



Av. Blanco Encalada 2008  
 Casilla 487-3  
 Santiago - Chile  
 Tel:(56)- 9784392  
 FAX (56-2) 696 73 59  
 mail: [vfuenzal@ing.uchile.cl](mailto:vfuenzal@ing.uchile.cl)

## DEPARTAMENTO DE FÍSICA

LABORATORIO DE SUPERFICIES

<http://tamarugo.cec.uchile.cl/~vfuenzal/>

PROF. VÍCTOR M. FUENZALIDA

### LISTA DE PROBLEMAS

#### FI 22A FÍSICA ESTADÍSTICA

Actualizada 2008

#### CONSTANTES FÍSICAS

constante	símbolo y valor	precisión en ppm
velocidad de la luz	$c=299\,792\,458\text{ ms}^{-1}$	exacta
cte. de Plank	$h=6,626\,075\,5 \cdot 10^{-34}\text{ Js}$	0,60
cte. de Plank	$\hbar =h/2\pi=1,054\,572\,66 \cdot 10^{-34}\text{ Js}$	0,60
cte. de Avogadro	$N_a=6,022\,136\,7 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$	0,59
cte. de los gases	$R=8,314\,510\text{ JK}^{-1}$	8,4
cte. de Boltzmann	$k=1,380\,658 \cdot 10^{-23}\text{ JK}^{-1}$	8,5
cte. de Stefan Boltzmann	$\sigma=5,670\,51\text{ Wm}^{-2}\text{ K}^{-4}$	34
atmósfera estándar	$atm=101\,325\text{ Pa}$	exacta
Unidad de masa atómica a.m.u. o	$u.m.a.=1,660\,540\,2 \times 10^{-27}\text{ kg}$	$\pm 0.59\text{ ppm}$

## 2ª Ley de la termodinámica

0.- Demostrar la aproximación de Stirling: Si  $N \gg 1$ , entonces  $\ln N! = N \ln N - N$

Indicación: grafique las funciones  $\ln(x)$ ,  $\ln(x)$  y  $\ln(x-1)$ .

Note que  $\ln N! = \sum_{k=1}^N \ln k$  que se puede aproximar por una integral.

1.- Dado un sistema constituido por  $N$  subsistemas independientes, cada uno de los cuales puede existir, solamente, en dos configuraciones posibles, una con energía cero y la otra con energía  $\epsilon$ ,

a) calcule  $\Omega$  como función de la energía total del sistema  $E$ .

Solución: 
$$\Omega = \frac{N!}{(E/\epsilon)!(N - E/\epsilon)!}$$

b) calcule la entropía  $S=S(E)$ .

Solución: 
$$N, m \gg 1 \Rightarrow S = k_B \left[ N \ln \frac{N}{N - m} - m \ln \frac{m}{N - m} \right]$$

2.-  $N$  moléculas ideales (puntuales, no interactuantes) ocupan una caja que se divide imaginariamente en dos partes iguales.

a) ¿Cuál es la probabilidad de que  $m$  partículas estén en una mitad:  $P(m)$ ?

Solución: 
$$P(m) = 2 \frac{N!}{m!(N - m)!} \left( \frac{1}{2} \right)^N$$

b) ¿Para qué valor de  $m$  es máxima la probabilidad?

Solución: 
$$m = \frac{N}{2}$$

c) Calcule la probabilidad de que un lado este vacío y compárela con la probabilidad de que ese mismo lado contenga  $N/2$  moléculas.

Solución: 
$$P(0) \ll P(N/2)$$

d) Muestre que, si  $m=N/2 +D$ , donde  $D$  es pequeño en relación a  $N$ , entonces

$$P(D) = \frac{N}{2} \exp \left[ \frac{-2D^2}{N} \right]$$

es decir, la probabilidad que el sistema se desvíe del equilibrio esta descrita por una Gaussiana.

3.- Considere un sólido cristalino con  $N$  átomos y  $m$  vacantes. La formación de cada vacante, que involucra llevar un átomo desde el seno del sólido hasta la superficie, requiere un gasto de energía  $\epsilon$  (es decir, un agente externo debe suministrar una energía  $\epsilon$  al sólido por cada vacante formada). Calcule  $\Omega = \Omega(E)$  y  $S = S(E)$ , donde  $E = m\epsilon$ .

Solución: 
$$\Omega(E) = \frac{(N + E/\epsilon)!}{[E/\epsilon]!N!}$$

4.- Considere un sólido cristalino, cuya estructura es una red cúbica. Entre los  $N$  átomos de la red, se depositan  $m$  átomos de otro elemento. Estos son de menor tamaño que los que forman el cristal. Para poder introducir una de estas impurezas se requiere de una energía  $\epsilon$ , de tal forma que la energía total es  $E = m\epsilon$ . Calcule  $S = S(E)$ .

5.- Calcule el aumento relativo del número de microestados o configuraciones accesibles, para un gas de  $N$  partículas no interactuantes que inicialmente ocupa un volumen  $V_1$ , y que luego se expande a un volumen final  $V_2$ , con energía total constante en el proceso. Calcule el incremento de entropía para el proceso anterior. *Indicación:* Suponga que el número de estados accesibles a cada molécula es proporcional al volumen disponible, aunque no sea posible establecer el valor de la constante de proporcionalidad.

Solución: 
$$\frac{\Omega_f}{\Omega_i} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^N$$

6.- 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 entropía antes y después de la separación? En el siglo XIX, al no tomar en cuenta las  $N!$  permutaciones que proveen el mismo estado, se llegó a resultados paradójales. En honor al físico norteamericano Josiah Willard Gibbs (1839-1903), quien resolvió empíricamente esta paradoja, esta última se conoce como "Paradoja de Gibbs". Si no se consideran estas permutaciones, se llega a un resultado contradictorio.

7.- El pentóxido de vanadio sólido, de composición nominal  $V_2O_5$ , contiene una cantidad significativa de vacantes de oxígeno, denotadas como " $\square$ ", de modo que su fórmula química suele escribirse de la forma  $V_2O_{5-x}\square_x$ , donde  $x$  es menor que la unidad, pero no despreciable frente a ella. La expresión  $V_2O_{5-x}\square_x$ , no representa la composición de una molécula individual, sino el promedio para una cantidad macroscópica de material.

a) Considere un mol de pentóxido de vanadio es decir  $N_0$  unidades de  $V_2O_5$ . Calcule el número de configuraciones accesibles  $W$  en función de  $x$ .

Solución: 
$$\Omega(x) = \frac{(N + N_0x)!}{N!(N_0x)!}$$

b) Use la aproximación de Stirling para calcular la entropía del sistema en función de  $x$  (simplifíquela).

Solución: 
$$S(x) = N_0 k_B [5 \ln 5 - (5 - x) \ln(5 - x) - x \ln x]$$

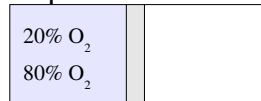
8.- Un mol de una mezcla de helio (80%) y oxígeno (20%) (Porcentaje molecular) llena inicialmente la mitad de un compartimiento como indica la figura. El compartimiento de la derecha está vacío. Ambos tienen el mismo volumen  $V$ . La pared que separa ambos compartimientos es un plástico permeable al helio, pero no al oxígeno. Transcurrido un tiempo suficiente se alcanza el equilibrio.

a) ¿Cuántos moles de oxígeno y de helio hay en cada compartimiento una vez alcanzado el equilibrio?

b) Calcule la variación de entropía en el proceso (numéricamente).

Suponga que:

- Las moléculas se mueven independientemente entre sí.



-El número de estados accesibles a cada molécula es proporcional al volumen en que se mueve.

9.- Un mol de  $CCl_4$ , en condiciones normales de presión y temperatura es calentado hasta la ebullición ( $T_e = 76,54 \text{ }^\circ\text{C}$ ). La densidad del líquido es  $1594 \text{ Kg/m}^3$  y su peso molecular es  $153,82 \text{ Kg kmol}^{-1}$ . Calcule:

a) El volumen de un mol de gas a la temperatura  $T_e^+$ , suponiendo que el vapor es ideal.

b) El volumen de un mol de líquido a la temperatura  $T_e^-$ .

c) El aumento relativo del número de estados accesibles, con suposiciones análogas a las hechas a propósito de la expansión libre (esta aproximación es *muy* gruesa).

d) El aumento de entropía en el proceso. Compare con el valor experimental de  $85,78 \text{ JKg}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ .

e) La diferencia entre el cálculo y el valor observado es grande, por lo que el modelo usado no es aplicable. Trate de dar una posible explicación de este hecho.

