

Termodinámica y Mecánica Estadística I

Soluciones a los Problemas del Parcial 1 - 16 de Abril de 2019

Problema 1: Un sistema particular obedece las dos ecuaciones de estados siguientes:

$$T = 3A \frac{s^2}{v}, \quad P = A \frac{s^3}{v^2},$$

donde A es una constante positiva, s es la entropía molar y v el volumen molar.

- Encuentre la relación fundamental del sistema.
- Verifique que la relación fundamental encontrada es consistente con los postulados de la termodinámica.
- Encuentre el potencial químico en función de s y v .

Solución: Ya que se tienen T y p en términos de s y v convendrá trabajar en la representación fundamental $U(S, V, N) = Nu(s, v)$ donde

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = - \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s,$$

y

$$du = T ds - p dv = 3A \frac{s^2}{v} ds - A \frac{s^3}{v^2} dv.$$

Lo primero que hay que verificar es la condición de integrabilidad:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v \right)_s = \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} = \left(\frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s \right)_v = - \left(\frac{\partial p}{\partial s} \right)_v,$$

que –diferenciando las expresiones para T y p dadas– es efectivamente cierta. Con esto podemos integrar desde un estado de referencia (s_o, v_o) hasta (s, v) por el camino que mas nos guste. Por ejemplo: de (s_o, v_o) a $v = v_o$ constante hasta (s, v_o) , y luego a s constante hasta (s, v) . El resultado es

$$u(s, v) - u(s_o, v_o) = \frac{3A}{v_o} \int_{s_o}^s \xi^2 d\xi - As^3 \int_{v_o}^v \xi^{-2} d\xi = \frac{A}{v_o} (s^3 - s_o^3) + As^3 \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_o} \right) = A \left(\frac{s^3}{v} - \frac{s_o^3}{v_o} \right).$$

Entonces, con $U = Nu$, $S = Ns$, $V = Nv$ y definiendo $u_o := u(s_o, v_o)$

$$U(S, V, N) = Nu_o + AN \left(\frac{S^3}{N^2 V} - \frac{s_o^3}{v_o} \right).$$

La función $U(S, V, N)$ es efectivamente dos veces continuamente diferenciable en $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^+ \times \mathbb{R}^+$, homogénea de grado 1, con

$$T = 3A \frac{S^2}{NV} \geq 0$$

que se anula cuando $S = 0$. Además,

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S, V} = u_o - A \frac{s_o^3}{v_o} - A \frac{S^3}{VN^2}.$$

Notas:

- a) Se puede obtener μ a partir de la relación de Gibbs-Duhem $d\mu = -s dT + v dp$ pero hay que expresar dT y dp en términos de ds y dv .

$$dT = \frac{6As}{v} ds - \frac{3As^2}{v^2} dv, \quad dp = \frac{3As^2}{v^2} ds - \frac{2As^3}{v^3} dv;$$

con esto obtenemos

$$d\mu = -\frac{3As}{v} ds + \frac{As^3}{v^2} dv \quad (= -du);$$

de donde al integrar como en el caso de u :

$$\mu(s, v) = \mu(s_o, v_o) - A \left(\frac{s^3}{v} - \frac{s_o^3}{v_o} \right).$$

Observamos que $\mu(s_o, v_o) = u_o - 2As_o^3/v_o$.

- b) Expresando S y V como funciones de p, V , o bien de T, p , o T, v obtenemos

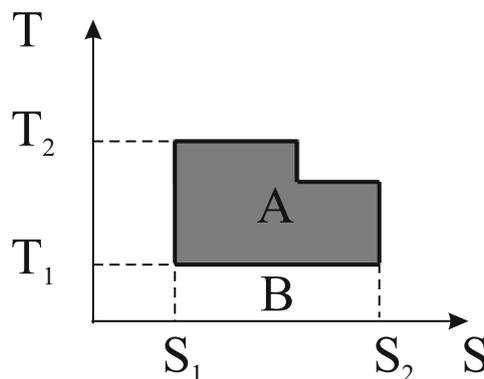
$$U(p, V, N) = N(u_o - p_o v_o) + pV,$$

$$U(T, p, N) = N \left(u_o - \frac{T_o^3}{27A^3 p_o} \right) + \frac{NT^3}{27A^3 p},$$

$$U(T, V, N) = N \left(u_o - \sqrt{\frac{T_o^3 v_o}{3A}} \right) + N \sqrt{\frac{T^3 V}{3AN}}.$$

Problema 2: Una máquina térmica realiza una transformación cíclica en el plano $T - S$ como la que se muestra en la figura, donde A denota el área de la región sombreada y B denota el área por debajo de ésta.

