. Argumente más generalmente que el incremento en presión de vapor debido a la presencia de gas inerte puede ser despreciada excepto bajo condiciones extremas.

**Problema # 76** *Página 92 Libro An Introduction to Atmospheric Thermodynamics*

Calcule el trabajo realizado, la cantidad de calor absorbido y el cambio en la energía interna:

- (a) Cuando 1 [gr] de hielo se derrite obteniendo agua a 0°C y bajo una presión constante de 1 [atm]
- (b) Cuando 1 [gr] de agua se evapora obteniendo vapor de agua a 100°C y bajo una presión constante de 1 [atm]

**Problema # 77** Considere una muestra de 2 moles de agua super-fria (es decir, agua líquida existiendo a temperaturas ambientales menores a 0°C). Asuma que la temperatura de los alrededores es de -10°C y que el agua super-fria se congela. En este proceso el calor latente de fusión (congelamiento) se pierde en el ambiente y finalmente el hielo y lo que lo rodea vuelven a la temperatura original. Calcule  $\Delta U, \Delta H$  y  $\Delta S$  tanto para el agua superfria y lo que lo rodea.

**Problema # 78** *Callen*

Una barra metálica liviana rígida de sección transversal rectangular yace sobre un bloque de hielo extendiéndose de punta a punta. El ancho de la barra es de 2 [mm] y el largo en contacto con el hielo es de 25 [cm]. 2 masas iguales, cada una de masa  $M$ , están colgadas en cada extremo de la barra. Todo el sistema está a presión atmosférica y se mantiene a una temperatura de  $T = 2^\circ\text{C}$ . ¿Cuál es el valor mínimo de  $M$  para el cual la barra pasa a través del bloque por

recongelación (ie, que se derrite por efecto de la presión y se congela inmediatamente al disminuir la presión)?. Los datos conocidos son que el calor latente de fusión del agua es  $80 \text{ [cal/gr]}$ , que la densidad del agua líquida es  $1 \text{ [gr/cm}^3\text{]}$  y que el cubo de hielo flota con  $\approx 4/5$  de su volumen sumergido

**Problema # 79** *Página 134 Libro de termodinámica*

La presión de vapor en unidades de mm de Hg (milímetros de mercurio) de amoníaco sólido está dado por la relación:

$$\ln p = 23,03 - \frac{3754}{T}$$

Donde  $T$  = temperatura absoluta.

La presión de vapor en mm de Hg de amoníaco líquido está dado por la relación:

$$\ln p = 19,49 - \frac{3063}{T}$$

- ¿Cuál es la temperatura en el punto triple?
- Calcule el calor latente de vaporización (cuando hierve) en el punto triple, exprese el resultado en cal/mol (puede aproximar el comportamiento del vapor tratándolo como un gas ideal y puede usar el hecho que la densidad del vapor es despreciable en comparación a la densidad del líquido)
- El calor latente de sublimación en el punto triple es  $7508 \text{ [cal/mol]}$ . ¿Cuál es el calor latente de derretimiento en el punto triple?

**Problema # 80** En este problema podrás encontrar formulas aproximadas para obtener los siguientes gráficos de cambios de fase:

Esto es asumiendo que ambas fases se comportan como mezclas ideales. Por definición supongamos que las fases son líquido y gas.

- Muestre que en una mezcla ideal de A y B, el potencial químico de la especie A puede ser escrito como:

$$\mu_A = \mu_A^0 + kT \ln(1 - x)$$

Donde  $\mu_A^0$  es el potencial químico puro de A (a la misma temperatura y presión) y  $x = N_B/(N_A + N_B)$ . Encuentre una formula similar para el potencial químico para B. Note que ambas formulas pueden ser escritas tanto para la fase líquida como la fase gaseosa.

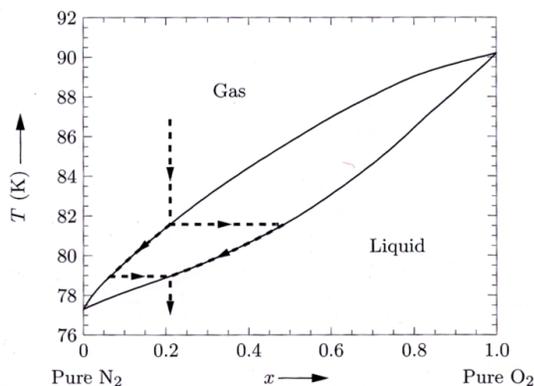
- Para cualquier temperatura dada  $T$  sea  $x_l$  y  $x_g$  las composiciones de las fases gaseosa y líquida que están en equilibrio la una con la otra. Colocando potenciales químicos apropiados iguales entre si, muestre que:

$$\frac{1 - x_l}{1 - x_g} = e^{\frac{\Delta G_A^0}{RT}}$$

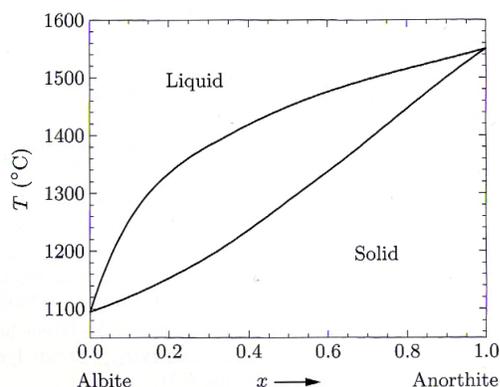
$$\frac{x_l}{x_g} = e^{\frac{\Delta G_B^0}{RT}}$$

Donde  $\Delta G^0$  representa el cambio en  $G$  para la sustancia pura bajo un cambio de fase a temperatura  $T$ .

- Bajo un rango limitado de temperaturas uno, amenudo, puede asumir que la dependencia principal de la temperatura de  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  viene explícitamente de  $T$ , ambos  $\Delta H^0$  y  $\Delta S^0$  son aproximadamente constantes. Con esta simplificación reescriba los resultados de (b) en términos de  $\Delta H_A^0, \Delta H_B^0, T_A, T_B$  (eliminando  $\Delta G$  y  $\Delta S$ ). Resuelva  $x_l$  y  $x_g$  como funciones de  $T$
- Gráfica los resultados para el sistema nitrógeno-oxígeno. Los calores latente de las sustancias puras son  $\Delta H_{N_2}^0 = 5570 \text{ [J/mol]}$  y  $\Delta H_{O_2}^0 = 6820 \text{ [J/mol]}$ . Compare con el diagrama experimental de la figura 1.



**Figure 5.31.** Experimental phase diagram for nitrogen and oxygen at atmospheric pressure. Data from *International Critical Tables* (volume 3), with endpoints adjusted to values in Lide (1994).



**Figure 5.32.** The phase diagram of plagioclase feldspar (at atmospheric pressure). From N. L. Bowen, "The Melting Phenomena of the Plagioclase Feldspars," *American Journal of Science* **35**, 577-599 (1913).

(e) Muestre que puede obtener la forma del gráfico de la figura 2 con valores de  $\Delta H^0$  elegidos adecuadamente. Indique cuales son estos valores.

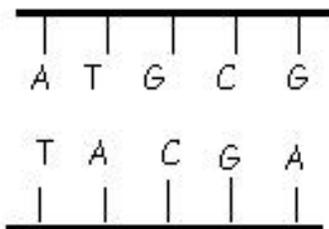
**Problema # 81** Estudiar las secciones 2.2 a 2.10 de los apuntes del prof. Patricio Martens. Allí aparece una forma alternativa a la vista en clases, de obtener el formalismo canónico de mecánica estadística.

**Problema # 82** La molécula de **DNA** consiste de dos monómeros entrelazados. Sobresaliendo de cada uno de los monómeros se ubica una de las cuatro bases: **(A)** Adenina, **(G)** Guanina, **(T)** Timina y **(C)** Citosina. En la hélice doble, cada base de una de las tiras se liga a una base de la otra liga opuesta. Los pareos correctos **(A - T)** y **(G - C)**, son más fuertes que los impropios (el pozo de potencial es más profundo o la energía de ligazón es mayor, en los correctos). Esta cadena se puede visualizar como aparece en la Figura, donde el último par es corrupto, es un error.