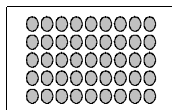
10.- Utilice la condición de máxima entropía para demostrar que en el equilibrio de un sistema de  $N$  moléculas que ocupan un volumen  $V$  el número (promedio) de moléculas del gas en cada mitad es igual a  $N/2$ .

11.- La caja del dibujo contiene  $N$  partículas. Estime el tiempo necesario para que haya una probabilidad apreciable de sorprender a las  $N$  partículas en el lado izquierdo.  
Indicación: Dese las dimensiones de la caja. La velocidad del sonido es del orden de 340 m/s.

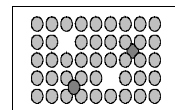


12.- Un catalizador consiste en un sustrato de cerámica (por ejemplo alúmina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en el que se encuentra dispersa una pequeña cantidad de un metal (Pt, Ru, etc.). Se propone el siguiente modelo simplificado: la superficie del catalizador consiste de  $N_1$  sitios del tipo 1 (correspondientes al sustrato, inactivos) y  $N_2$  sitios del tipo 2 (correspondientes al metal activo). Un número  $m$  de átomos se encuentra adsorbido en la superficie del catalizador. Encuentre una expresión para el número de configuraciones accesibles.

13.- Un sólido ideal (figura izquierda) se puede describir por  $N$  átomos colocados ordenadamente. En ciertos materiales se observan defectos en los que algunos átomos abandonan las posiciones de la red para ocupar intersticios (figura derecha). Suponga que un sistema de  $N$  átomos ( $N$  es un número enorme) contiene  $m$  defectos de este tipo ( $m$  es mucho menor que  $N$ , pero también es un número enorme)



Sólido perfecto



Sólido con posiciones intersticiales

- a) Calcule el número de configuraciones accesibles  $\Omega$  en función de  $N$  y  $m$ .  
Suponga que existe *un* intersticio por átomo, y que los intersticios son equivalentes entre ellos. Note que el problema se puede separar en (modos de generar las vacantes) y (modos de ocupar los intersticios)

Solución: 
$$\Omega = \left( \frac{N!}{m!(N-m)!} \right)^2$$

- b) Calcule la entropía del sistema en el límite  $N \gg m \gg 1$ , despreciando términos en  $m^2$  y superiores

Nota:

Si  $n \gg 1$ , entonces  $\ln(n!) = n \ln(n) - n$

Si  $x \ll 1$ , entonces  $\ln(x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \frac{x^4}{4} \dots$

Solución:  $S = 2k_B[N \ln N - m \ln m - (N - m) \ln(N - m)]$

14.- La densidad observada de una muestra de hierro es  $80 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ . Por difracción de rayos X se sabe que la estructura cristalina del hierro consiste en un cubo de lado 0.2866 nm que contiene dos átomos de hierro por cubo. Calcule la entropía asociada a la formación de vacantes en el material.

*Indicación:* calcule el número real de átomos de hierro por "cubo unidad" y calcule luego el porcentaje o la fracción de vacantes.

*Datos:* La masa atómica del hierro es 0.05585 kg/mol

15.- Un gas ideal está constituido por N moléculas idénticas. Considere el siguiente modelo con algunas sobresimplificaciones:

a) En vez de una distribución de velocidades, todas las moléculas lo hacen con la misma velocidad (módulo) promedio u.

b) En cada instante, en lugar de una distribución de direcciones, 1/6 de las moléculas se mueve en cada sentido de cada uno de los ejes coordenados.

Suponga que cada molécula choca elásticamente con las paredes del recipiente (cubo de lado L y volumen V).

i. Encuentre una relación entre la presión P y el volumen V. *Indicación:* considere el intercambio de momentum por colisiones con una de las paredes por unidad de tiempo.

ii. En clases se determinó que la entropía de un gas ideal monoatómico  $S=S(E,V)$  es

$$S - S_0 = Nk \ln(V/V_0) + (3Nk/2) \ln(E/E_0),$$

iii. expresión que adolece del problema de que la energía del sistema no es directamente medible. Expresa  $S=S(P,V)$ , es decir, en función de parámetros medibles.

iv. Definiendo  $\gamma=5/3$  muestre que en el plano PV las curvas de entropía

constante (también llamadas "adiabáticas") son de la forma  $PV^\gamma = \text{constante}$ .

Bosquéjelas y compárelas con las isotermas.

16.- La energía cinética de una molécula de un gas diatómico puede expresarse de la forma  $E = \mathbf{p}^2/2m + I\omega_1^2 + I\omega_2^2$ , donde  $\mathbf{p} = (p_x, p_y, p_z)$  es su momentum, I un momento de inercia y  $\omega_1, \omega_2$ , velocidades angulares independientes. Considere un gas de N moléculas iguales, muy diluido de modo que no interactúan entre ellas (gas ideal), que ocupa un volumen V. Calcule la entropía S del gas en función del volumen V, la energía E y el número de partículas, salvo constantes aditivas. Asegúrese de que su resultado sea dimensionalmente correcto. *Indicación:* escriba la energía total del gas y cuente el número de variables independientes.

Solución: 
$$S = \frac{5N}{2} k_B \ln \frac{E_0}{E} + Nk_B \ln \frac{V}{V_0} - k_B \ln N! + S_0$$

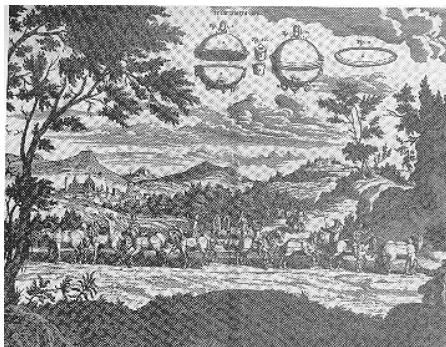
## Presión

17.- **Los hemisferios de Magdeburgo.** A mediados del siglo XVII el físico Otto Von Guericke organizó una demostración en que los habitantes de Ratisbona (Regensburg) y los príncipes de Alemania, encabezados por su emperador, se admiraron al ver que 16 caballos, tirando con todas sus fuerzas, intentaban inútilmente separar dos semiesferas de cobre huecas, unidas entre si por simple contacto. De esta manera el burgomaestre Von Guericke demostró públicamente que el aire tiene peso y que presiona con bastante fuerza sobre todos los objetos que hay en la Tierra.

- Explique cualitativamente el experimento.
- ¿Con qué fuerza debe tirar cada caballo para lograr despegar ambos hemisferios?
- ¿Es equivalente amarrar un extremo a un árbol y tirar sólo con ocho caballos desde el otro extremo?

Datos: Diámetro de cada hemisferio :  
0,37 m

Presión atmosférica :  $1,013 \cdot 10^5$  Pa



18.- Sabiendo que la densidad del mercurio es de  $13600 \text{ Kg m}^{-3}$ ,

a) Calcule la presión atmosférica en pascales. Una atmósfera corresponde aproximadamente a 760 mm Hg.

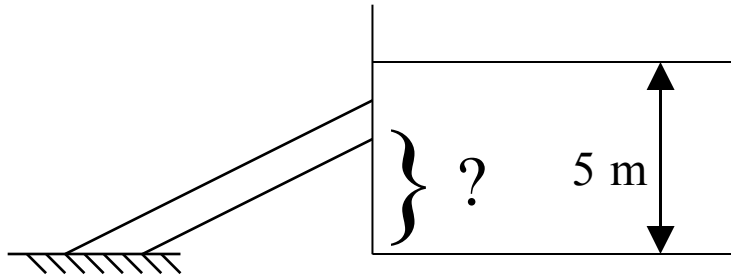
b) Sabiendo que la densidad del aire es del orden de  $1 \text{ Kg m}^{-3}$ , estime el espesor de la atmósfera. La estimación es muy gruesa porque la densidad del aire varía con la altura.

19.- Calcule la fuerza ejercida por el agua de una piscina sobre una de las paredes si ésta tiene 1 m de ancho y 1 m de profundidad.

20.-Explique cómo funciona un sifón.

21.-Galileo, al observar que el agua no sube más allá de unos 10 m al ser aspirada con una bomba, sugirió que los cuerpos experimentan horror al vacío. ¿Cuál es la explicación correcta? Sea cuantitativo.