- a) Calcule la eficiencia η de esta máquina y compárela con la eficiencia de una máquina de Carnot funcionando entre las temperaturas T_1 y T_2 , y las entropías S_1 y S_2 .
- b) Muestre que una máquina térmica reversible que realice un ciclo arbitrario, limitado por las temperaturas T_1 y T_2 y las entropías S_1 y S_2 , no puede ser más eficiente que una máquina de Carnot operando entre T_1 y T_2 , S_1 y S_2 .



Solución:

- a) Para un ciclo reversible de Carnot operando entre las temperaturas T_2, T_1 con $T_2 > T_1$, y las entropías S_1, S_2 con $S_2 > S_1$, se tiene $Q_2 + Q_1 + W = 0$, donde Q_j es el calor transferido a temperatura T_j . Entonces

$$Q_1/Q_2 = -T_1/T_2, \quad \eta^c := -W/Q_2 = 1 - T_1/T_2.$$

En la maquina planteada, denotamos con (S', T') las coordenadas de la esquina no especificada en el gráfico ($T_1 < T' < T_2$, $S_1 < S' < S_2$). Tenemos $A = Q_2 + Q' + Q_1$, donde Q_2, Q' y Q_1 son, respectivamente el calor intercambiado a temperaturas T_2, T' y T_1 . El cálculo directo da ($\dot{d}Q = T dS$):

$$Q_2 = T_2(S' - S_1) > 0, \quad Q' = T'(S_2 - S') > 0, \quad Q_1 = T_1(S_1 - S_2) < 0.$$

Con las áreas especificadas en la figura,

$$Q_2 + Q' = A + B, \quad Q_1 = -B, \quad W = A.$$

Con esto

$$\eta := A/(Q_2 + Q') = \frac{A}{A+B} = 1 - \frac{B}{A+B} = 1 - \frac{T_1(S_2 - S_1)}{T_2(S' - S_1) + T'(S_2 - S')},$$

$$\eta^c - \eta = \frac{T_1(T_2 - T')(S_2 - S')}{T_2(S' - S_1) + T'(S_2 - S')},$$

y $\eta^c > \eta$ (lo que debe demostrarse en general en b)) ya que tanto el numerador como el denominador son positivos. Obsérvese que si $S' \rightarrow S_2$ entonces $T' \rightarrow T_2$ y viceversa; en ambos casos $\eta \rightarrow \eta^c$.

b) Comentarios al respecto en la clase del 23/04/19.

Problema 3: Para un gas a bajas densidades la expansión del virial puede ser truncada al primer orden, tal que la ecuación de estado toma la forma

$$P = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} B(T) \right]$$

Al mismo orden, la capacidad calorífica puede escribirse como

$$C_V = \frac{3}{2}nR - \frac{n^2R}{V} F(T)$$

- Encuentre $F(T)$ (suponiendo $B(T)$ dada) para que ambas ecuaciones sean termodinámicamente consistentes (*e.g.*, la energía interna U debe ser una función de estado).
- Calcule la energía interna del sistema.
- Calcule el *coeficiente de expansión térmica* $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,n}$ y la compresibilidad isotérmica $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,n}$
- Indique como podría calcular la capacidad calorífica a presión constante C_P .