La probabilidad de un error a 300° K es de alrededor de  $10^{-9}$  por par de bases. Suponga que la probabilidad está determinada por el factor de Boltzmann  $e^{-U/kT}$ , donde **U** es la energía adicional requerida para formar un enlace corrupto.

- (a) Estime este exceso de energía.
- (b) Si estos errores son sólo resultado de mutaciones en un organismo, ¿Cuál sería la razón de mutaciones si la temperatura se elevara en 20°C?

**Problema # 83** Callen



Imagine una partícula que puede estar en sólo tres estados, con energías  $-0,05$  ,  $0$  y  $0,05$  eV. Esta partícula está en equilibrio con un medio a temperatura ambiente.

- a.- Calcule la función partición para esta partícula.
- b.- Calcule la probabilidad para que esta partícula se ubique en cada uno de los tres estados señalados.
- c.- Como el punto de referencia escogido para el cero de energía es arbitrario, podemos también decir que las energías de los tres estados son  $0$  ,  $0,05$  y  $0,10$  eV, respectivamente. Repita las partes a.- y b.- usando estos números. Explique los cambios observados.

**Problema # 84** Estime la probabilidad que un átomo de hidrógeno a temperatura ambiente, permanezca en uno de sus primeros estados excitados (refiera estas probabilidades al estado fundamental). No olvidar tomar en cuenta la degeneración. Luego repetir el calculo para un átomo de hidrógeno en la atmósfera de una estrella llamada  $\gamma$  UMa, cuya temperatura en la superficie es aproximadamente de  $9500$  °K.

**Problema # 85** Una nube molecular interestelar fría contiene la molécula cianígeno (cyanogen: CN), cuyo primer estado rotacional excitado tiene una energía de  $4,7 \times 10^{-4}$  eV (sobre el estado fundamental). Existen en realidad tres de tales estados excitados, todos con la misma energía. En 1941, estudios del espectro de absorción de la luz de las estrellas que pasan a través de estas nubes moleculares que muestran que cada diez moléculas de CN que están en el estado fundamental, aproximadamente otras tres están en los primeros tres estados excitados (eso es, un promedio de uno para cada uno de estos estados). Para explicar estos datos, astrónomos sugieren que las moléculas pueden estar en equilibrio térmico con algún medio temperado a una temperatura bien definida. Puede encontrar a qué temperatura está?

**Problema # 86** *Callen*

A una temperatura muy alta (como en el universo muy temprano), los protones y neutrones pueden ser modelados como dos estados diferentes asociados a la misma partícula, que denominamos "nucleón." (Las reacciones que convierten un protón a neutrón o vice versa requieren de la absorción de un electrón o positrón y un neutrino, pero todas estas partículas son muy abundantes a temperaturas suficientemente altas.) Como la masa de los neutrones es más grande que la de los protones por una cantidad de  $2,3 \times 10^{-30}$  kg, su energía es más alta por una cantidad equivalente multiplicada por  $c^2$ . Suponga, luego, que en algún instante muy en los comienzos del tiempo, los nucleones estuvieron en equilibrio térmico con el resto del universo a  $10^{11}$  °K. ¿Qué fracción de estos nucleones se transformaron en protones, y qué fracción eran neutrones?

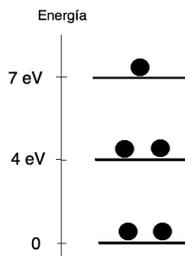
**Problema # 87** Pruebe que, para cualquier sistema en equilibrio con un contenedor a temperatura T, el valor promedio de la energía es

$$\bar{E} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z$$

donde  $\beta = 1/KT$ . Estas fórmulas pueden ser extremadamente útiles cuando tienes una fórmula explícita para la función partición  $Z$ .

**Problema # 88** Las mediciones más comunes de la fluctuación de un set de números lejos del valor promedio es la desviación estándar, definida a continuación.

a.- Para cada átomo en un modelo de juguete de 5 átomos de la siguiente figura,



Calcule la desviación de las energías a partir de la energía promedio, esto es,  $E_i - \bar{E}$ , para  $i = 1$  a 5. Llama a estos desviaciones  $\Delta E_i$ .

b.- Calcule el promedio de los cuadrados de las cinco desviaciones, eso es,  $\overline{(\Delta E_i)^2}$ . Luego calcula la raíz cuadrada de esta cantidad, que es conocida como la desviación estándar o root-mean-square (rms)". Identifica a este número como  $\sigma_E$ .

$\sigma_E$  constituye una medida de la amplitud con la cual tienden a ubicarse los valores individuales con respecto al promedio de la muestra.

c.- Pruebe en general que

$$\sigma_E^2 = \overline{E^2} - (\bar{E})^2,$$

la desviación estándar al cuadrado, es el promedio del cuadrado menos el cuadrado del promedio. Esta fórmula es la forma más simple de calcular una desviación estándar.

d.- Comprueba la fórmula para el modelo de juguete de cinco átomos.

**Problema # 89** Probar que, para cualquier sistema en equilibrio con un contenedor a temperatura  $T$ , el valor promedio de  $E^2$  es

$$\overline{E^2} = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \beta^2}.$$

Luego use este resultado y el resultado de los dos problemas anteriores para derivar una fórmula para  $\sigma_E$  en términos de la capacidad calórica,  $C = \partial \bar{E} / \partial T$ . Se debe encontrar que

$$\sigma_E = kT \sqrt{C/k}.$$

**Problema # 90** En este problema calcularemos las propiedades de un gas clásico no-ideal. Se trata de un gas de  $N$  partículas de masa  $m$  y un contenedor de volumen  $V$  y temperatura  $T$ . La energía de este sistema es

$$E = \sum_{j=1}^N \frac{p_j^2}{2m} + U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N).$$

El potencial  $U(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)$  refleja las interacciones de las partículas que NO son consideradas en el caso de un gas ideal. En la Figura establecemos dos tipos de interacciones una real, el potencial de Lennard-Jones y un modelo analítico de dicho potencial. El potencial de Lennard-Jones es

$$U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = u_{1-2} + u_{1-3} + \dots + u_{1-N} + u_{2-3} + \dots + u_{2-N} + \dots + u_{3-4} + \dots + u_{N-1-N}.$$

Donde  $u_{2-5}$  es la interacción entre la partícula 2 y la 5. En el potencial de Lennard-Jones todos estos potenciales de interacción a pares son iguales y toman la forma siguiente

$$U(r) = u_0 \left[ \left( \frac{R_0}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_0}{r} \right)^6 \right], \text{ con } U_0 \text{ y } R_0 \text{ constantes.}$$

La aproximación que usaremos acá es

$$u(r) = \infty, \text{ para } r < r_0 \text{ y } u(r) = -u_0 \left( \frac{R_0}{r} \right)^s \text{ con } s = 6.$$

a.- En el contexto de un ensemble canónico, lo primero que debe calcularse es la función de partición

$$Z = \frac{1}{N!} \int \dots \int e^{-\beta (K + U)} \frac{d^3 \vec{p}_1 d^3 \vec{p}_2 \dots d^3 \vec{p}_N d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \dots d^3 \vec{r}_N}{h^{3N}},$$

como K es la suma de las energías cinética de cada partícula, sólo depende del momentum  $\vec{p}_i^2 / (2m)$  para la partícula i y así para cada una de ellas. El potencial U depende de la posición relativa de cada partícula y es difícil de calcular. Esto es lo que sucede con los gases no-ideales. En el siguiente punto veremos como desenredar este potencial imponiendo una aproximación.

