Termodinámica y Mecánica Estadística I

Segundo Parcial 2019 - Soluciones

Problema 1: La ecuación fundamental de un cierto sistema termodinámico está dada por la siguiente expresión:

$$U = \frac{S^3}{a^3 V n}\,, \qquad (\star)$$

donde U representa la energía interna, S la entropía, V el volumen, n el número de moles y a es una constante positiva con unidades apropiadas.

a) Discuta en que medida $(\star)$ cumple con los requisitos de una relación termodinámica fundamental.

b) Encuentre la ecuación fundamental para este sistema en la representación de Helmholtz

c) Encuentre la ecuación fundamental para este sistema en la representación Entalpía.

a) U es homogenea de grado 1 en (S, V, n) y

(1) $$T := \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} = \frac{3S^2}{a^3 V n} > 0\,.$$

Aunque no se pide, en el apéndice demuestro que $(S, V, n) \mapsto U(S, V, n)$ es convexa (en el cono $\{S, V, n) \in \mathbb{R}^3 : S > 0\,,\ V > 0\,,\ n > 0\}$).

b) De (1),

$$S(T, V, n) = \left(\frac{a^3 vNT}{3}\right)^{1/2}\,, \quad U(T, V, n) = U(S(T, V, n), V, n) = \left(\frac{a^3 V n}{3}\right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{3}\,.$$

Entonces

$$F(T, V, n) = U(T, V, n) - TS(T, V, n) = -\frac{2T^{3/2}}{3}\left(\frac{a^3 V n}{3}\right)^{1/2}\,.$$

Comentario: como se demostró en clases, $(T, V, n) \mapsto F(T, V, n)$ es cóncava en T y convexa en (V, n) en virtud de su definción como menos la transformada de Legendre de U respecto de la variable S.

c) Y, de

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n} = \frac{S^3}{a^3 n V^2} > 0\,,$$

$$V(S, p, n) = \left(\frac{S^3}{a^3 n p}\right)^{1/2}\,, \quad U(S, p, n) = U(S, V(S, p, n), n) = \frac{S^{3/2}\sqrt{p}}{a^{3/2}\sqrt{n}}\,,$$

y

$$H(S, p, n) = U(S, p, n) + pV(S, p, n) = 2\,\frac{S^{3/2}\sqrt{p}}{a^{3/2}\sqrt{n}}\,.$$

Comentario: Como se demostró en clases, $(S, p, n) \mapsto H(S, p, n)$ es cóncava en p y convexa en (S, n) en virtud de su definición como menos la transformada de Legendre de U respecto de V.

Problema 2: Se dispone de dos sistemas idénticos, con el mismo volumen V y el mismo número de moles n, que obedecen a la relación fundamental $(\star)$. Los dos sistemas se encuentra inicialmente a temperaturas T_{10} y T_{20} ($T_{10} > T_{20}$), respectivamente, y son utilizados únicamente como fuentes de calor en una máquina térmica cíclica con el propósito de extraer trabajo. Como consecuencia del proceso de extracción de trabajo de la máquina térmica, ambos sistemas llegan finalmente a una temperatura T_f.

c) Cuál es el rango de valores posible para la temperatura T_f?

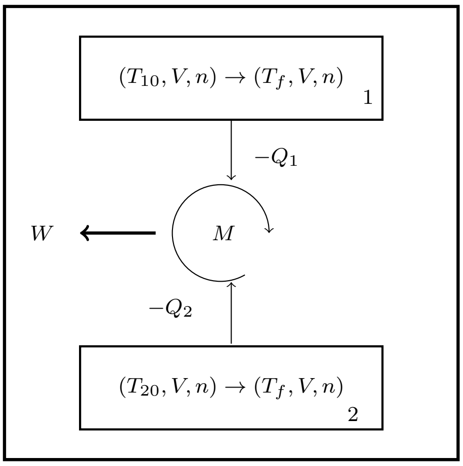
d) Cuál es la temperatura final T_f^* que corresponde al trabajo máximo entregado por la máquina térmica y cuál es la correspondiente cantidad de trabajo máximo W^* entregada?

Del problema anterior tenemos

$$U(T,V,n) = \left(\frac{a^3Vn}{3}\right)^{1/2} \frac{T^{3/2}}{3} = AT^{3/2} \ , \quad S(T,V,n) = \left(\frac{a^3Vn}{3}\right)^{1/2} T^{1/2} = BT^{1/2} \ .$$

Tanto A como B –que dependen del volumen y del número de moles– son positivas.
En un cambio de estado del sistema j de $(T_{j0}, V) \to (T_f, V)$ que sólo involucra transferencia de calor y no trabajo mecánico, tenemos

$$Q_j = \Delta U_j = A(T_f^{3/2} - T_{j0}^{3/2}) \ , \quad \Delta S_j = B(T_f^{1/2} - T_{j0}^{1/2}) \ .$$