22.- Se fabrica un estanque para agua de paredes verticales. Es necesario reforzarlo con un apoyo (como un anillo de barril). ¿Cuál es la altura óptima para el apoyo?



### 1ª Ley de la termodinámica

23.- Una cámara metálica aislada de paredes gruesas contiene  $\nu_1$  moles de helio a una presión elevada  $P_1$ . La cámara se une por intermedio de una válvula a un gasómetro casi vacío, en el cual la presión se mantiene en un valor constante  $P'$ , muy próximo al de la presión atmosférica. Se abre ligeramente la válvula y el helio fluye lenta y adiabáticamente dentro del gasómetro hasta que las presiones a ambos lados de la válvula se igualaban. Demuestre que:

$$\frac{\nu_2}{\nu_1} = \frac{u_1 - h'}{u_2 - h'}$$

siendo

$\nu_1$ : número de moles de helio que quedan en la cámara.

$u_1$ : energía molar inicial del helio en la cámara.

$u_2$ : energía molar final del helio en la cámara.

$h' = u' + P' v'$  (siendo  $u'$  la energía molar del helio en el gasómetro y  $v'$  el volumen molar del helio en el gasómetro).

24.- Calcule el trabajo realizado por un mol de gas durante una expansión isotérmica cuasiestática desde un volumen inicial  $V_i$  hasta un volumen final  $V_f$ , si la ecuación de estado es :

a)  $PV = \nu RT$

b)  $P(V - \nu b) = \nu RT$ ,  $b = \text{cte.}$

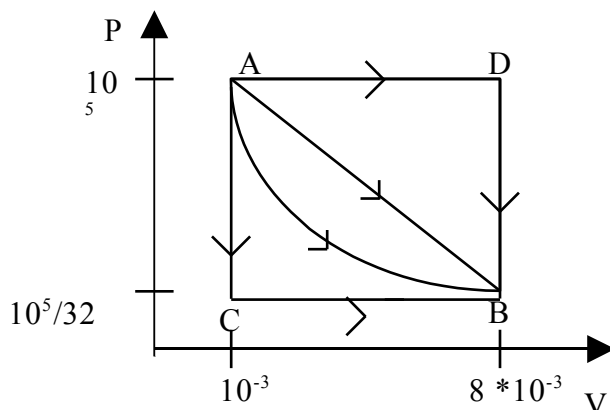
c)  $\left( P + \frac{a}{(V/\nu)^2} \right) \cdot \left( \frac{V}{\nu} \right) = RT$ ,  $a$  y  $b$  ctes. (Ecuación de Van der Waals)

25.- Un gas está encerrado en un cilindro con un pistón movable. Se observa que si las paredes son adiabáticas, del crecimiento cuasiestático en el volumen resulta un decrecimiento de la presión de acuerdo a la ecuación:



$$P^3 \cdot V^5 = \text{constante (para } Q=0 \text{)} .$$

- a) Encuentre las energías transferidas mecánica y térmicamente al sistema en cada uno de los tres procesos (ADB, ACB y el proceso lineal AB) como muestra la figura.



En el proceso ADB el gas es calentado a presión constante ( $P_2=10^5$  Pa) desde un volumen inicial  $V_1 = 10^{-3}$  m<sup>3</sup> hasta su valor final de  $V_2 = 8 \cdot 10^{-3}$  m<sup>3</sup>. El gas es entonces enfriado a volumen constante hasta que su presión decrece:  $P_1 = 10^5/32$  Pa. El otro proceso (ACB y AB) puede ser similarmente interpretado, de acuerdo a la figura.

- b) Una pequeña paleta rotatoria se instala dentro del sistema y se mueve por un motor externo (por medio de un acoplamiento magnético a través de la pared del cilindro). El motor ejerce un torque, y mueve la paleta a una velocidad  $\omega$ , y se observa que la presión del gas (a volumen constante) crece a una tasa dada por:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2w}{3V} \text{ torque}$$

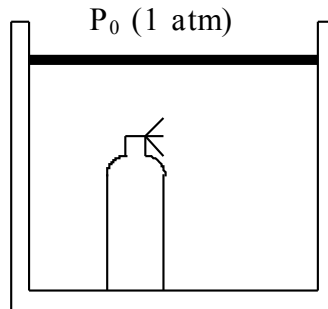
Muestre que la diferencia de energía entre cualquier par de estados de igual volumen puede ser determinada para este proceso. En particular, evalúe  $E_C - E_A$  y  $E_D - E_B$ . Explique por qué, este proceso puede ocurrir sólo en una dirección (verticalmente hacia arriba, en vez de hacia abajo en el gráfico P-V).

- c) Muestre que cualquier par de estados (cualquier par de puntos en el plano P-V) puede ser conectado por una combinación de los procesos en (a) y (b). En particular, evalúe  $E_D - E_A$ .

- d) Calcule la energía  $W_{AD}$  transferida mecánicamente por el medio al sistema en el proceso  $A \rightarrow D$ . Calcule la energía  $Q_{AD}$  transferida térmicamente por el medio al sistema. Repita para  $D \rightarrow B$ , y para  $C \rightarrow A$ . ¿Son estos resultados consistentes con aquellos de (a)?

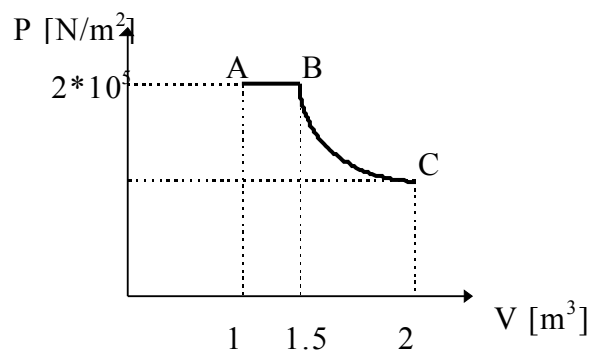
26.- Un volumen de  $1 \text{ m}^3$  de aire, inicialmente a  $10^5 \text{ Pa}$  y  $300 \text{ K}$ , se comprime isotérmicamente en un cilindro de  $0,1 \text{ m}^3$ . El cilindro se guarda en una cámara de paredes diatérmicas, provisto de un pistón móvil de masa despreciable. La llave del cilindro tiene un defecto y el aire escapa a la cámara a través de un pequeño orificio.

- ¿Es el proceso cuasiestático o no? Justifique.
- Llamando medio a la atmósfera, calcule la energía transferida mecánicamente por el medio al sistema cuando ha cesado el escape.
- Calcule la energía transferida térmicamente por el medio al sistema.
- Calcule la variación de entropía del medio.
- ¿Qué puede decir sobre la variación de entropía del sistema?

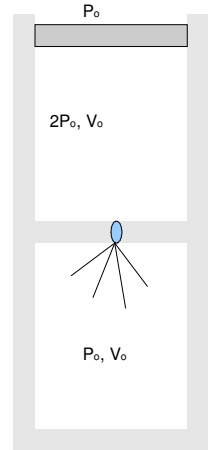


27.- A  $80$  moles de gas de helio, que inicialmente estaban a una temperatura de  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  y a una presión de  $2 \times 10^5 \text{ Pa}$  se le lleva cuasiestáticamente a un estado  $C$  mediante el proceso indicado en la figura. Suponga que se trata de un gas ideal con  $C_v = \frac{3R}{2}$  y  $C_p = \frac{5R}{2}$

- Calcule el trabajo  $W$  realizado por el gas al expandirse a presión constante desde  $A$  a  $B$ .
- Calcule el cambio de energía interna  $\Delta U$  del helio al pasar del estado  $A$  al estado  $B$ .
- Discuta el hecho de que  $W$  sea distinto a  $\Delta U$ .
- Si el proceso  $B \rightarrow C$  es adiabático. ¿Cuál es la presión del gas de helio en el estado  $C$ ?



28.- El cilindro de área  $A$  de la figura está dividido en dos compartimientos de igual volumen  $V_0$ . Inicialmente el superior contiene aire que se equilibra con la atmósfera a través de un pistón de roce despreciable, cuyo peso mantiene al aire del sector superior a una presión  $2P_0$ . El compartimiento inferior contiene aire a la presión atmosférica.



Hay un pequeño agujero en la pared de separación de ambos compartimientos, lo que permite un muy pequeño flujo de gas hacia abajo, hasta que el sistema alcanza nuevamente el equilibrio.