Demuestre que puede reducir esta integral a la siguiente:

$$Z = \frac{1}{N!} \left( \frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3N/2} Z_U,$$

donde

$$Z_U \equiv \int \dots \int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \dots d^3 \vec{r}_N.$$

b.- Para evaluar *aproximadamente* la integral  $Z_U$  lo haremos como una serie de Taylor en torno a  $\beta$ . Obviamente, por razones de espacio y porque es suficiente para ilustrar el método no iremos más allá del segundo orden en  $\beta$ .

i.- Calcule  $Z_U$  para el caso en que  $\beta = 0$ . (Respta.  $Z_U|_{\beta=0} = V^N$ ).

ii.- A partir de la expresión para la energía media del potencial en función de la derivada de la función partición:

$$\bar{U} = \frac{\int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \dots d^3 \vec{r}_N}{\int e^{-\beta U(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)} d^3 \vec{r}_1 d^3 \vec{r}_2 \dots d^3 \vec{r}_N} = - \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_U.$$

demuestre que

$$\ln Z_U(\beta) = N \ln V - \int_0^\beta \bar{U}(\beta') d\beta'.$$

Compruebe que para  $\beta = 0$  se obtiene el valor en i.-

c.- El significado físico de  $\bar{U}$  es precisamente el valor medio del potencial de interacción entre dos partículas. Podemos entonces pensar que *el valor medio de cada par de interacciones entre las partículas, por ejemplo  $\bar{u}_{1-2}$  es el mismo para todos los pares y lo denominamos  $\bar{u}$* . Esto último porque no hay, estadísticamente hablando, una diferencia entre un par de partículas  $i - j$  y cualquier otro como  $(i + 1) - (j - 2)$ .

Demuestre entonces que de acuerdo a este argumento tenemos que:

$$\bar{U} = \frac{1}{2} N(N - 1) \bar{u} \approx \frac{1}{2} N^2 \bar{u}$$

d.- Si tomamos un par de partículas cualquiera, podemos calcular (o mejor expresar!) la energía media  $\bar{u}$  de la siguiente forma

$$\bar{u} = \frac{\int e^{-\beta u(\vec{R})} u(\vec{R}) d^3\vec{R}}{\int e^{-\beta u(\vec{R})} d^3\vec{R}} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left( \int e^{-\beta u} d^3\vec{R} \right).$$

donde  $\vec{R} = \vec{r}_i - \vec{r}_j$ , y la integral se extiende a todo el volumen  $V$  alcanzable por las partículas.

Verifique la expresión anterior.

e.- El nudo del cálculo se ha reducido a la integral  $\int e^{-\beta u} d^3\vec{R}$ . Si escribimos esta integral de la siguiente forma para dejar explícita la aproximación en serie de potencias de  $\beta$

$$\int e^{-\beta u} d^3\vec{R} = V + I(\beta) = V(1 + I(\beta)/V), \text{ donde } I(\beta) = \int [e^{-\beta u} - 1] d^3\vec{R} = \int [e^{-\beta u} - 1] 4\pi R^2 dR.$$

esta expresión demuestre que

$$\bar{u} = -\frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial \beta} I(\beta),$$

esto se obtiene haciendo la aproximación  $\ln(1 + I(\beta)/V) \approx I(\beta)/V$ .

f.- Juntando este último resultado y algunos anteriores muestre que

$$\ln Z_U(\beta) = N \ln V + \frac{N^2}{2V} I(\beta)$$

g.- De acuerdo al formalismo canónico,

$$\bar{p} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z)}{\partial V} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln(Z_U)}{\partial V}$$

Demuestre que la ecuación de estado que le corresponde es

$$\frac{\bar{p}}{kT} = n - \frac{1}{2} n^2 I(\beta)$$

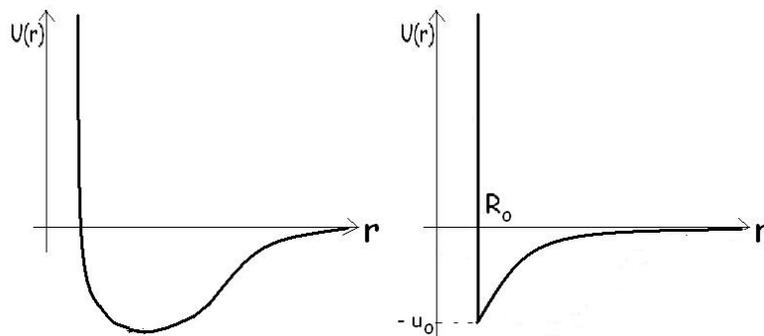


Figura 1: La Figura de la izquierda es una representación semi-empírica de un potencial entre dos moléculas. Es repulsivo para distancias cortas y decae rápidamente para distancias grandes.  $|\vec{r}|$  representa la separación entre las dos moléculas. La Figura de la derecha es un potencial aproximado del anterior que puede ser resuelto en serie de potencias de  $n = N/V$  como se demuestra en este ejemplo.

**Problema # 91** Sea  $P_s$  la probabilidad que un sistema se ubique en el estado  $s$  con energía  $E_s$ . Muestre que si la entropía se define como

$$S = -k \sum_s P_s \ln(P_s)$$

, entonces los valores de la probabilidad  $P_s$  que hacen que la entropía alcance su máximo valor sujeto a la condición que la energía media del sistema sea  $E$ , es precisamente la distribución canónica.

Las condiciones a las que se debe recurrir son:  $\sum_s P_s = 1$ ,  $\sum_s P_s E_s = E = \text{constante}$ .

La respuesta es

$$P_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z(\beta)}$$

Vea los apuntes de Martens, donde usa multiplicadores de lagrange para obtener la distribución canónica, Aquí debe usar el mismo método.

**Problema # 92** Vean los problemas que aparecen en las Guías del MIT Problem set # 10, problema #2. Este problema es equivalente al de un oscilador armónico, el que cayó en el control 2 nuestro. La solución está en el mismo sitio. Otro problema ilustrativo es el # 1 y # 2 de la Guía 8 del MIT, el péndulo de torsión y un átomo en un potencial. También está resuelto en el mismo sitio.

Cuando hablan de hamiltoniano es lo que nosotros denominamos energía total (cinética mas potencial).

**Problema # 93**

## TERMODINÁMICA 2009 Pauta Control # 1 Problema # 1

- Un cierto sistema evoluciona a través de un proceso cíclico. Determine cuál o cuáles de las siguientes igualdades son correctas. Explique brevemente por qué son correctas o incorrectas.
  - $Q_{\text{ciclo}} = 0$
  - $\Delta E_{\text{ciclo}} = 0$
  - $\Delta S_{\text{ciclo}} = 0$
  - $W_{\text{ciclo}} = 0$
- Un motor diesel quema su combustible a una temperatura mayor que la de un motor a gasolina. Explique por qué esta diferencia le permite al motor diesel ser más eficiente al convertir la energía del combustible en trabajo.
- Considere una sala totalmente aislada del exterior. En el interior se encuentra un calefactor eléctrico y una batería. En cierto instante se conecta la batería a la estufa y se deja conectada hasta que se agota. Sin duda en el interior el aire está más caliente al final del proceso. ¿Aumentó la energía total al interior de la sala?.

**Respuesta:**

a)

- Incorrecto: Pues el calor no es una variable de estado y por lo tanto depende cómo se procede: al ir de un estado a otro por diferentes caminos, el calor que se intercambia será diferente.
- Correcto: La entropía es una variable de estado por tanto sólo depende del estado inicial y final.
- Correcto: La energía también es una variable de estado.
- Incorrecto: El trabajo al igual de el calor, no es una variable de estado por lo que su valor depende del procedimiento seguido.

b)

Sabemos que a mayor diferencia de temperatura entre la fuente caliente y el sumidero frío, corresponde mayor eficiencia del ciclo, para el caso entre estos dos tipos de motores la diferencia de temperatura entre aquella que se quema el combustible y el ambiente es mayor en el motor diesel que en el de gasolina. Esto hace que la eficiencia sea mayor en el diesel. También lo podemos pensar como si ambos funcionaran como un ciclo de Carnot, es decir cuya eficiencia está dada por:

$$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

Ambos tienen la misma temperatura para la fuente fría ( $T_C$ ) pero claramente la fuente caliente es mucho mayor, como lo indica el enunciado. En el caso del diesel  $T_H$  es mayor que el motor a gasolina, luego el cociente  $T_C/T_H$  es menor en el diesel que el de gasolina.

c)

La situación descrita solo intenta confundir. La energía siempre se conserva. No desaparece, se transforma y en esa transformación, si no es un proceso reversible, se degrada. Eso es lo que sucede en este caso. La energía inicial de la batería se transformó en energía cinética de las moléculas de aire. Lo que cambió es la entropía, que aumentó. La energía total se mantiene igual, pero se degradó.