El balance energético para la maquina cíclica M es

$$0 = \Delta U_M = Q - W \ ,$$

donde $Q = -Q_1 - Q_2$ es el calor total transferido por los sistemas 1 y 2 a M, y $-W$ es el trabajo mecánico realizado sobre la maquina (nos interesa $W > 0$ correspondiendo a trabajo realizado ppor M).
Aternativamente, el balance energético total es

$$0 = \Delta U_M + \Delta U_1 + \Delta_2 = -W - Q_1 - Q_2 \ .$$

Por lo tanto

$$W(T_f) = -Q_1 - Q_2 = -\Delta U_1 - \Delta_2 = A(T_{10}^{3/2} + T_{20}^{3/2} - 2T_f^{3/2})$$

que es una función decreciente (y cóncava) de T_f. Entonces

$$W(T_f) \geq 0 \iff T_f \leq T_{max} := \left(\frac{T_{10}^{3/2} + T_{20}^{3/2}}{2}\right)^{2/3} \ ,$$

con igualdad a la izq. si y sólo si la hay a la derecha. $W = 0$ corresponde a $Q_1 = -Q_2$ y esto a un proceso de transferencia de calor directo entre los sistemas $1, 2$.

Observo que el mapa $0 < x \mapsto x^\alpha$ es estrictamente creciente para $\alpha > 0$ y estrictamente cóncavo (resp. convexo) para $0 < \alpha \leq 1$ (resp. $\alpha \geq 1$). Por lo tanto

$$T_{max} = \left(\frac{T_{10}^{3/2} + T_{20}^{3/2}}{2}\right)^{2/3} > \frac{1}{2}(T_{10} + T_{20}) > T_{20} \ ,$$

$$T_{max} = \left(\frac{T_{10}^{3/2} + T_{20}^{3/2}}{2} \right)^{2/3} < \left(\frac{T_{10}^{3/2} + T_{10}^{3/2}}{2} \right)^{2/3} = T_{10} \ .$$

El balance entrópico total es

$$0 \leq \Delta S_{tot} = \Delta S_M + \Delta S_1 + \Delta S_2 = \Delta S_1 + \Delta S_2 = B[2(T_f)^{1/2} - (T_{10})^{1/2} - (T_{20})^{1/2}] \ ,$$

por la segunda ley; con igualdad para el caso de que el proceso completo sea reversible. Ahora,

$$\Delta S_{tot}(T_f) = B[2(T_f)^{1/2} - (T_{10})^{1/2} - (T_{20})^{1/2}] \ ,$$

es una función estrictamente creciente (y cóncava) de la temperatura final T_f. Por tanto

$$T_f \geq T_{min} := \left(\frac{T_{10}^{1/2} + T_{20}^{1/2}}{2} \right)^2 \ .$$

Por lo antedicho sobre $0 < x \mapsto x^\alpha$,

$$T_{min} = \left(\frac{T_{10}^{1/2} + T_{20}^{1/2}}{2} \right)^2 < \frac{1}{2}(T_{10} + T_{20}) < T_{10} \ ;$$

$$T_{min} = \left(\frac{T_{10}^{1/2} + T_{20}^{1/2}}{2} \right)^2 > \left(\frac{T_{20}^{1/2} + T_{20}^{1/2}}{2} \right)^2 = T_{20} \ .$$

Combinando las desigualdades obtenidas (observese que $T_{min} < (T_{10} + T_{20})/2 < T_{max}$):

(2) $$\boxed{0 < T_{20} < T_{min} \leq T_f \leq T_{max} < T_{10}} \ .$$

Con todo esto tenemos

(3) $$\boxed{0 = W(T_{max}) \leq W(T_f) \leq W(T_{min}) =: W_{max}} \ ,$$

donde las igualdades son estrictas si $T_{min} < T_f < T_{max}$ y W_{max} se realiza para el caso donde todos los procesos involucrados sean reversibles –en concordancia con el Teorema del Trabajo Máximo. Calculamos

(4) $$\boxed{W_{max} = \frac{B}{4}(\sqrt{T_{10}} - \sqrt{T_{20}})(T_{10} - T_{20})} \ ,$$

y $T_f^* = T_{min}$. Las relaciones (2,3,4) responden todas las preguntas.

Chequeo si las expectativas sobre los signos de Q_1 y Q_2 son correctas.

$$Q_1 = \Delta U_1 = A(T_f^{3/2} - T_{10}^{3/2}) < 0 \ , \ \ Q_2 = \Delta U_1 = A(T_f^{3/2} - T_{20}^{3/2}) > 0 \ ,$$

por las desigualdades obtenidas siendo que $0 < x \mapsto x^{3/2}$ es estrictamente creciente. Efectivamente, el sistema 1 que es el más caliente pierde calor que entrega a M; parte de este calor es transferido por M al sistema 2 más frio.

