



TERMODINÁMICA

Corrección de la Tarea 3

Universidad del Chile, Facultad de Ciencias,
Departamento de Física, Santiago, Chile

Ayudante: FELIPE GONZÁLEZ

Profesor: RODRIGO FERRER

Última corrección

30 de agosto de 2007

Problema 1

La ecuación fundamental está dada por

$$S = NA + NR \ln \frac{U^{\frac{3}{2}} V}{N^{\frac{5}{2}}} - N_1 R \ln \frac{N_1}{N} - N_2 R \ln \frac{N_2}{N},$$

donde $N = N_1 + N_2$. Definimos el símbolo $N_{1f}^{(1)}$ para denotar la cantidad final de moles de partículas del primer componente en la cámara (1), definiendo análogamente los símbolos para las energías y número de moles del segundo componente.

Un cambio infinitesimal en la entropía está dado por

$$\begin{aligned} dS &= dS^{(1)} + dS^{(2)} \\ &= \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}} dV^{(1)} \\ &\quad + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial N_1^{(1)}} \right)_{S^{(1)}, V_1^{(1)}, N_2^{(1)}} dN_1^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial N_2^{(1)}} \right)_{S^{(1)}, V_1^{(1)}, N_1^{(1)}} dN_2^{(1)} \\ &\quad + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, N_1^{(2)}, N_2^{(2)}} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, N_1^{(2)}, N_2^{(2)}} dV^{(2)} \\ &\quad + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial N_1^{(2)}} \right)_{S^{(2)}, V_1^{(2)}, N_2^{(2)}} dN_1^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial N_2^{(2)}} \right)_{S^{(2)}, V_1^{(2)}, N_1^{(2)}} dN_2^{(2)}. \end{aligned}$$

Como $N_2^{(1)}$, $N_2^{(2)}$, $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$ son constantes, tenemos $dN_2^{(1)} = dN_2^{(2)} = dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0$. Además, como el sistema es cerrado, se cumple

$$N_i = N_f = N_{1i}^{(1)} + N_{2i}^{(1)} + N_{1i}^{(2)} + N_{2i}^{(2)} = N_{1f}^{(1)} + N_{2f}^{(1)} + N_{1f}^{(2)} + N_{2f}^{(2)},$$

por lo que

$$N_{1i}^{(1)} + N_{1i}^{(2)} = N_{1f}^{(1)} + N_{1f}^{(2)} = \text{const} \quad (1.1)$$

De esta última relación, obtenemos que

$$dN_1^{(1)} = -dN_1^{(2)} \quad (1.2)$$

Que el sistema sea cerrado también implica que

$$U = U_i^{(1)} + U_i^{(2)} = U_f^{(1)} + U_f^{(2)} = \text{const}, \quad (1.3)$$

por lo que $dU^{(1)} = -dU^{(2)}$. Usando estos resultados, podemos simplificar el cambio en la entropía a

$$\begin{aligned} dS &= \left[\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, N_1^{(1)}, N_2^{(1)}} - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, N_1^{(2)}, N_2^{(2)}} \right] dU^{(1)} \\ &+ \left[\left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial N_1^{(1)}} \right)_{S^{(1)}, V_1^{(1)}, N_2^{(1)}} - \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial N_1^{(2)}} \right)_{S^{(2)}, V_1^{(2)}, N_2^{(2)}} \right] dN_1^{(1)} \\ &= 0 \end{aligned}$$

en el equilibrio. Como los procesos de cambio de energía y materia son independientes, los términos que acompañan a $dU^{(1)}$ y $dN_1^{(1)}$ en la ecuación anterior, son cero. Calculando las derivadas, el primero término igualado a cero nos permite concluir que

$$\frac{U_f^{(1)}}{U_f^{(2)}} = \frac{N_{1f}^{(1)}}{N_{1f}^{(2)}}. \quad (1.4)$$

Igualando el segundo término a cero después de haber calculado las respectivas derivadas, obtenemos

$$\ln \left[\left(\frac{U_f^{(1)}}{U_f^{(2)}} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V_f^{(1)}}{V_f^{(2)}} \right) \left(\frac{N_f^{(2)}}{N_f^{(1)}} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{N_{1f}^{(2)}}{N_{1f}^{(1)}} \right) \right] = 0,$$