## Problema # 2

Considere la siguiente expresión para la energía libre de Gibbs:

$$G = -kTN \ln \left[ \frac{aT^{5/2}}{P} \right]$$

Donde  $a$  es una constante cuyas dimensiones son tales que el argumento del logaritmo no tiene dimensiones como debe ser.

A partir de esta expresión, calcule:

1. La entropía
2. La capacidad calórica a presión constante  $C_p$
3. La conexión entre  $V, P, N$  y  $T$ , que es lo que se denomina *ecuación de estado*.

**Respuesta:**

Para comenzar los cálculos, primero busco la ecuación diferencial para  $G$ :

$$dG = -SdT + Vdp$$

Viendo los diferenciales, puedo escribirlo en términos de las derivadas:

$$dG = \frac{dG}{dT}dT + \frac{dG}{dp}dp$$

Mirando ambas expresiones se obtiene:

$$-S = \frac{dG}{dT} \quad (5)$$

$$V = \frac{dG}{dp} \quad (6)$$

Entonces:

- La entropía se encuentra usando (5), así:

$$-S = \frac{d}{dT} \left( -NKT \ln \left( \frac{aT^{5/2}}{p} \right) \right)$$

$$S = NK \left[ \frac{5}{2} + \ln \left( \frac{aT^{5/2}}{p} \right) \right]$$

- La capacidad calórica a presión constante usamos la expresión:

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$$

Además podemos relacionarlo con la entropía ya que:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

Entonces:

$$C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_p$$

$$= T \left( \frac{dS}{dT} \right)_p$$

$$= \frac{5}{2} NK$$

- Por último podemos imaginar que estamos usando un gas ideal, pero eso sólo se asegura obteniendo la ecuación de estado, para esto se usa la ecuación (6):

$$V = \frac{dG}{dp}$$

$$= \frac{d}{dp} \left( -NKT \ln \left( \frac{aT^{5/2}}{p} \right) \right)$$

$$pV = NKT$$

La ecuación de estado del gas ideal.

### Problema # 3

El funcionamiento de una turbina se puede emular aproximadamente por el ciclo denominado Joule-Brayton, que se considera un gas ideal y que los procesos son cuasi-estáticos. El ciclo se describe a continuación:

- Una masa de gas inicialmente a presión  $P_1$  y volumen  $V_1$ , experimenta una compresión adiabática hasta alcanzar una presión  $P_2$  y un volumen  $V_2$
- Luego, el gas se dilata -isobáricamente- hasta un volumen  $V_3$
- En seguida el gas experimenta una expansión adiabática hasta alcanzar la presión inicial
- En la última etapa el gas se somete a una compresión isobárica hasta volver al estado inicial.

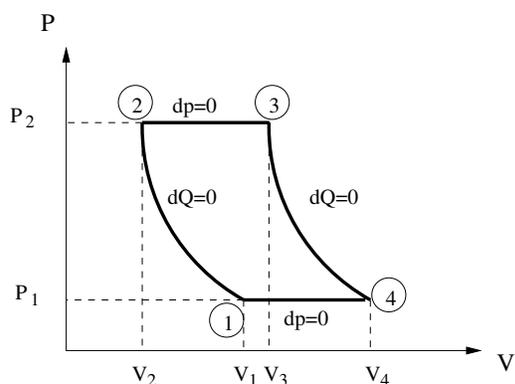
Suponga que se opera con un mol de gas ideal, inicialmente a presión y temperatura ambiente ( $300^\circ\text{K}$ ). La presión  $P_2$  es cinco veces la presión atmosférica y el volumen  $V_3$  es igual al inicial.

- Bosqueje el proceso descrito en el plano P-V

2. Determine la presión, el volumen y la temperatura, en cada uno de los vértices del ciclo.
3. Determine la energía transferida térmicamente (calor) por el medio al sistema en cada rama y en el ciclo completo
4. Determine la energía transferida mecánicamente (trabajo) por el medio al sistema en cada rama y en el ciclo completo
5. Determine la entropía transferida por el medio al sistema en cada rama y en el ciclo completo
6. *Bosqueje* este proceso en el plano T-S

**Respuesta:**

1. El bosquejo del proceso en el plano P-V, es:



2. Vamos a ver los valores de presión y volumen en cada punto. Para facilitar las cosas los puntos 1,2,3,4 tienen presión y volumen  $(P_1, V_1), (P_2, V_2), (P_3, V_3), (P_4, V_4)$

Primero, tenemos como dato los valores:

$$T_1 = 300^\circ\text{K}$$

$$P_1 = 101325 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$$

Como nos dicen que es un mol de gas, tenemos que usar la ecuación de estado:

$$P V = \nu R T$$

Con esto con los datos del punto 1, podemos obtener el  $V_1$ :

$$V_1 = \frac{\nu R T_1}{P_1}$$

$$= 0,024 \text{ [m}^3\text{]}$$

$$= V_3$$

Luego

$$P_2 = 2 \cdot P_1$$

$$= 506625 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$$

Ahora usamos las ecuaciones de las adiabatas, estas son:

$$\begin{aligned} P_1 V_1^\gamma &= P_2 V_2^\gamma \\ P_3 V_3^\gamma &= P_4 V_4^\gamma \end{aligned} \quad (7)$$

Usando (8) obtenemos:

$$\begin{aligned} P_1 V_1^\gamma &= P_2 V_2^\gamma \\ V_2 &= \left( \frac{P_1 V_1^\gamma}{P_2} \right)^{\gamma^{-1}} \\ &= 0,007 \text{ [m}^3\text{]} \end{aligned} \quad (8)$$

Usamos la ecuación de estado para el punto 2 y obtenemos la temperatura:

$$\begin{aligned} P_2 V_2 &= \nu R T_2 \\ T_2 &= \frac{P_2 V_2}{\nu R} \\ &= 426,8^\circ \text{K} \end{aligned} \quad (9)$$

Ahora podemos encontrar una relación usando (9) y la ecuación de estado para el punto 3 y queda:

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{T_2}{T_3} \quad (10)$$

Entonces con los datos que ya conocemos obtenemos:

$$T_3 = 1463,3^\circ \text{K}$$

Y con la ecuación de estado para el punto 3, se tiene:

$$P_3 = 506667,6 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$$

Cono estamos tomando valores numericos, este es ligeramente distinto al esperado, ya que  $P_2 = P_3$ , pero es coherente. Luego, al usar las ecuaciones de estado y las ecuaciones de las adiabatas, se obtiene una relación para las temperaturas, esto es válido para el ciclo de Brayton:

$$\frac{T_2}{T_3} = \frac{T_1}{T_4}$$

Además de la misma forma que encontramos (10), podemos encontrar:

$$\frac{V_1}{V_4} = \frac{T_2}{T_3}$$

Entonces usando ambas ecuaciones se obtiene:

$$\begin{aligned} T_4 &= 1028,6^\circ \text{K} \\ V_4 &= 0,008 \text{ [m}^3\text{]} \end{aligned}$$

Y usando la ecuación de estado para el punto 4 se obtiene:

$$P_4 = 106845,8 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right]$$

De esta forma, se obtiene:

$$\begin{aligned} (P_1, V_1) &= \left( 101325 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right], 0,024 \text{ [m}^3\text{]} \right) \\ (P_2, V_2) &= \left( 506625 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right], 0,007 \text{ [m}^3\text{]} \right) \\ (P_3, V_3) &= \left( 506667,6 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right], 0,024 \text{ [m}^3\text{]} \right) \\ (P_4, V_4) &= \left( 106845,8 \left[ \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \right], 0,008 \text{ [m}^3\text{]} \right) \end{aligned}$$

3. Veamos cual es el calor en cada parte:

De ①  $\rightarrow$  ②, se tiene una curva adiabática por lo tanto  $dQ = 0$  al igual que en ③  $\rightarrow$  ④, donde tambien se tiene una curva adiabática así  $dQ = 0$ .