Las paredes del cilindro y el émbolo son conductores térmicos (diatérmicos). Se sabe que, en equilibrio, el gas satisface la ley de gases ideales  $PV=NkT$ , donde  $N$  es el número de partículas,  $k$  y  $T$  son constantes. Se define el *sistema* como todo el gas encerrado en el cilindro, de este modo el émbolo es parte del medio.

a) Calcule el volumen final del sistema

Solución:  $V - V_0 = V_0/2$

b) Calcule el trabajo realizado por el medio sobre el sistema

Solución:  $W = P_0V_0$

c) ¿Experimentó el sistema un proceso cuasiestático? ¿Y el medio? Justifique

d) ¿Experimentó el universo local un proceso reversible? Justifique

## Temperatura

29.- El valor límite de la razón de las presiones de un gas en el punto de ebullición del agua y en el punto triple, cuando el gas se mantiene a volumen constante, ha resultado ser 1,366 05. ¿Cuál es la temperatura de ebullición del agua en la escala de gases perfectos?

30.- La densidad del alcohol disminuye al aumentar la temperatura en la escala de gases perfectos (como en la mayoría de las sustancias). Las propiedades del agua son, sin embargo, algo inusuales. A medida que la temperatura del hielo aumenta, se llega a un punto en que este comienza a derretirse y desde este instante su densidad aumenta para, luego de pasar por un máximo, disminuir posteriormente.

Suponga que en un termómetro ordinario, del tipo que consiste en una columna líquida dentro de un tubo de vidrio, se coloca agua coloreada en vez de alcohol coloreado (comúnmente usado). Como es usual, la temperatura  $\theta$  indicada por este termómetro es la longitud de la columna líquida. Suponiendo que este termómetro, cuando se coloca en contacto térmico con dos sistemas A y B, indica que ellos tienen las temperaturas  $\theta_A$  y  $\theta_B$ .

a) Suponga que  $\theta_A > \theta_B$ . ¿Puede uno necesariamente concluir que se transferir térmicamente energía desde el sistema A al sistema B cuando ambos sistemas sean colocados en contacto térmico entre sí?

b) Suponga que se encuentra que  $\theta_A > \theta_B$ . ¿Puede uno necesariamente concluir que no habrá transferencia térmica de energía desde A a B (o viceversa) cuando estos sean colocados en contacto térmico entre sí?

31.- A la temperatura de cero absoluto, los átomos (o iones o moléculas) de un sólido están completa y regularmente ordenados en una red cristalina. A medida que la temperatura crece la agitación térmica introduce varias clases de irregularidades. Primeramente esto causa vibraciones de átomos en torno de sus sitios de equilibrio en la red (debido a efectos de la mecánica cuántica, pequeñas vibraciones ocurren aún a  $T=0$  °K). Existen, además, varias clases de defectos en la red. Uno de los más sencillos es la vacante o defecto de Schottky: algunos átomos de la red se desplazan de sus sitios, emigrando a la superficie del cristal, dejando una vacante o hueco en el sitio donde se encontraba. Dado que la energía en la superficie es mayor que en el interior, donde el átomo se encuentra rodeado completamente por otros átomos que lo mantienen ligado a la red, la creación de cada hueco requiere invertir una cantidad de energía que denominaremos  $\epsilon$ .

Por simplicidad considere el siguiente modelo de un sólido: Sea  $e$  la energía de formación de una vacante (energía necesaria para sacar un átomo desde el interior, generando un hueco, y ponerlo en el extremo de la cadena).

a) Si hay  $m$  defectos (huecos) en una cadena con  $N$  átomos, demuestre que el número de configuraciones accesibles en el estado macroscópico de energía:

$$E = m \cdot e, \text{ es}$$

$$\Omega(m) = \frac{(N+m)!}{N! \cdot m!}$$

b) Si  $N \gg m \gg 1$ , demuestre que la entropía correspondiente (entropía de configuración, que **no** incluye la entropía asociada a las vibraciones térmicas) es:

$$S(m) = k[-N \ln(N) - m \ln(m) + (N+m) \ln(N+m)].$$

c) Use  $1/T = (\partial S / \partial E)_N$  para probar que:

$$\frac{m}{N} = \frac{1}{\exp(e/kT) - 1}$$

que, si  $N \gg m \gg 1$ , se reduce a:

$$\frac{m}{N} = \exp(-e/kT)$$

d) Un valor típico es  $\epsilon = 1$  eV. Calcule  $m/N$  a 300 K y a 1000 K.

e) Dada la ecuación fundamental para el gas ideal deducida en clases:

$$S(E, V) = k \cdot N \left[ \frac{1}{2} \ln V + \frac{3}{2} \ln E \right] + S_0$$

Derive la ecuación de estado del gas ideal  $PV = NkT$

32.- Una resistencia eléctrica calienta el gas entregándole una potencia de 500W durante 10 segundos.

- Calcular la temperatura final del gas
- Calcular el  $W$  realizado por el medio sobre el sistema
- Calcular la variación de energía interna del sistema

## Cálculo de entropías

33.- Un kg. de agua a 10°C se coloca en contacto térmico con M kg de agua a 20°C.

Encuentre:

- La temperatura final de equilibrio.
- La variación de la entropía del sistema.
- La variación de entropía del medio
- La variación de entropía total y tome el límite cuando  $M \rightarrow \infty$ .

34.- Una masa  $m$  de agua a temperatura  $T_1$  se mezcla adiabática e isobáricamente con otra masa igual a temperatura  $T_2$ .

a) Demuestre que la variación de entropía del universo local es:

$$2 m C_p \ln \left[ \frac{T_1 + T_2}{2 \sqrt{T_1 T_2}} \right]$$

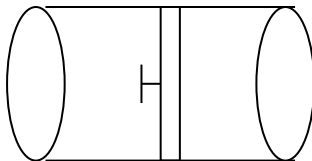
b) Verifique que es necesariamente positiva.

35.- Un cuerpo de capacidad térmica  $C_v$  y temperatura  $T_1$  se coloca en contacto térmico con una fuente térmica a temperatura  $T_0$ . El sistema es adiabático.

- Calcular la variación total de entropía entre los estados final e inicial
- Calcule el  $W_{\max}$  que se podría utilizar si se pudieran tomar las providencias necesarias.

## Varios

36.- Un cilindro térmicamente aislado, cerrado por ambos extremos, está provisto de un pistón conductor de entropía (diatérmico), sin roce y que lo divide en dos partes iguales. Inicialmente se afirma el pistón en el centro, quedando a un lado 0,01 m<sup>3</sup> de aire a 278K y 2 atmósferas (i.e. 2,026·10<sup>5</sup> Pa), y al otro lado 0,01 m<sup>3</sup> de aire a 278 K y 1atmósfera de presión (1,013·10<sup>5</sup> Pa). Se abandona el pistón (se suelta) y se espera que alcance el equilibrio de presión y temperatura en una nueva posición. Calcule la presión y la temperatura finales, y la variación total de entropía (en J·K<sup>-1</sup>).



37.- Un motor a explosión consiste en un cilindro cerrado por un pistón móvil. El cilindro contiene una mezcla de aire y combustible vaporizado. Se somete al gas a un proceso cíclico que puede representarse por las siguientes etapas:

- a-b:** compresión adiabática de la mezcla hasta un volumen  $V_1=10^{-4}$  m<sup>3</sup> y presión  $P_1=10^5$ Pa.  
**b-c:** elevación de la presión a  $P_2=10^6$  Pa a volumen constante debido a la explosión de la mezcla cuando salta la chispa de la bujía. El volumen se mantiene constante porque la explosión es demasiado rápida para que el pistón alcance a moverse.

**c-d:** debido a la gran presión generada se realiza una expansión adiabática de los productos, durante la cual se realiza trabajo útil moviendo el pistón hasta el volumen  $V_2=10^{-3} \text{ m}^3$

**d-a:** enfriamiento final a volumen constante.

Suponga que el ciclo anterior lo lleva a cabo cuasiestáticamente un mol de gas ideal monoatómico con calor específico  $C_v=3/2 \cdot R$

Todas las preguntas deben ser contestadas numéricamente.