de donde, usando el hecho de que $V_f^{(1)} = V_f^{(2)}$ y la relación (1.4), obtenemos

$$N_{1f}^{(1)} = N_{1f}^{(2)}. \quad (1.5)$$

Usando (1.1) y la relación anterior, obtenemos

$$N_{1f}^{(1)} = N_{1f}^{(2)} = 0,75. \quad (1.6)$$

Ahora,

$$\left(\frac{\partial S^{(j)}}{\partial U^{(j)}} \right)_{V^{(j)}, N_1^{(j)}, N_2^{(j)}} = \frac{1}{T^{(j)}} = \frac{3}{2} \frac{N^{(j)} R}{U^{(j)}}, \quad (j = 1, 2) \quad (1.7)$$

por lo que la temperatura en cada cámara será

$$T_f^{(1)} = T_f^{(2)} = 272,72, \quad (1.8)$$

ya que $N^{(j)} = N_i^{(j)} = N_f^{(j)} = 2,75$ y, usando (1.7), $U^{(j)} = U_i^{(j)} = U_f^{(j)} = 9353,78 [J]$. Para calcular las presiones, notamos que

$$\frac{P^{(j)}}{T^{(j)}} = \left(\frac{\partial S^{(j)}}{\partial V^{(j)}} \right)_{U^{(j)}, N_1^{(j)}, N_2^{(j)}} = \frac{N^{(j)} R}{V^{(j)}}. \quad (j = 1, 2) \quad (1.9)$$

Usando los resultados anteriormente obtenidos, concluimos que

$$\begin{aligned} P_f^{(1)} &= 6,15 [atm] \\ P_f^{(2)} &= 5,59 [atm] \end{aligned}, \quad (1.10)$$

que era lo que se pedía¹.

¹Espero que las tareas siguientes sean redactadas de la forma en que acabo de hacerlo (y mejor): Numerar ecuaciones, citarlas, no asumir nada que no haya demostrado (como temp. finales iguales), claridad en los reemplazos, subíndices correctos en las derivadas, etc. Especialmente para los "TeXcritores": no es necesario desarrollar las derivadas, ustedes y yo sabemos hacerlo, por lo que pueden presentar sus resultados sin necesidad de escribir tanto, siempre que no se salten pasos "poco obvios".

Problema 2

De la primera ley de la termodinámica,

$$dU = \dot{d}Q + \dot{d}W = T dS + \dot{d}W$$

obtenemos

$$dQ = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV,$$

que para un gas ideal ($U = cPV = cNRT$), se traduce en

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} (cNR dT) + \left(\frac{NR}{V}\right) dV \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{NR}{V}\right) dV \\ &= \frac{1}{T} C_V dT + \left(\frac{NR}{V}\right) dV \end{aligned}$$

Integrando, obtenemos

$$\Delta S = C_V \ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \ln \left(\frac{V_2}{V_1}\right), \quad (2.1)$$

ya que $N = 1$.

Problema 3

Aplicando los postulados 4 de la termodinámica, nos damos cuenta que la tercera y cuarta ecuación no pueden representar un sistema termodinámico (el tercero por no ser aditivo, y el cuarto por tener temperatura cero a una entropía distinta de cero), por lo que sólo nos preocuparemos de los dos primeros:

3.1. Sistema 1

Tenemos una entropía

$$S = \left(\frac{R}{\theta}\right)^{\frac{1}{2}} [NU]^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-V^2}{2N^2v_0^2}\right) \quad (3.1)$$

de donde, calculando $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}$, obtenemos

$$U = \frac{ST}{2}, \quad (3.2)$$

que al reemplazar en (3.1) resulta

$$S = \frac{NRT}{2\theta} \exp\left(-\frac{V^2}{2N^2v_0^2}\right). \quad (3.3)$$

Como $C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N}$, obtenemos directamente

$$\boxed{C_V = \frac{NRT}{2\theta} \exp\left(-\frac{V^2}{2N^2v_0^2}\right)} \quad (3.4)$$

Para obtener $K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}$, necesitamos $V = V(P, T, N)$. Notamos que