Por último calculo el cambio entrópico para $T_f = T_{max}$ que corresponde al proceso irreversible de transferencia de calor directa entre los sistemas $1, 2$:

$$\Delta S_{tot}(T_{max}) = B(2\sqrt{T_{max}} - \sqrt{T_{10}} - \sqrt{T_{20}}) = B\left(2\left(\frac{T_{10}^{3/2} + T_{20}^{3/2}}{2} \right)^{1/3} - \sqrt{T_{10}} - \sqrt{T_{20}} \right) > 0 \ ,$$

donde la desigualdad es consecuencia de la concavidad estricta del mapa $0 < x \mapsto x^{1/3}$.

Problema 3:

a) Muestre que

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v .$$

b) Considere un fluido de van der Waals cuya ecuación de estado es $\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT$.

b$_1$) Muestre que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} ,$$

y estudie la dependencia en el volumen a temperatura constante de la capacidad calorífica a volumen constante.

b$_2$) Muestre que la temperatura de inversión[1] definida como aquella para la cual

$$T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v ,$$

está dada por

$$2a\left(\frac{v-b}{v}\right)^2 = bRT .$$

a) Con $c_v = (\partial u/\partial T)_v$

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right)_v .$$

Pero

$$(5) \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_s + \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_v\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T \overset{M}{=} -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

usando una relación de Maxwell en M. Con esto

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(-p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right)\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v + T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v .$$

Alternativa:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial v}T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right)_T = T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\right)_v \overset{M}{=} T\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right)_v = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v .$$

b)

b$_1$) Con (5),

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = -p + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v .$$

Pero con

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} , \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} ,$$

se obtiene la relación buscada.
Tenemos

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right)_v = \left(\frac{\partial (a/v^2)}{\partial T}\right)_v = 0 ;$$

o, alternativamente

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v = T\left(\frac{\partial (R/(v-b))}{\partial T}\right)_v = 0 .$$

En todo caso c_v y por ende C_v son independientes del volumen a temperatura y masa constantes.

[1] para esta temperatura el coeficiente de Joule-Thomson $(\partial p/\partial T)_h = v(T\alpha - 1)/c_p$ cambia de signo.

b$_2$) derivando la ec de estado de van der Waals obtengo

$$R\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -\frac{2a}{v^3}(v-b) + (p + av^{-2}) = -\frac{2a}{v^3}(v-b) + \frac{RT}{v-b} \ .$$

La ec. diferencial es equivalente a

$$T = v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \stackrel{!}{=} \frac{-2a(v-b)}{v^2 R} + \frac{Tv}{v-b} = \frac{-2a(v-b)^2 + RTv^3}{Rv^2(v-b)} \ ;$$

o sea

$$RTv^2(v-b) = RTv^3 - 2a(v-b)^2 \iff -bRTv^2 = -2a(v-b)^2 \ ,$$

que es equivalente a la relación dada.

Apéndice: Convexidad de $U(S, V, n)$

La convexidad de $U(S, V, n)$

$$\begin{gather} U(\lambda S_1 + (1-\lambda)S_2, \lambda V_1 + (1-\lambda)V_2, \lambda n_1 + (1-\lambda)n_2) \notag \\ \leq \tag{6} \\ \lambda U(S_1, V_1, n_1) + (1-\lambda)U(S_2, V_2, n_2) \ , \ \ 0 < \lambda < 1 \ , \notag \end{gather}$$

es equivalente a que el Hessiano de U

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} U_{SS} & , & U_{SV} & , & U_{Sn} \\ U_{VS} & , & U_{VV} & , & U_{Vn} \\ U_{nS} & , & U_{nV} & , & U_{nn} \end{pmatrix} \ ,$$

es positivo semi-definido. Esto a su vez es equivalente a que todos los menores principales son no-negativos: $U_{SS} \geq 0$, $U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2 \geq 0$, $det(H) \geq 0$. Calculando las derivadas parciales, obtengo

$$\mathbb{H} = \begin{pmatrix} \frac{6S}{a^3 V n} & , & -\frac{3S^2}{a^3 V^2 n} & , & -\frac{3S^2}{a^3 V n^2} \\ -\frac{3S^2}{a^3 V^2 n} & , & \frac{2S^3}{a^3 V^3 n} & , & \frac{S^3}{a^3 V^2 n^2} \\ \frac{3S^2}{a^3 V n^2} & , & \frac{S^3}{a^3 V^2 n^2} & , & \frac{2S^3}{a^3 V n^3} \end{pmatrix} \ ,$$

Los elementos diagonales son positivos. Tenemos

$$U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2 = 3\frac{S^4}{a^6 V^4 n^2} > 0 \ , \ \ det(\mathbb{H}) = 24\frac{S^7}{a^9 V^5 n^5} > 0 \ .$$

Esto comprueba que $U(S, V, n)$ es estrictamente convexa. Hay entonces desigualdad estricta en (6) cuando $(S_1, V_1, n_1) \neq (S_2, V_2, n_2)$.

G.A.R. 21-22/05/19