- Grafique el proceso en un diagrama presión-volumen
- Grafique el proceso en un diagrama entropía-temperatura
- Calcule la variación de entropía del gas para cada una de las ramas del ciclo
- Calcule la variación de entropía del gas para el ciclo completo
- ¿Cómo se modifican los resultados de c) y d) si el proceso es no cuasiestático

38.- Un mol de un gas perfecto es comprimido isotérmicamente, pero de modo irreversible, a  $127^\circ\text{C}$ , de  $1013 \text{ HPa}$  a  $10130 \text{ HPa}$  dentro de un cilindro mediante un pistón. La energía cedida térmicamente por el gas durante la compresión fluye a una fuente térmica a  $27^\circ\text{C}$ . El trabajo real necesario para realizar la compresión es  $20\%$  mayor que si la compresión fuera reversible. Calcule la variación de entropía del gas, de la fuente térmica y del universo en  $\text{JK}^{-1}$

## Funciones termodinámicas y magnitudes medibles

39.- Dada la ecuación fundamental para el gas perfecto monoatómico:

$$S(E, V) = k \cdot N \left[ \frac{1}{2} \ln V + \frac{3}{2} \ln E \right] + S_0$$

y las relaciones *generales* (se cumplen para cualquier estado de equilibrio de cualquier sistema P, V, T):

$$\frac{1}{T} = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N} \quad -P = \left( \frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} \quad C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{V, N} \quad C_P = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_{P, N} + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P, N}$$

a) Calcule las capacidades térmicas a volumen constante  $C_v$  y a presión constante  $C_p$  para este sistema particular (gas perfecto monoatómico) ¿En qué unidades están expresadas?

Re exprese las en:

- $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$  (1 mol contiene  $N_a = 6,022 \cdot 10^{23}$  partículas)
- $\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3}$
- $\text{JK}^{-1} \text{kg}^{-1}$  (introduzca la masa atómica M)

40.- Un mol de gas perfecto monoatómico encerrado en un recipiente de paredes rígidas se calienta reversiblemente de 50°C a 200°C

- a) Calcule la entropía transferida por el medio al sistema usando la expresión para la transferencia reversible de entropía:

$$\Delta S_{\text{transferida por el medio al sistema}} = \frac{q_{\text{transferida por el medio al sistema}}}{T_{\text{sistema}}}$$

- b) Verifique el cálculo usando la ecuación fundamental

41.- En el mismo problema anterior, el gas se encuentra encerrado en un cilindro como indica la figura. El pistón es móvil e ideal (masa despreciable y sin roce)

- a) Calcule la entropía transferida por el medio al sistema usando la expresión para la transferencia reversible de entropía  
b) Verifique el cálculo usando la ecuación fundamental



42.-Un modelo para un sólido consiste en suponer que cada átomo realiza oscilaciones armónicas en torno a la posición de equilibrio. Puesto que hay tres dimensiones espaciales, un sólido de N átomos se puede describir como un conjunto de 3N osciladores armónicos (que están acoplados entre ellos). Sea E la energía total del sistema, que está almacenada en las oscilaciones (es decir, se *elige* como cero de energía el estado en ausencia de vibraciones).

Para concretar el problema, es necesario calcular el número de configuraciones accesibles. Una aproximación (modelo de Einstein) consiste en suponer:

- Un oscilador no puede oscilar con cualquier energía, sino sólo en energías que son un múltiplo de cierto valor  $\epsilon_0$ , que depende del oscilador (la demostración de este hecho escapa al dominio del curso)
- Todos los osciladores son iguales (es decir,  $\epsilon_0$  es el mismo para todos)

Dadas estas consideraciones:

- a) Calcule la entropía del “sólido de Einstein” en función de la energía E y el número de átomos N. Indicación: Note que el problema combinatorio equivale a distribuir un número  $m = E/\epsilon_0$  de objetos iguales (se llaman fotones) en 3N cajas (los osciladores).  
b) Use la definición de temperatura absoluta para la energía del sólido en función de la temperatura.  
c) Calcule la capacidad térmica a volumen constante y gráfiquela en función de la temperatura. ¿Qué pasa a temperaturas “grandes”? Especifique qué significa grande.

Observación: el modelo entrega un resultado correcto a alta temperatura, donde se “borran” las diferencias entre los osciladores, pero falla a baja temperatura. El origen de la falla es que los osciladores *no* son iguales



43.- Calcule los coeficientes de dilatación térmica, compresibilidad isotérmica y compresibilidad adiabática, para un gas ideal

44.- Un sólido de N átomos se encuentra en equilibrio con el medio a temperatura T y presión P. En el sólido se generan m vacantes, siendo E la energía necesaria para generar una vacante. Cada átomo está asociado a un volumen  $V_0$ .

- Calcule el número de vacantes en función de P y T. Use la condición de equilibrio adecuada.
- Demuestre que si se aumenta la presión externa disminuye el número de vacantes.
- ¿Es el efecto anterior importante?

**Datos:** E es del orden 1 eV/átomo ( $1 \text{ eV} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ) y  $1 \text{ cm}^3$  contiene del orden de  $10^{23}$  átomos.

45.- La capacidad térmica de una muestra de gas ha de calcularse a partir de los siguientes datos. La muestra se colocó en un recipiente y alcanzó las condiciones de equilibrio iniciales de 300 Kelvin y  $1.213 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Se abrió entonces una válvula durante un corto tiempo para hacer que la presión dentro del recipiente descendiera a  $1.013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Una vez cerrada la válvula, se calentó el recipiente y cuando alcanzó nuevamente los 300 Kelvin se encontró que su presión era  $1.040 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ .

Determine  $C_p$  en  $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ . Se puede suponer que el gas es perfecto, que  $C_p$  es constante y que la expansión del gas que quedó en el recipiente fue cuasiestática y adiabática.

Utilizando la ecuación “TdS”, demuestre que la diferencia de capacidades térmicas se puede escribir como

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)^2 \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (*)$$

Concluya que:

- Dado que  $(\partial P / \partial V)_T < 0$  para todas las sustancias  $C_p$  siempre es mayor que  $C_v$ .
- Cuando  $T \rightarrow 0$ ,  $C_p \rightarrow C_v$ .
- Si  $(\partial V / \partial T)_P = 0$ , entonces ambas capacidades térmicas son iguales; esto ocurre, por ejemplo, para el agua a  $4^\circ \text{C}$ , cuya densidad es máxima.
- Demuestre que (\*) puede escribirse como:

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

46.- Una barra cilíndrica de cobre, de radio  $r = 9 \text{ mm}$ , empotrada a una pared está sometida a una fuerza de 500 N. Si consideramos que la barra cumple la Ley de Hooke, esto es, que se cumple la siguiente ecuación:

$$\sigma = E \epsilon$$

Donde:

$\sigma$ : La fuerza aplicada sobre una sección determinada por unidad de área.

$\epsilon$ :  $\Delta L / L_0$

E: Módulo de Young, que es característico de cada material, en el caso del Cu:

$$E=1.28 \cdot 10^{-2} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

Además el módulo de Young se relaciona con la temperatura con la siguiente ecuación:

$$E_T = E_{25^\circ\text{C}} \cdot (1 + \beta(T - 25^\circ\text{C}))$$

con  $\beta \approx 1.5$ .

Calcular:

- a) Entalpía
- b) Energía Interna
- c) Energía libre de Helmholtz
- d) Energía libre de Gibbs.

47.- Un litro de aire inicialmente a 300 K y  $10^5$  Pa se comprime lenta y adiabáticamente hasta que su volumen se reduce a 0,5 l. Calcule:

- a) La presión final
- b) La temperatura final
- c) La variación de energía interna del gas
- d) La variación de entalpía
- e) La variación de la función de Helmholtz

Considere el aire como un gas ideal con coeficiente adiabático  $\gamma=1,4$

## Propiedades de los gases

48.-

a) Demuestre que para un gas ideal (no necesariamente perfecto) se cumple:

$$C_P - C_V = \eta R$$

b) Encuentre la entropía de un gas ideal como función de la temperatura y la presión a partir de la ecuación de estado

49.-

a) Demuestre que para un proceso adiabático para una *sustancia cualquiera*.

$$\frac{DP}{P} + k \frac{DV}{V} = 0 \quad ,$$

donde

$$k = - \frac{V}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$$

b) Muestre que localmente (para algún intervalo de presiones) se cumple:

$$PV^k = \text{cte.}$$

**Obs:** Note que en general k no es igual a  $C_P/C_V$

51.- La ecuación de estado de un gas es:

$$(P + a/V^2)(V-b) = RT$$

Suponga que  $C_V = \text{cte.}$

a) Calcule la energía del gas.

b) Calcule la entropía

c) Encuentre las curvas adiabáticas y gráfíquelas.

d) Calcule el coeficiente de Joule. El gas: ¿se calienta o se enfría en la expansión libre?

e) Calcule el coeficiente de Joule-Kelvin.

f) Dibujar la curva de inversión en el plano T-P

g) Determine la temperatura de inversión máxima y compárela con la del  $N_2$

Datos para el  $N_2$

$$a = 0.14 \text{ Pa m}^6$$

$$b = 3.9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$T \text{ inversión máxima} = 621 \text{ K}$$

51.- Si  $y$  es la altura por encima del nivel del mar,

a) Demuestre que la disminución de presión atmosférica debido a un aumento de altura está dada por:

$$\frac{dP}{P} = - \frac{Mgdy}{RT}$$

Siendo  $M$  el peso molecular del aire,  $g$  la aceleración de la gravedad y  $T$  la temperatura absoluta a la altura  $y$ .

b) Si la disminución de presión considerada en a) se debe a una expansión adiabática, demuestre que:

$$\frac{dP}{P} = - \frac{g}{\gamma - 1} \cdot \frac{dT}{T}$$

c) A partir de los resultados de a) y b), y utilizando  $\gamma=1.4$  calcule  $dT/dy$  en Kelvin por kilómetro.