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

de donde obtenemos

$$PN^2v_0^2 = -SVT. \quad (3.5)$$

Luego

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{T}{N^2v_0^2} \left(\frac{\partial(SV)}{\partial V} \right)_{T,N} = -\frac{T}{N^2v_0^2} \left[V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} + S \right].$$

No conocemos la derivada del lado derecho (ya que T constante no es lo mismo que U constante). Para solucionar este perpance, usamos la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (3.6)$$

cuya derivada si conocemos (gracias a (3.5)), obteniendo

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} = -\frac{V}{N^2v_0^2} \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} + S \right] = -\frac{V}{N^2v_0^2} \left[C_V - \frac{PN^2v_0^2}{VT} \right]. \quad (3.7)$$

Luego, volviendo a nuestro problema de determinar K_T , tenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} &= -\frac{T}{N^2v_0^2} \left[V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} + S \right] \\ &= -\frac{T}{N^2v_0^2} \left[V \left(-\frac{V}{N^2v_0^2} \left[C_V - \frac{PN^2v_0^2}{VT} \right] \right) - \frac{PN^2v_0^2}{VT} \right]. \end{aligned}$$

Multiplicando por $-V$ y elevando luego a -1 , obtenemos K_T :

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{TV^2C_V}{N^2v_0^2} - \frac{PV}{N^2v_0^2} + \frac{P}{T} \right)^{-1}, \quad (3.8)$$

donde C_V está calculado en (3.4).

Para calcular $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N}$ necesitamos $S = S(P, T, N)$. Para ello, ocupamos nuevamente la relación (3.5), de donde obtenemos

$$\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_{T,N} = -\frac{T}{N^2v_0^2} \left(\frac{\partial(SV)}{\partial S} \right)_{T,N} = -\frac{T}{N^2v_0^2} \left[V + S \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N}^{-1} \right],$$

de la cual, al reemplazar (3.7), luego elevando a -1 y después multiplicando por T , se obtiene

$$C_P = -N^2v_0^2 \left(V + \frac{PN^4v_0^4}{TVC_V - PN^2v_0^2} \right)^{-1} \quad (3.9)$$

Para calcular $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N}$ necesitamos $V = V(T, P, N)$. Derivando (3.5) respecto a T manteniendo P constante, tenemos

$$0 = \left[VT \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} + ST \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} + SV \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_{P,N} \right] = C_P V + ST\alpha + SV$$

Despejando α , y reemplazando S de (3.5), obtenemos

$$\alpha = \frac{C_P T V^2 - P N^2 v_0^2 V}{T P N^2 V_0^2} \quad (3.10)$$

3.2. Sistema 2

Tenemos una entropía

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} (N V U)^{\frac{1}{3}} \quad (3.11)$$

de la cual deducimos, gracias a las ecuaciones de estado,

$$S = 3 \frac{V P}{T} \quad (3.12)$$

y

$$S = 3 \frac{U}{T}. \quad (3.13)$$

Para calcular C_P necesitamos $S = S(T, P, N)$. De la ecuación (3.11) obtenemos

$$\frac{S^3}{\beta^3 N} = U V,$$

donde $\beta = \frac{R^2}{v_0 \theta}$. De la ecuación (3.13), reemplazando (3.13), obtenemos

$$V = \frac{3 S^3}{\beta^3 N T}. \quad (3.14)$$

Reemplazando esta ecuación en (3.12), obtenemos

$$S = \frac{\beta^3 N T^2}{9 P}$$

de donde obtenemos

$$C_P = \frac{2 \beta^3 T^2}{9 P}. \quad (3.15)$$

Para obtener C_V , necesitamos $S = S(V, T, N)$, el cual lo obtenemos de (3.14):

$$S = \sqrt{\frac{\beta^3 T V N}{3}}$$

y, por lo tanto

$$C_V = \frac{1}{2 N} \sqrt{\beta^3 T V N}. \quad (3.16)$$

De las relaciones (3.11) y (3.12), obtenemos

$$V = \frac{\beta^3 T^3 N}{27 P^2}, \quad (3.17)$$

relación de la cual obtenemos directamente K_T :

$$\boxed{K_T = 2\frac{V}{T}}. \quad (3.18)$$

Para obtener α , necesitamos $V = V(T, P, N)$, es decir, (3.17), de donde obtenemos

$$\boxed{\alpha = \frac{3}{T}}. \quad (3.19)$$