Para los otros casos se toma la ecuación de Sackur-Tetrode para la entropía:

$$S = S_0 + R \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right)$$

Nuevamente usamos la ecuación

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$$

Ya que

$$\Delta S = R \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right)$$

Así:

$$\Delta Q = RT \ln \left( \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \right) \quad (11)$$

Entonces de ②  $\rightarrow$  ③:

$$\Delta Q = RT_3 \ln \left( \left( \frac{T_3}{T_2} \right)^{3/2} \left( \frac{V_3}{V_2} \right) \right)$$

Además sabíamos que:

$$\frac{V_2}{V_3} = \frac{T_2}{T_3}$$

Entonces:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= T_3 R \ln \left( \left( \frac{T_3}{T_2} \right)^{3/2} \left( \frac{T_3}{T_2} \right) \right) \\ &= T_3 R \ln \left( \frac{T_3}{T_2} \right)^{5/2} \\ \Delta Q &= \frac{5}{2} T_3 R \ln \left( \frac{T_3}{T_2} \right) \\ \Delta Q &= 37456,9 \text{ [J]} \end{aligned}$$

Nuevamente tomando (11) vemos que pasa de ④  $\rightarrow$  ①, usamos

$$\frac{V_1}{V_4} = \frac{T_1}{T_4}$$

Queda:

$$\begin{aligned} \Delta Q &= \frac{5}{2} T_1 R \ln \left( \frac{T_1}{T_4} \right) \\ \Delta Q &= -7679,5 \text{ [J]} \end{aligned}$$

4. Ahora veamos el trabajo en cada parte del ciclo, de ①  $\rightarrow$  ② y de ③  $\rightarrow$  ④ se tiene una curva adiabática, por lo tanto:

$$\begin{aligned} P_0 V_0^\gamma &= P V^\gamma \\ P &= \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} \end{aligned}$$

Luego, el trabajo es:

$$\begin{aligned} W &= - \int p dV \\ &= - \int_{V_0}^V \frac{P_0 V_0^\gamma}{V^\gamma} dV \\ W &= \frac{P_0 V_0^\gamma}{(\gamma - 1)} (V^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}) \end{aligned}$$

Entonces de ①  $\rightarrow$  ② se tiene:

$$\begin{aligned} W &= \frac{P_0 V_0^\gamma}{(\gamma - 1)} (V^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}) \\ &= \frac{P_1 V_1^\gamma}{(\gamma - 1)} (V_2^{1-\gamma} - V_1^{1-\gamma}) \\ &= 3872,5 \text{ [J]} \end{aligned}$$

Luego de ③  $\rightarrow$  ④ se tiene:

$$\begin{aligned} W &= \frac{P_0 V_0^\gamma}{(\gamma - 1)} (V^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}) \\ &= \frac{P_3 V_3^\gamma}{(\gamma - 1)} (V_4^{1-\gamma} - V_3^{1-\gamma}) \\ &= -11618,9 \text{ [J]} \end{aligned}$$

En ②  $\rightarrow$  ③ y ④  $\rightarrow$  ① la presión es constante, así en este caso usamos la ecuación de estado del gas ideal para obtener el valor de la presión:

$$PV = \nu RT$$

Entonces en este caso el trabajo es:

$$\begin{aligned} W &= - \int p dV \\ &= - \int_{V_0}^V \frac{RT}{V} dV \\ W &= -RT \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned}$$

Así para ②  $\rightarrow$  ③ el trabajo es:

$$\begin{aligned} W &= -RT \ln \frac{V}{V_0} \\ &= -RT \ln \frac{V_3}{V_2} \\ &= -10612,8 \text{ [J]} \end{aligned}$$

Y para ④  $\rightarrow$  ① el trabajo es:

$$\begin{aligned} W &= -RT \ln \frac{V}{V_0} \\ &= -RT \ln \frac{V_1}{V_4} \\ &= -7289,6 \text{ [J]} \end{aligned}$$

5. Por último veamos la entropía en cada parte del ciclo, como de ①  $\rightarrow$  ② y de ③  $\rightarrow$  ④  $\Delta Q = 0$ , la entropía es  $\Delta S = 0$  ya que:

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

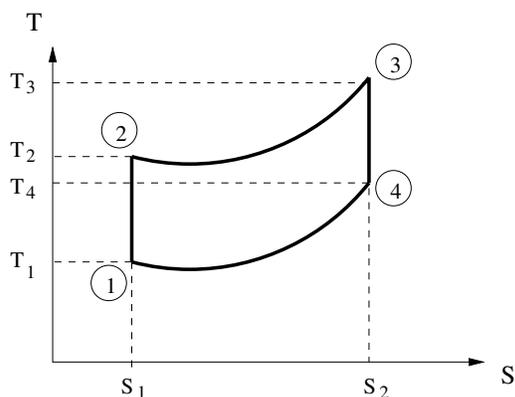
Luego para ② → ③ la entropía es  $\Delta S \neq 0$ , así que:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta Q}{\Delta T} \\ &= \frac{5}{2\Delta T} T_3 R \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right) \\ &= \frac{5}{2(T_3 - T_2)} T_3 R \ln\left(\frac{T_3}{T_2}\right) \\ &= 36,1 \text{ [J/K]} \end{aligned}$$

Y para ④ → ① la entropía es  $\Delta S \neq 0$ , así que:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{\Delta Q}{\Delta T} \\ &= \frac{5}{2\Delta T} T_1 R \ln\left(\frac{T_1}{T_4}\right) \\ &= \frac{5}{2(T_4 - T_1)} T_1 R \ln\left(\frac{T_1}{T_4}\right) \\ &= -10,5 \text{ [J/K]} \end{aligned}$$

6. Finalmente, el bosquejo del ciclo en el gráfico T-S es:



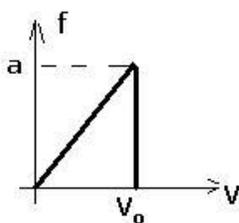
## TERMODINÁMICA 2010 Control # 1

### Problema # 2

Un mol de gas ideal diatómico, inicialmente a presión atmosférica y temperatura ambiente (298 °K, pero utilice 300 °K), se somete al siguiente proceso:

- 1 → 2) Expansión isobárica hasta aumentar el volumen inicial en un 50 %.
- 2 → 3) Compresión adiabática hasta reducir el volumen a 2/3 del volumen inicial. En este proceso no hay transferencia térmica ( $\Delta Q = 0$ ) y el gas obedece la relación  $PV^\gamma = \text{constante}$
- 3 → 4) Proceso isocórico ( $V = \text{cte.}$ ) hasta una presión a determinar.
- 4 → 1) Proceso politrópico hasta regresar a la condición inicial, durante el cual se cumple  $PV^n = \text{constante}$ , con  $n = 1,2$ .

- i) Calcule la presión, volumen y temperatura en cada vértice del ciclo y bosquejelo en plano P-V.
- ii) Calcule la energía transferida mecánicamente al sistema en cada rama del ciclo (trabajo).



iii) Calcule la energía transferida térmicamente al sistema en cada rama del ciclo (calor).

Datos:  $R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_V = 5 R/2$ ,  $C_p = 7 R/2$ ,  $\gamma = 7/5$

**Problema # 3**

Considere el siguiente modelo simplificado para la distribución de velocidades de los  $N$  átomos de un gas, que ocupan un volumen  $V$ :

$$\int d\vec{x} \int d\vec{v} f(|\vec{v}|) = N. \tag{12}$$

Note que  $f(|\vec{v}|)$  **no** depende de la posición.  $f(|\vec{v}|) = 0$  para  $|\vec{v}| > V_0$  y  $|\vec{v}| < 0$ .

- a.- Encuentre la relación entre  $a$  y  $V_0$  para que se cumpla la relación (1) propuesta. **Debe** utilizar coordenadas esféricas en el espacio de velocidades.  
 Utilice  $V_0 = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ . Esta es la expresión para  $v_{max}$  en la distribución de Maxwell.  
 Indique el significado físico de  $f(|\vec{v}|)d\vec{v}$ .
- b.- Calcule  $\langle v \rangle$  y  $\langle v^2 \rangle$  con la distribución dada acá.
- c.- Escriba la energía interna de este gas  $U = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$ . Y a partir de ella, encuentre la ecuación de estado de este gas de partículas.
- d.- Escriba (no se pide calcular) la función de distribución (1) pero ahora en coordenadas cartesianas.