52.- Se infla una rueda de bicicleta:

a) Con un bombín manual.

b) usando el aire comprimido del estanque de la estación de servicio.

¿En qué caso se sentirá más caliente el aire de la rueda? Justifique.

53.- Aproximadamente 0.1 s después de la explosión de una bomba de fisión de uranio, la “bola de fuego” está formada por una esfera de gas de 15 m de radio a la temperatura de 300000 K. Utilizando hipótesis aproximadas, calcule para qué radio su temperatura es de 3000 K.

## Cambios de Fase.

54.- Las tablas de entropía dan para el agua saturada a 100 °C el valor de 1295,8 Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup> y para el vapor saturado a la misma temperatura 7106 Jkg<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>.

a) ¿Cuál es la energía de vaporización a esa temperatura?

b) En las tablas de entalpía figura para el vapor de agua saturado a 100°C el valor de 2675,2 kJkg<sup>-1</sup>. Utilizando los datos de a) calcule la entalpía del agua saturada a esta temperatura.

c) Calcule la función de Gibbs para el agua y su vapor saturado a 100°C y compruebe que ambos valores son iguales.

55.- Se dice que el aire se “seca” cuando se calienta. Analice críticamente esta afirmación. ¿Hay menos agua en una masa de aire *dada* al calentarlo?

56.- ¿Sobre que superficie desliza mejor un patinador de hielo, sobre una lisa o sobre una rugosa?

57.- Considere una sustancia que sólo existe en tres fases (sólido, líquido, gas). La sustancia es “normal” en el sentido que al producirse un cambio de fase, la fase de mayor volumen tiene mayor entropía.

a) Bosqueje el diagrama de fases en el plano T-P (P en el eje y). Señale los puntos crítico (c) y triple (t) así como las curvas de equilibrio entre fases.

b) Ordene por entropía creciente las fases en equilibrio en los puntos

-triple (t)

-crítico (c) y justifique.

c) Bosqueje el diagrama de fases en el plano P-V (P en el eje y), *incluyendo* la región sólida.

Señale las regiones en que existe una sola fase (indique cuál)

Señale las regiones en que coexisten fases en equilibrio (indíquelas achurando).

*Indicación:*

- Trace una isoterma típica  $T < T_t$  e identifique la zona en que coexisten líquido y vapor
- Trace la isoterma  $T = T_t$
- Puede ser útil trazar una isoterma con T muy próximo a  $T_t$
- Trace la isoterma crítica.

58.-

a) ¿Por qué se siente muy fría una corriente de aire sobre la piel mojada?

b) ¿Qué refresca más, una corriente de aire seco o una de aire húmedo?

59.- Las entalpías de vaporización y fusión del agua a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  son  $2.493 \times 10^6\text{ Jkg}^{-1}$  y  $3.339 \times 10^5\text{ Jkg}^{-1}$  respectivamente. La presión de vapor del agua a  $0\text{ }^\circ\text{C}$  es de 610.62 Pa. Calcule la presión de sublimación (sólido-gas) del hielo a  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  suponiendo que los cambios de entalpía son independientes de la temperatura.

60.- La siguiente tabla entrega las temperaturas de ebullición  $T_e$  a presión atmosférica y las entalpías molares de vaporización a  $T_e$  y  $P_{\text{atm}}$  para algunas sustancias.

Puntos de ebullición y entalpías molares:

Sustancia	$T_e\text{ }^\circ\text{C}$	$h_v\text{ kJmol}^{-1}$
O <sub>2</sub>	-182,97	6,81
HCl	-85,05	16,3
Cl <sub>2</sub>	-34,06	20,4
CCl <sub>4</sub>	+76,7	30,0

- a) i) Calcule la razón  $h_v / T_e$  para cada sustancia  
 ii) ¿Encuentra alguna regularidad?. Generalice  
 iii) ¿Qué significado físico tiene este cociente?  
 b) Interprete la regularidad encontrada en a) (Dé un argumento físico)

## Máquinas térmicas

61.- Una máquina funciona en base al proceso Clausius-Rankine, en el que la sustancia de trabajo experimenta el ciclo indicado en el plano PV.

- AB y CD son adiabáticas
- BC y AD son isobaras.
- La línea segmentada separa la de fases puras de aquellas en que coexisten líquido y vapor.

Dibuje el ciclo en el diagrama T-S indicando qué le ocurre a la sustancia y en qué fase se encuentra.

Señale además la curva correspondiente a la línea segmentada.

Datos:

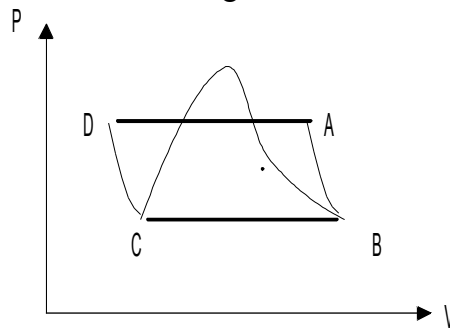
$$P_A = 2 \text{ atm}$$

$$P_B = 1 \text{ atm}$$

$$V_A = 1 \text{ lt}$$

$$V_B = 1.5 \text{ lt}$$

$$V_C = 0.5 \text{ lt.}$$



62.- Un inventor pretende haber descubierto un motor que absorbe 104MJ a la temperatura de 400K y cede 41.8MJ a la temperatura de 200K, suministrando el resto como trabajo mecánico. Determine si la máquina es factible.

63.- Dibuje en un gráfico T-S cada una de las etapas del ciclo de Carnot e interprete el área encerrada por el ciclo.

64.- Considere la interacción térmica de dos cuerpos sólidos de masa  $m$  cada uno y capacidad térmica  $c$  constante. Si el sistema formado por ambos está aislado y se hace funcionar una máquina térmica reversible entre los cuerpos hasta llegar al equilibrio, demuestre que:

a) La temperatura de equilibrio del sistema es  $T_{eq} = (T_1 T_2)^{1/2}$ , donde  $T_1$  es la temperatura inicial del cuerpo 1 y  $T_2$  la temperatura inicial del cuerpo 2,  $T_2 > T_1$ .

b) Demuestre que el máximo trabajo que puede extraerse de dicha máquina es  $W_{máx} = mc(T_2^{1/2} - T_1^{1/2})^2$ ,  $c$  en  $\text{JK}^{-1}\text{Kg}^{-1}$ .

c) Demuestre que el rendimiento efectivo o total del sistema es  $\eta_{eff} = 1 - (T_1/T_2)^{1/2}$ .

65.- Una cantidad dada de combustible, quemada en una estufa, libera térmicamente una cierta cantidad de energía en una habitación.

Si la misma cantidad de combustible se quema en una central térmica para generar corriente eléctrica, la que se usa para alimentar una estufa: ¿se calentará la habitación más, menos o igual que en el caso anterior? JUSTIFIQUE.

66.- Un motor a explosión consiste en un cilindro cerrado por un pistón móvil. El cilindro contiene una mezcla de aire y combustible vaporizado. Se somete al gas a un proceso cíclico que puede representarse por las siguientes etapas:

$a \rightarrow b$  : Compresión adiabática de la mezcla hasta un volumen  $V_1=10^{-4} \text{ m}^3$  y presión  $P_1=10^5 \text{ Pa}$ .