Ayuda: Puede resultar útil la relación

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n} - P$$

Solución: Ambas “ec. de estado” se presentan como funciones de T y V . Tenemos

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,n}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T,n} = -p + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,n}.$$

a) y c) van en el mismo viaje. La condición de integrabilidad que garantiza que U es una función de estado es

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,n} &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n}\right)_{T,n} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n}\right)_{V,n} \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left[-p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n}\right]\right)_{V,n} = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} + T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{V,n} = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{V,n}. \end{aligned}$$

Calculamos directamente

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_{T,n} = \frac{n^2 R F}{V^2}, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,n} = \frac{nR}{V} \left[1 + \frac{nB}{V} + \frac{nTB'}{V}\right], \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_{V,n} = \frac{n^2 R}{V^2} [2B' + TB''] .$$

La condición de integrabilidad es entonces

$$F = T(2B' + TB'') = (T^2 B')' .$$

Ahora estamos en posición de integrar

$$du = c_V dT - \left[p - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right] dv$$

en dos pasos: $(T_o, v_o) \rightarrow (T, v_o)$ a $v = v_o$ constante y $(T, v_o) \rightarrow (T, v)$ a T constante. El resultado del primer paso es:

$$\begin{aligned} u(T, v_o) - u(T_o, v_o) &= \int_{T_o}^T \left(\frac{3R}{2} - \frac{R}{v_o} F(s)\right) ds \\ &= \frac{3R}{2}(T - T_o) - \frac{R}{v_o} \int_{T_o}^T (s^2 B'(s))' ds = \frac{3R}{2}(T - T_o) - \frac{R}{v_o} (T^2 B'(T) - T_o^2 B'(T_o)) . \end{aligned}$$

En el segundo paso obtenemos –ya que

$$p - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,n} = -\frac{n^2 R T^2 B'(T)}{V^2} = -\frac{R T^2 B'(T)}{v^2} -$$

$$u(T, v) - u(T, v_o) = R T^2 B'(T) \int_{v_o}^v s^{-2} ds = -R T^2 B'(T) \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_o}\right) ;$$

entonces

$$u(T, v) = u(T_o, v_o) + \frac{3R}{2}(T - T_o) + R \left(\frac{T_o^2 B'(T_o)}{v_o} - \frac{T^2 B'(T)}{v}\right) .$$

Luego

$$U(T, V, n) = nu(T_o, v_o) + \frac{3Rn}{2}(T - T_o) + n^2 R \left(\frac{T_o^2 B'(T_o)}{nv_o} - \frac{T^2 B'(T)}{V}\right) .$$

La homogeneidad de grado 1 en (V, n) es manifiesta. Observe que $U(T_o, nV_o, n) = nU(T_o, v_o, 1) = nu(T_o, v_o)$.

c) Para calcular la compresibilidad isotérmica calculamos la derivada más simple

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,n} = -\frac{nRT}{V^3}(V + 2nB) ;$$

y entonces

$$\kappa_T = \frac{1}{\frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{2nB}{V}\right)} = \frac{1}{p + \frac{n^2 R T B(T)}{V^2}} .$$

Para determinar el coeficiente de expansión térmica, derivamos con respecto a T la relación

$$pV = nRT(1 + nB/V)$$

lo que produce

$$p(\partial V/\partial T)_{p,n} = nR(1 + nB/V) + nRT[-(nB(\partial V/\partial T)_{p,n}/V^2) + nTB'/V].$$

o sea:

$$(\partial V/\partial T)_{p,n} = \frac{1 + (nB/V) + (nTB'/V)}{T((1/V) + (2nB/V^2))}$$

de modo que

$$\alpha = \frac{1}{T} \frac{1 + (nB/V) + (nTB'/V)}{1 + 2(nB/V)}.$$

Observación: De las expresiones exactas obtenemos expandiendo en potencias de la densidad $n/V = 1/v$,

$$\kappa_T = \frac{1}{p} \left(1 - \frac{n^2 RTB(T)}{V^2} + \mathcal{O}((n/V)^4) \right), \quad \alpha = \frac{1}{T} \left(1 - \frac{nB(T)}{V} + \frac{nTB'(T)}{V} + \mathcal{O}((n/V)^2) \right).$$

d) Con la relación termodinámica general $c_p - c_v = vT\alpha^2/\kappa_T$ tenemos todo lo necesario para calcular c_p .

G.A.R. 17/04/19