**Problema # 4**

- i) Un cliente hambriento pide una fugazza (pizza de masa y cebolla, sin queso). Inmediatamente después de morderla hace gestos de dolor. ¿Con qué se quemó? ¿Con la masa o con la cebolla? Explique.
- ii) *El calor se comporta como un fluido que se conserva. Ingresa a los cuerpos al calentarlos y los abandona al enfriarlos.* Discuta esta afirmación.
- iii) *La segunda ley de la termodinámica no se aplica a los seres vivos. En efecto, se observa que desde su génesis (por ejemplo, desde que brota la semilla de una planta), al menos por un tiempo el nivel de organización del ser vivo, considerado como sistema, aumenta, por lo que su entropía disminuye.* Discuta esta afirmación.
- iv) Una cascada tiene una caída de diez metros. Se desea utilizar la energía de la caída para subir agua a una casa que se encuentra a cinco metros por encima del inicio de la cascada. ¿Es esto posible, según las leyes de la termodinámica? Si es así, ¿cuál es el porcentaje máximo del caudal que podría llegar a la casa?
- v) Demuestre que el trabajo cuasiestático realizado sobre un sistema que experimenta un proceso politrópico ( $PV^n = \text{constante}$ ) es  $W = (P_f V_f - P_i V_i) / (n - 1)$ , donde los subíndices  $i$  y  $f$  se refieren a los estados inicial y final, respectivamente.

**Problema # 5**

Un mol de gas ideal diatómico, inicialmente a presión atmosférica y temperatura ambiente (298 °K, pero utilice 300 °K), se somete al siguiente proceso:

- 1 → 2) Expansión isobárica hasta aumentar el volumen inicial en un 50 %.
- 2 → 3) Compresión adiabática hasta reducir el volumen a 2/3 del volumen inicial. En este proceso no hay transferencia térmica ( $\Delta Q = 0$ ) y el gas obedece la relación  $PV^\gamma = \text{constante}$
- 3 → 4) Proceso isocórico ( $V = \text{cte.}$ ) hasta una presión a determinar.
- 4 → 1) Proceso politrópico hasta regresar a la condición inicial, durante el cual se cumple  $PV^n = \text{constante}$ , con  $n = 1,2$ .

- i) Calcule la presión, volumen y temperatura en cada vértice del ciclo y bosquejelo en plano P-V.
- ii) Calcule la energía transferida mecánicamente al sistema en cada rama del ciclo (trabajo).
- iii) Calcule la energía transferida térmicamente al sistema en cada rama del ciclo (calor).

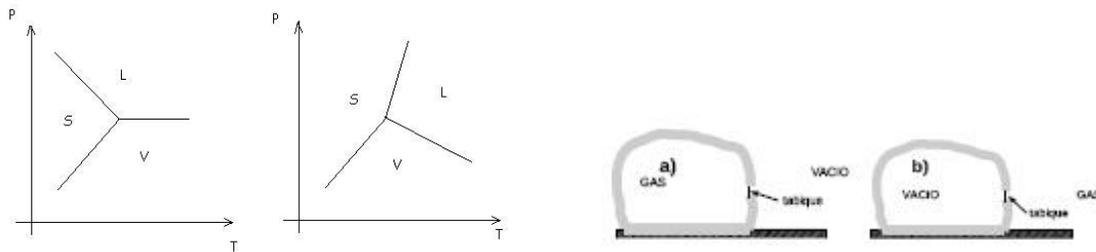
Datos:  $R = 8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ,  $C_V = 5 R/2$ ,  $C_p = 7 R/2$ ,  $\gamma = 7/5$

**TERMODINÁMICA 2009 Control # 2**

**PROBLEMA # 1**

a.- Considere un gas ideal de moléculas de masa  $m$ , encerrado en una caja cúbica de volumen  $V$  a una temperatura  $T$ . Para este caso, encuentre la probabilidad que una molécula se ubique en una mitad de la caja y tenga un valor positivo de  $v_x$ .

b.- Los diagramas del punto triple de dos elementos dados (no reales) tienen la forma indicada en las dos figuras de la izquierda. Si  $L_f$  y  $L_v$  son positivos, ¿qué signos tendrán los cambios de volumen en la fusión y en la evaporación?  
 $L$  es el calor latente de transición.



c.- Considere las dos situaciones de la figura donde los recipientes pueden deslizar sin roce sobre el piso y tienen un pequeño orificio tapado por un tabique. Suponga que en un instante dado se rompe el tabique. Describa el movimiento del recipiente en cada caso.

**PROBLEMA # 2**

a.- El diagrama de fase de una solución de **A** y **B**, a una atmósfera de presión, se indica en la figura. La ecuación de la curva superior de la región de dos fases puede ser representada por  $T = T_o - (T_o - T_1) x_A^2$ . La curva del límite inferior puede ser representada por  $T = T_o - (T_o - T_1) x_A (2 - x_A)$ .

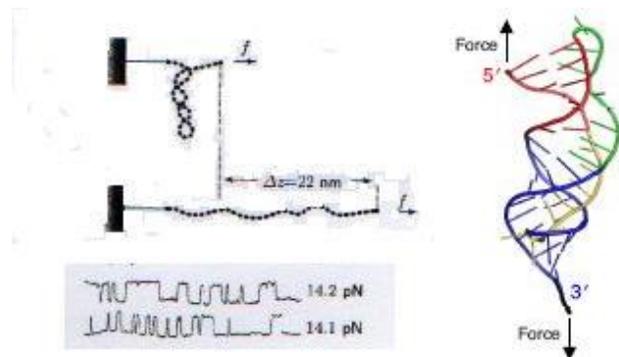
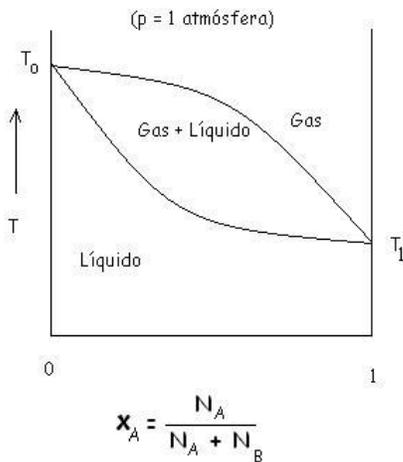
Un frasco que contiene un número igual de moles de la componente **A** y **B**, se calienta hasta alcanzar su temperatura de ebullición. ¿Cuál es la composición del vapor en el instante en que comienza a aparecer el gas (o vapor)? Al comenzar este proceso ¿aumenta o decrece la fracción de moles del elemento **A** en el líquido

remanente?

Muestre que si una pequeña fracción  $(-dN/N)$  del material está evaporándose, el cambio en la fracción de moles en el líquido remanente es

$$dx_A = -[(2x_A - x_A^2)^{1/2} - x_A] \left( \frac{-dN}{N} \right).$$

b.- Deduzca la expresión de Clausius-Clapeyron. ¿Cuál es su utilidad e importancia?



**PROBLEMA # 3**

Se construye un *nanodinamómetro* molecular, muy sensible. (Similar al experimento mencionado a comienzo del curso y que se realizaba con una molécula de RNA, ver la figura).

Consiste de una molécula que se puede modelar como un resorte de constante  $\lambda$ , colocada verticalmente con el extremo superior fijo. Suponga que toda la masa del resorte  $m$ , se concentra en este extremo libre. La molécula está en equilibrio con una fuente térmica a temperatura  $T$ .

El origen de coordenadas se elige en el extremo libre de la molécula, y representa la masa  $m$  en reposo. (Recuerde, del curso de física de primer año (o de Mecánica), que no es necesario considerar el peso de la masa colgando en un resorte bajo la influencia de la gravitación si el origen de coordenadas se toma adecuadamente, como aquí se hace).

a.- Calcule la función partición clásica  $Z_{\text{clásico}}$  de este sistema resorte-masa oscilando. (Recuerde, no incluya el potencial gravitacional.)

b.- En el escenario siguiente: la masa en reposo (sin oscilar) cuelga del resorte. Debido a la interacción térmica su posición fluctúa. Para calcular esta fluctuación térmica, calcule el valor medio de  $\langle x \rangle = \bar{x}$  y el valor medio  $\langle x^2 \rangle = \bar{x}^2$  en torno al origen. Calcule el desplazamiento cuadrático medio:  $(\Delta \bar{x})^2$ .

c.- Se afirma que si queremos utilizar este *resorte molecular* para medir fuerzas o calibrar masas, éstas deben tener un valor superior a una cota mínima para obtener un valor confiable. Explique el origen de esta afirmación y a partir de los datos anteriores determine esta cota mínima.

d.- *Escriba* (no se le pide que calcule explícitamente!) la función partición de este sistema incluyendo ahora el potencial gravitacional de la masa que suponemos oscilando en el extremo del resorte. ¿Cómo resolvería este sistema, teniendo en mente la parte b.- de este problema?