$b \rightarrow c$  : Elevación de la presión a  $P_2=10^6 \text{ Pa}$  a volumen constante debido a la explosión de la mezcla cuando salta la chispa de la bujía. El volumen se mantiene constante porque la explosión es demasiado rápida para que el pistón alcance a moverse.

$c \rightarrow d$  : Debido a la gran presión generada se realiza una expansión adiabática de los productos, durante la cual se realiza trabajo útil moviendo el pistón hasta el volumen  $V_2=10^{-3} \text{ m}^3$ .

$d \rightarrow a$  : Enfriamiento final a volumen constante.

Suponga que el ciclo anterior lo lleva a cabo cuasiestáticamente un mol de gas ideal monoatómico con calor específico  $C_v=(3/2)R$ .

- Grafique el proceso en un diagrama presión-volumen.
- Grafique el proceso en un diagrama entropía-temperatura.
- Calcule la variación de entropía del gas para cada una de las ramas del ciclo.
- Calcule la variación de entropía del gas para el ciclo completo.
- ¿Cómo se modifican los resultados de c) y d) si el proceso es no cuasiestático ?

*Dato* :  $R= 8.3 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

Observación: Todas las preguntas deben ser contestadas numéricamente .

67.- Una máquina opera con el siguiente ciclo:

$A \rightarrow B$  Compresión isotérmica a temperatura  $T_A$  desde la presión atmosférica  $P_A$  hasta  $P_B$ .

$B \rightarrow C$  Calentamiento isocórico (volumen constante) hasta la temperatura máxima  $T_C$ .

$C \rightarrow A$  Expansión adiabática hasta el estado inicial.

Suponga que la sustancia de trabajo es un mol de gas perfecto monoatómico

- Grafique el proceso en los planos P-V, T-V, E-V y T-S
- Indique (en uno sólo de los gráficos) las direcciones reales de las transferencias mecánica y térmica (trabajo y calor) en cada rama del ciclo
- Calcule numéricamente las transferencias mecánica y térmica en cada rama
- Defina consistentemente el rendimiento del ciclo. Compare con el rendimiento termodinámico máximo y verifique que se cumple la 2ª ley de la termodinámica.

*Datos*:

Capacidad térmica a  $V= \text{cte}$ .

$C_V=(3/2)R$

Constante de los gases  $R=8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$T_A=300\text{K}$

$T_B=700\text{K}$

$P_A=1,013105 \text{ Pa}$

## Teoría Cinética

68.- Derive la ecuación de difusión en una dimensión:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} .$$

## Estadística

69.- Vibraciones térmicas de los átomos en un sólido.

Dentro de un recipiente a temperatura ambiente hay nitrógeno  $N_2$  gaseoso en equilibrio con el recipiente. Es razonable asumir que la energía cinética promedio de una molécula de gas es aproximadamente igual a la energía cinética promedio de un átomo en la pared sólida del recipiente. Cada átomo en este sólido está ubicado en una posición más o menos fija (posición de equilibrio); sin embargo, tiene libertad para oscilar alrededor de este sitio, y lo hará, en buena aproximación, en un movimiento armónico. Su energía potencial es entonces, en promedio, igual a su energía cinética. Suponiendo que las paredes son de cobre (densidad:  $8900 \text{ kg m}^{-3}$ , peso atómico:  $63.5 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}$ )

- Estime la velocidad promedio con la que oscila un tomo de cobre alrededor de su posición de equilibrio.
- Estime aproximadamente la distancia promedio entre los tomos de cobre en el sólido (asuma que están localizados en las esquinas de un reticulado cúbico regular).
- Cuando una fuerza  $F$  es aplicada a una barra de cobre de sección  $A$  y largo  $L_0$ , el aumento de longitud  $\Delta L$  que experimenta la barra está dado por la relación

$$\frac{F}{A} = E \frac{\Delta L}{L_0}$$

donde la constante de proporcionalidad  $E$  es llamada módulo de Young. Su valor medido para el cobre es  $E_{Cu} = 1,28 \times 10^{12} \text{ Jm}^{-2}$ . Utilice esta información para estimar la fuerza de restauración que actúa sobre un tomo de cobre cuando es desplazado en una pequeña cantidad  $\Delta x$  desde su posición de equilibrio en el sólido.

- ¿Cuál es la energía potencial de un tomo cuando éste es desplazado una cantidad  $x$  de su posición en equilibrio? Ocupe este resultado para estimar la magnitud promedio  $\langle x \rangle$  de la amplitud de vibración de un tomo de cobre alrededor de su posición de equilibrio. Compare  $\langle x \rangle$  con la separación de los tomos de cobre en el sólido.

70.- Un recipiente contiene gas a presión  $P$  y tiene en una de sus paredes un pequeño orificio de área  $A$ , a través del cual pasan por efusión las moléculas del gas a una región en la que se ha hecho vacío. En esta región, directamente frente al orificio a una distancia  $L$  del mismo, se encuentra suspendido un disco circular de radio  $R$  que está orientado de modo que la normal a su superficie señala hacia el orificio.

- Suponiendo que las moléculas en el haz son dispersadas elásticamente por el disco, calcule la fuerza ejercida sobre el disco por el haz molecular.



b) Calcule la velocidad media de las partículas que salen por efusión.

71.- Calcule la distribución de velocidades de un gas sujeto a un campo gravitatorio uniforme. Suponga que se trata de un gas ideal.

72.- Un recipiente de volumen  $2V$  se divide en dos compartimentos de igual volumen mediante un tabique delgado. El lado izquierdo contiene inicialmente un gas a presión  $P_0$  y el lado derecho está inicialmente evacuado. Se practica un orificio de área  $\Omega$  en el tabique de manera que el gas comienza a salir por efusión. Calcule la presión en el lado izquierdo,  $P(t)$ . Suponga conocida la velocidad media de las partículas del gas y que inicialmente había  $N_0$  partículas en el lado izquierdo.

73.-

a) ¿Cuál es la probabilidad de que una molécula de  $N_2$  tenga la suficiente energía para escapar de la gravedad terrestre?

Dato:  $v_{\text{escape}} = 11,2 \text{ km s}^{-1}$ .

b) ¿Escapan realmente las moléculas?

74.-  $N$  moléculas, de masa  $m$  cada una, se encuentran adsorbidas sobre una superficie sólida de área  $A$ , a temperatura  $T$ . Si las interacciones entre las moléculas son despreciables, estas se mueven libremente en las direcciones paralelas a la superficie y es posible describir al sistema como un gas ideal en 2 dimensiones. Encuentre el número de moléculas,  $dN$ , cuyas energías se encuentren en el intervalo  $[E, E + dE]$  y muestre que

$$dP(E) = \frac{dN(E)}{N} = \frac{1}{kT} \exp(-E/kT) dE$$

75.- Calcule  $dP(E)$  para el caso anterior suponiendo que las partículas se mueven libremente en la dirección paralela a la superficie, pero están ligadas armónicamente con una constante  $\alpha$  en la dirección perpendicular.

76.- Considere un sistema formado por  $N$  partículas en equilibrio térmico con una fuente térmica a temperatura  $T$ . Cada una de las partículas puede tener 2 valores posibles de su energía individual:  $\epsilon_1=0$ ,  $\epsilon_2=\epsilon$

a) Muestre que la energía media del sistema esta dada por  $\langle E(T,N) \rangle = \frac{Ne}{1 + \exp(e/kT)}$

b) Muestre que la capacidad térmica a volumen constante es

$$C_v(T) = \frac{Ne^2 \exp(e/kT)}{kT^2 [1 + \exp(e/kT)]}$$

77.- Un sólido a altas temperaturas puede modelarse como una red de N tomos que están oscilando independientemente en torno de sus posiciones de equilibrio. De esta forma la energía del sistema

$$E = \sum_{i=1}^{3N} \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{2} \alpha x_i^2$$

donde  $m$  y  $\alpha$  son la masa y la constante elástica de cada oscilador. Muestre que la capacidad térmica molar es  $3R$ , independiente de  $T$ ,  $m$  y de  $\alpha$ . ¿Se modifica este resultado si las masas y las constantes elásticas son diferentes para cada tomo?

78.- El modelo anterior falla para bajas temperaturas debido a que, por efectos de la mecánica cuántica, los momenta y posiciones no son absolutamente independientes. En una descripción cuántica los osciladores están caracterizados por un conjunto discreto de estados cuyas energías  $E_n$  están dadas por

$$E_n = (n + \frac{1}{2}) \hbar \Omega \quad (*)$$

donde  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , con  $h$  constante de Planck, y  $\Omega$  la frecuencia angular de los osciladores.