**TERMODINÁMICA 2010 Control # 2**

**Pregunta # 1**

Considere una casa en la cual hay dos piezas del mismo tamaño conectadas por una amplia puerta, y que distinguimos como **A** y **B**.

Debido a que los ventanales de la pieza **A** enfrentan al Sol, está permanente a mayor temperatura que la pieza **B**. Seguro Ud. ha experimentado esta situación.

¿Cuál de las dos piezas contiene una masa mayor de aire? Explique cualitativamente (sin fórmulas) su conclusión.

**Pregunta # 2**

i.- Explique el significado físico de los potenciales termodinámicos **F**, energía libre de Helmholtz y **H**, la entalpía.

ii.- A partir de un potencial termodinámico que Ud. conozca, deduzca, en detalle, una de las relaciones de Maxwell asociadas.

**Pregunta # 3**

A continuación incluimos cuatro expresiones posibles para la entropía que reflejan (quizás!) una situación física.

$$S = \left( \frac{R^2}{v_o \theta} \right)^{1/3} [NVE]^{1/3}, \quad (13)$$

$$S = \left( \frac{R^2}{\theta^2} \right)^{1/3} \left[ \frac{NE}{V} \right]^{2/3}, \quad (14)$$

$$S = \left( \frac{R}{\theta} \right)^{1/2} \left[ NE + \frac{R\theta V^2}{v_o^2} \right]^{1/2}, \quad (15)$$

$$S = \left( \frac{R^2 \theta}{v_o^3} \right)^{1/3} \frac{V^3}{NE}. \quad (16)$$

**R**, **v<sub>o</sub>**, **θ** son constantes. **N** es el número de partículas, **E** la energía y **V** el volumen.

La entropía de un sistema compuesto sin ligaduras, es aditiva:  $S_a + S_b = S_{a+b}$ . También es una función de los parámetros extensivos de cualquiera de sus componentes y una función que aumenta monotónicamente con la energía. ¿Cuáles de las expresiones anteriores cumplen estas condiciones? (Quizás le conviene aumentar cada una de las variables extensivas en un factor  $\lambda$  y ver cómo varía la entropía.)

**Problema # 2**

Un recipiente de masa despreciable contiene **m** gramos de agua líquida a temperatura  $T_i$ . El agua se calienta hasta una temperatura  $T_f$  (manteniéndose siempre líquida) a través de los dos procedimientos siguientes:

- El agua se coloca en contacto con una fuente térmica a temperatura  $T_f$  hasta que el sistema alcanza el equilibrio.
- El agua se coloca primero en contacto con una fuente a  $T_1$  hasta alcanzar el equilibrio, una vez alcanzado el equilibrio, el agua se coloca en contacto con una fuente a temperatura  $T_f$  hasta alcanzar nuevamente el equilibrio.

1. Calcule la variación de entropía del agua en los dos casos.
2. Calcule la variación de entropía del medio en los dos casos.
3. Calcule la variación de entropía del universo en los dos casos. Existe un proceso más conveniente? Porque?

4. Suponga que el proceso ahora se realiza utilizando  $N$  fuentes, de tal forma que la diferencia de temperatura entre fuentes consecutivas es  $\Delta T = \frac{T_f - T_i}{N}$ . Explique cuál será la variación de entropía cuando  $N \rightarrow \infty$ . Justifique.

Indicaciones: El calor específico del agua es  $C$  y  $T_i < T_1 < T_f$

**Problema # 3**

La Figura muestra un contenedor **A** de volumen variable  $V$ , controlado por un pistón sin roce, inmerso en un baño de temperatura  $\tau$ . Este contenedor está unido por un tubo con un tapón poroso a otro contenedor, **B**, de volumen fijo  $V'$ .

El contenedor **A** está ocupado inicialmente por un gas ideal a presión  $P$ , mientras el contenedor **B** permanece vacío. En un cierto instante se permite que el gas fluya a través del tapón poroso, mientras esto ocurre la presión del gas en **A** es mantenida en el valor  $P$  mediante el pistón. Cuando la presión en **B** alcanza el valor  $P$ , el experimento se detiene. Despreciando cualquier fuga de calor a través del tapón, muestre que la temperatura final del gas en **B** es  $\tau_1 = (C_p/C_v) \tau$ , donde  $C_p$  y  $C_v$  son los calores específicos de un mol a presión y volumen constante, respectivamente de un volumen dado de gas.

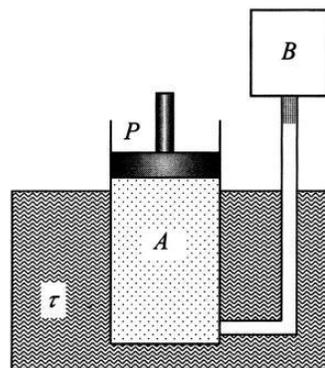


Figura 2: Experimento de Joule-Thomson modificado

**TERMODINÁMICA 2010 Control # 3**

**Pregunta # 1**

Cómo puede Ud. *maximizar el aumento* de entropía en un pajar: Escondiendo una aguja cuando no hay previamente ninguna o escondiendo una cuando hay  $N$  agujas en el pajar.

**Pregunta # 2**

Explique por qué la fusión de un sólido siempre involucra un aumento de entropía.

**Pregunta # 3**

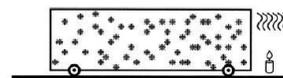
Se cuelga la ropa mojada a la intemperie para secarla. A igual temperatura, ¿se seca más rápido en un día húmedo o en un día seco? ¿Y en un día calmo o en un día con brisas? Explique en cada caso.

**Pregunta # 4**

Para la ecuación que describe la reacción química  $2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2 O$ , explicita en forma precisa cómo se refleja la ecuación  $\sum_{j=1}^{p+q} \nu_j \mu_j = 0$ . Indique también de donde proviene esta ecuación. (No se pide que la deduzca sino que señale el o los principios desde donde surge.)

**Pregunta # 5**

El carro que se muestra en la figura contiene un gas ideal a 150 atmósferas de presión. En un cierto instante se comienza a calentar uno de sus extremos mientras que el opuesto se mantiene a la temperatura inicial. Piensa Ud. que el carro se moverá debido a esta diferencia de temperatura. Si es así: ¿en qué sentido? ¿Puede dar una explicación física de lo que ocurre? De acuerdo a don Isaac Newton, el centro de masa del carro se puede mover? (Recuerde que puede incluir una fórmula, pero se espera que las explicaciones sean cualitativas.)

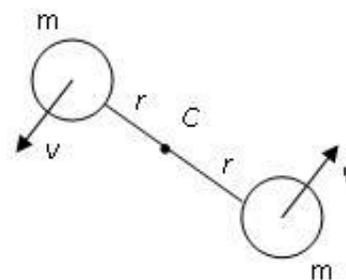


**Problema # 2**

Considere un gas perfecto compuesto de moléculas diatómicas. Las moléculas son objetos microscópicos, de modo que obedecen las leyes de la mecánica cuántica. Por esto su momento angular está cuantizado y además es degenerado. Su valor es:  $L = I\omega = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ , con  $J=0,1,2,\dots$ . Es un estado degenerado porque por cada nivel de energía determinado por el entero  $J$ , existen  $(2J+1)$  estados con la misma energía rotacional.

a.- Considere solo la energía rotacional de esta molécula. ¿Cuál es el valor de la energía cinética asociada? Determine el espaciamiento de los niveles de energía de esta molécula. Este dato es importante cuando quiere evaluar sumatorias mediante variables continuas.

b.- Escriba la función partición rotacional, asociada a esta molécula. Por razones prácticas, defina una temperatura efectiva:  $\theta_r = \hbar^2 / (8\pi^2 I k_B)$ , donde  $I$  es el momento de inercia perpendicular al eje de las dos moléculas. Use esta letra en la expresión de la función partición rotacional. ¿Por qué no se utiliza el momento de inercia a lo largo del eje de las dos moléculas?



c.- Analice el caso  $T < \theta_r$ . Para este caso determine: la energía interna asociada por molécula y el calor específico a volumen constante. Utilice la aproximación más baja para la función de partición en este caso. Si consideramos (sin calcular) la energía de traslación de esta molécula: ¿Cuál sería su energía interna por molécula?

d.- Analice el caso  $T > \theta_r$ . Determine el valor de la función partición para este otro límite (reemplace la sumatoria por una integral en la variable  $J$ ). A partir de esta expresión calcule la energía de rotación por molécula y el calor específico a volumen constante asociado a la rotación. Con este valor calcule el calor específico total  $C_v = C_v^{rot} + C_v^{traslacion}$ . Comente acerca del resultado.

**Problema # 3**

a.- (4 ptos.) Un tubo vertical muy alto, está sellado en su parte inferior y abierto en la parte superior. Se encuentra parcialmente lleno con un cierto líquido que se ha enfriado hasta alcanzar  $-5^\circ\text{C}$ . A esta temperatura el fluido se encuentra en la fase sólida bajo un cierto nivel de altura y en la fase líquida sobre dicho nivel. Si la temperatura se baja un poco y alcanza  $-5,2^\circ\text{C}$ , la interfase sólido-líquido se desplaza hacia arriba por 40 cm. El calor latente (por unidad de masa) es de 2 cal/gr y la densidad de la fase líquida es de 1 gr/cm<sup>3</sup>. Encuentre la densidad de la fase sólida. No considere la expansión térmica de los materiales.

b.- (2 ptos.) En la vecindad del punto triple, la presión del vapor de amoníaco (NH<sub>3</sub>) en Pascales, está representada por

$$\ln P = 24,38 - \frac{3063}{T}$$

Esta es la ecuación de la curva líquido-vapor en el diagrama P-T. Análogamente, la presión de vapor del amoníaco sólido es

$$\ln P = 27,92 - \frac{3754}{T}.$$

¿Cuál es la temperatura y la presión en el punto triple?

¿Cuál es el calor latente de sublimación y vaporización?

¿Cuál es el calor latente de fusión en el punto triple?

## TERMODINÁMICA 2009 EXAMEN

### Problema # 1

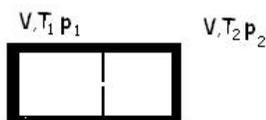
La distribución de velocidades en un grupo de N partículas está dada por  $f(v)dv = k v dv$  si el módulo de la velocidad es  $0 < v < V$  y  $f(v) dv = 0$  para  $v > V$ .

a.- Encuentre el valor de la constante k.

b.- Encuentre el valor de la velocidad media  $\langle v \rangle$  y de la dispersión definida como  $\sqrt{\langle v^2 - \langle v \rangle^2 \rangle}$ .

### Problema # 2

Considere un gas ideal. Utilizando las expresiones dadas en el formulario, encontrar (incluyendo las constantes) la fracción de moléculas (o partículas) del gas que posean una velocidad entre  $v$  y  $v + dv$ .



### Problema # 3

Utilizando el resultado anterior, resuelva el siguiente problema. Dos estanques de volúmenes iguales  $V_1 = V_2 = V$  se mantienen conectados por una pequeña perforación como se indica en la figura. (El diámetro de la perforación debe ser muy pequeño. No puede ser una puerta, como el ejemplo que vimos en clase. Este fenómeno se denomina efusión, por esta razón debemos usar la distribución de maxwell-Boltzmann).

Cada uno de los estanques es mantenido a temperatura  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente. Todas las moléculas (o partículas) tienen la misma masa. Encuentre la razón entre las presiones  $p_1/p_2 = \sqrt{T_1/T_2}$ .

### Problema # 4

Un aire acondicionado funcionando en un ciclo de Carnot absorbe un calor  $Q_2$  desde el interior de la casa cuya temperatura es  $T_2$  y descarga una cantidad de calor  $Q_1$  en el exterior de la casa que se encuentra a una temperatura  $T_1$ , consumiendo durante este proceso una cantidad de energía eléctrica E.

Desafortunadamente la casa tiene fugas. La cantidad de energía en forma de calor que se pierde obedece a la siguiente ley:

$$Q = A [T_1 - T_2], \quad \text{donde } A \text{ es una constante conocida.}$$

Derive una expresión para  $T_2$  en función de  $T_1$ ,  $E$ , y  $A$  para la operación continua una vez alcanzado el régimen permanente.

### Problema # 5

Considere un sólido que tiene dos tipos de átomos **A** y **B**. El número total de átomos es  $N$ , de ellos hay  $\alpha$  átomos tipo **B** y, obviamente,  $(N-\alpha)$  átomos **A**.

a.- Muestre que el número de combinaciones posibles es

$$g(N, \alpha) = \frac{N!}{(N - \alpha)! \alpha!}.$$

b.- Muestre que la entropía de la mezcla está dada por

$$S = -kN [(1 - x) \ln((1 - x) + x \ln(x))], \quad \text{donde } x \equiv \alpha/N.$$

### Problema # 6

Una red arbitraria de componentes pasivos (no son fuentes de potencial eléctrico) permanece en equilibrio térmico con un medio a temperatura  $T$ .

Encuentre la densidad de probabilidad  $p(V)$  que aparezca un voltaje  $V$  en un condensador de capacidad  $C$ . Encuentre una expresión para la dispersión del voltaje  $\sqrt{\langle V^2 \rangle}$ . ¿Cuál es su valor en microvoltios si  $T = 300^\circ\text{K}$  y  $C = 100\text{pF}$ ? (1 picoFarad= $10^{-12}$ Farad).

## TERMODINÁMICA 2010 Examen

### Pregunta # 1

Cómo explicaría Ud. a un alumno de primer año qué es un gas ideal. En qué se diferencia de un gas real.Cuál es la diferencia con el gas de van der Waals.

### Pregunta # 2

Un consumidor realiza la siguiente rutina: destapa una bebida cola, vacía parte de ella a un vaso y cierra la botella con fuerza para que no se desvanezca (para que no "se le vaya el gas"). Es más, en el comercio se vende un dispositivo que aumenta la presión de las bebidas colas una vez destapadas.

A la luz del concepto de presiones parciales, del  $\text{CO}_2$  en este caso específico: ¿Compraría Ud. este dispositivo? Justifique con un argumento físico para respaldar su decisión. Nota: las bebidas colas tienen  $\text{CO}_2$  disuelto en el líquido y esas son las burbujas que aparecen al destaparla. Quizá le ayude a resolver esto analizar qué sucede con la bebida cola cuando queda muy poco líquido en la botella (por más apretada que deje la tapa...pierde su "sabor").

### Pregunta # 3

El Lunes 06 de Diciembre, en un artículo de opinión titulado " Un Arpegio en la Sociedad del Conocimiento", aparecido en el diario El Mercurio (página 2), el presidente de la Fundación Chile, A. Fischer, afirma en una frase: "... Se obtiene así un círculo vicioso que, como la vida, se autosostiene, y como ella, avanza en contra

de la entropía. Es la sociedad del conocimiento.”

Como es muy probable que pocos lectores de dicha columna hayan entendido esta frase, ¿Podría Ud. explicar eso de cómo la vida avanza contra la entropía? ¿Es erróneo lo que hemos enseñado acerca de la entropía?

Arpegio: Sucesión más o menos acelerada de los sonidos de un acorde.  
La frase clave del artículo es: “...La innovación y el emprendimiento generan riqueza, que además de financiar el conocimiento, también satisfacen otras necesidades del espíritu...”.

#### **Pregunta # 4**

a) Una fuente geotérmica entrega vapor a  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , disponiéndose de agua para enfriamiento a  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se quiere determinar el rendimiento esperado de una planta geotérmica funcionando a potencia máxima. El informe de ingeniería entrega dos valores de rendimiento,  $h_1=36$  y  $h_2=20$ . ¿Cuál es el más cercano a la condición de potencia máxima? Explique.