El número  $n$  puede tomar los valores  $1, 2, 3, \dots, \infty$ .

a) Muestre que

$$Z = \frac{\exp(-\beta \hbar \Omega / 2)}{1 - \exp(-\beta \hbar \Omega)}$$

donde  $Z$  es la función suma de estados (para un oscilador) y  $\beta = 1/kT$

b) A partir de a) calcule la energía media de un oscilador y muestre que es

$$\langle e \rangle = \hbar \Omega \left\langle \frac{1}{2} + \frac{1}{\exp(\beta \hbar \Omega) - 1} \right\rangle$$

c) Dibuje cualitativamente la dependencia de  $\langle e \rangle$  en función de  $T$ .

d) Suponga que la temperatura  $T$  es muy pequeña, en el sentido de que  $kT \ll \hbar \Omega$ . Sin hacer cálculo alguno y basándose sólo en (\*), ¿Qué, diría acerca del valor  $\langle e \rangle$  en este caso? ¿Coincide con el resultado de (b) al aplicar el límite?

e) Suponga que la temperatura es muy alta, es decir  $kT \gg \hbar \Omega$ , y calcule el límite de la energía. Explique la dependencia en  $T$  y en  $\Omega$ .

f) Use el resultado de la parte a) para obtener la función  $Z$  (suma de estados) para  $N$  osciladores y muestre que  $c_v$  (capacidad molar a volumen constante) es

$$c_v = 3R \frac{x \cdot \exp(x)}{(\exp(x) - 1)^2} ; \quad x = \frac{\hbar \Omega}{kT}$$

Calcule el límite cuando  $T \gg \hbar \Omega / k$  y muestre que vale  $3R$ .

g) Muestre que cuando  $T \rightarrow 0, c_v \rightarrow 0$ .

**Nota:** Usando las hipótesis planteadas en este problema y las nuevas ideas acerca del comportamiento cuántico de la materia, Einstein, en 1907, fue el primero en derivar una expresión de  $c_v$  para sólidos que coincidiera con los resultados experimentales a alta T y baja T (falla a temperaturas intermedias).

79.- El camino libre medio de un átomo de helio en condiciones normales de presión y temperatura es  $20 \times 10^{-8}$  m. ¿Cuál es el radio de un átomo de helio?

80.- Utilizando el principio de equipartición de la energía, calcule  $c_v$ ,  $c_p$  y  $\tau$  para un gas de  $\text{Cl}_2$ . Suponga que está presentes todos los grados de libertad posibles para esta molécula.

81.- Un modelo simple para calcular la energía promedio  $\langle E \rangle$  de las moléculas de un gas en función de la presión, es contabilizar el flujo de momentum por unidad de área, que se transfiere a las paredes del recipiente que contiene dicho gas, a través de los múltiples choques de las moléculas con la pared. Considere que cada molécula se puede mover en 3 sentidos ( $x, y, z$ ), y que en cada sentido puede hacerlo en la dirección + o -. Esto equivale a suponer que en un instante dado un sexto de las moléculas en el volumen están moviéndose según  $+x$ , un sexto según  $-x$ , etc (accidentalmente, esta aproximación entrega el resultado correcto). Considere choques perfectamente elásticos.

b) Utilice la ecuación de los gases ideales  $PV = NkT$  para relacionar la energía promedio por molécula con la temperatura T. Notar que este ejemplo permite relacionar magnitudes microscópicas promedio con magnitudes macroscópicas.

82.- Un líquido o sólido (superficie plana) se encuentra en equilibrio con su vapor saturado. Suponiendo que cada molécula proveniente del vapor que choca con la fase condensada se incorpora inmediatamente a ésta (no rebota) ¿Qué puede deducirse sobre el número de moléculas que evaporan desde la fase condensada, por unidad de área y tiempo?

b) Estime la velocidad cuadrática media de las moléculas en el aire a temperatura ambiente.

Datos: Constante de Boltzmann:  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

Masa de una molécula de nitrógeno:  $m = 4,6 \times 10^{-26} \text{ kg}$ .

83.- Un recipiente que contiene gas ideal está dividido en dos mediante una pared adiabática que presenta un pequeño orificio. Las dimensiones del orificio son menores que el camino libre medio, de manera que las masas de gas a diferentes lados de la pared pueden mantenerse a diferentes presiones. Por medios externos se mantiene la temperatura a un lado del recipiente constante e igual a  $T_1$ , mientras que es  $T_2$  en el otro lado.

Encuentre la condición para que el sistema se mantenga en estado estacionario (presiones a ambos lados independientes del tiempo) y determine la razón  $P_2 / P_1$  en función de las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ .

Indicación: El flujo a través del orificio es:  $f_o = \frac{1}{4} \langle v \rangle$  en moléculas  $\times \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$ .

84.- Un gas ideal con moléculas de masa m está encerrado en un cilindro de radio r a temperatura T. La densidad del gas es  $n_0 \text{ m}^{-3}$ . El cilindro se hace girar con velocidad

angular  $\theta = \Omega_0$  (constante) en torno a su eje. Determine la densidad del gas en función de la distancia  $r$  al eje del cilindro.

**Indicación:** La velocidad en coordenadas polares es:  $\vec{v} = \dot{r} \hat{r} + r \{ \dot{\theta} \hat{\theta} \}$   
Calcule la energía para un observador que rota junto con el cilindro.

85.- Una estufa calienta el aire en la sala en que Ud. se encuentra. ¿Aumenta también la energía interna total del aire en la pieza? JUSTIFIQUE.

## Propagación Térmica

86.- La ecuación de estado para la energía radiante en equilibrio con las paredes de una cavidad de volumen  $V$  es a temperatura  $T$  es:

$$P = \frac{a}{3} T^4 .$$

La ecuación de la energía es  $E = aT^4 V$  .

(a) Demuestre que la energía suministrada térmicamente al duplicar isotérmicamente el volumen de la cavidad es  $4aT^4 V/3$ .

(b) Demuestre que para un proceso adiabático se cumple que  $VT^3 = \text{cte}$ .

87.- Con el fin de aumentar momentáneamente el caudal de un río que nace a los pies de una montaña, un avión descarga grandes cantidades de carbón en polvo sobre la nieve acumulada.

a) ¿Cuál es el objetivo de esta acción?

b) Estime la cantidad de hielo que se debe fundir en un día por  $\text{km}^2$ .

Entalpía de fusión del hielo:  $3.33 \times 10^5 \text{ J kg}^{-1}$ . Radiación solar promedio sobre la superficie terrestre:  $350 \text{ Wm}^{-2}$ .

88.- Se ha instalado un termo de  $5 \text{ m}^3$  para oxígeno líquido (supóngalo esférico). El termo consta de doble pared, entre las cuales se ha hecho el vacío para que no haya conducción térmica. Debido a una falla durante la construcción las paredes interiores se han oxidado de modo que tienen emisividad muy próxima a la unidad. Determine cuántos litros de oxígeno líquido se evaporan en una hora si la temperatura ambiente es de  $300 \text{ K}$ .

Datos: volumen esfera:  $\frac{4}{3} \cdot \pi r^3$  , área esfera:  $4 \cdot \pi r^2$  ,  $T(\text{ebullición O}_2) = 90 \text{ K}$ ,

$\Delta h(\text{vaporización O}_2) = 426 \text{ Jkg}^{-1}$ .

a) Calcule la potencia total irradiada por el Sol.

b) Calcule la potencia que incide sobre la Tierra.

c) Calcule la temperatura promedio de la Tierra.

Nota: la forma en que la Tierra absorbe y emite energía es diferente a la de un cuerpo negro. Sin embargo es factible definir una temperatura equivalente  $T$ , como la temperatura

de equilibrio de la superficie si el planeta realmente fuera un sistema radiante sencillo. Radio del Sol:  $7.0 \times 10^8$  m, radio terrestre :  $6.4 \times 10^6$  m, distancia Tierra-Sol :  $1.5 \times 10^{11}$  m, temperatura de la superficie solar : 5500 K.

89.- Una cara de una lámina de oro está muy limpia, mientras que la otra se ha ennegrecido con humo de vela. Se coloca la lámina en una campana de vacío y se calienta a  $1000$  °C. ¿Que cara brilla más?