



# TERMODINÁMICA

## Corrección de la Tarea 8

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

**Ayudante:** FELIPE GONZÁLEZ

**Profesor:** RODRIGO FERRER

Última corrección

18 de noviembre de 2007

---

### Problema 1

Para un gas de Van der Waals, las ecuaciones de estado son

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + \frac{a}{v}}, \quad (1.1)$$

y por

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}. \quad (1.2)$$

De la ecuación de conservación de la energía obtenemos

$$\begin{aligned} ds &= \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \\ &= \left( \frac{cR}{u + \frac{a}{v}} \right) du + \left[ \frac{R}{v - b} - \frac{a}{v^2} \left( \frac{cR}{u + \frac{a}{v}} \right) \right] dv \end{aligned}$$

Como las derivadas cruzadas son iguales, podemos integrar. Entonces

$$s - c_1 = cR \ln \left( u + \frac{a}{v} \right) + R \ln(v - b) - \int \frac{a}{v^2} \left( \frac{cR}{u + \frac{a}{v}} \right) dv,$$

con  $c_1 \in \mathbb{R}$ . Sea  $\varphi(v)$  la función que resulta de calcular la integral que sobra a la derecha. Luego

$$\left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_u = cR \frac{(-a/v^2)}{u + \frac{a}{v}} + \frac{R}{v - b} - \varphi'(v) = \frac{P}{T} = \frac{R}{v - b} - \frac{a}{v^2} \left( \frac{cR}{u + \frac{a}{v}} \right).$$

Por lo tanto  $\varphi'(v) = 0$ , lo que implica que  $\varphi(v) = c_2 \in \mathbb{R} \forall v$ . Con esto

$$s - c_1 = cR \ln \left( u + \frac{a}{v} \right) + R \ln(v - b) - \varphi(v),$$

es decir,

$$\boxed{S = NR \ln \left( (v - b) \left( u + \frac{a}{v} \right)^c \right) + S_0.} \quad (1.3)$$

En esta ecuación se definió  $S_0 = N(c_1 - c_2)$ . El lector podrá comprobar que de esta ecuación se pueden recobrar las ecuaciones de estado.

### 1.1. Representación de Helmholtz: $F = U - TS$ .

De la ecuación (1.1) obtenemos

$$u = cRT - \frac{a}{v}.$$

Sustituyendo esta ecuación en (1.3), obtenemos

$$S = NR \ln((v-b)(cRT)^c) + S_0. \quad (1.4)$$

Por lo tanto

$$F = U - TS = cNRT - \frac{aN^2}{V} - TNR \ln((v-b)(cRT)^c) + S_0. \quad (1.5)$$

### 1.2. Representación de Gibbs: $G = U - TS + PV$ .

Es claro, de la ecuación (1.2), que

$$P(v-b)v^2 = RTv^2 - a(v-b),$$

luego

$$v^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)v^2 + \frac{av}{P} - \frac{ab}{P} = 0.$$

Haciendo la sustitución  $x = v - \frac{1}{3}\left(b + \frac{RT}{P}\right)$  obtenemos

$$\begin{aligned} 0 &= \left[ x^3 + x^2 \left(b + \frac{RT}{P}\right) + x \left(b + \frac{RT}{P}\right)^2 + \frac{1}{27} \left(b + \frac{RT}{P}\right)^3 \right] \\ &\quad - \left[ \left(b + \frac{RT}{P}\right)x^2 + \frac{2}{3} \left(b + \frac{RT}{P}\right)^2 + \frac{1}{9} \left(b + \frac{RT}{P}\right)^3 \right] \\ &\quad + \frac{a}{P}x + \frac{a}{3P} \left(b + \frac{RT}{P}\right) - \frac{ab}{P}, \end{aligned}$$

lo cual es equivalente a

$$x^3 + \left[ \frac{1}{3} \left(b + \frac{RT}{P}\right)^2 + \frac{a}{P} \right] x - \left[ \frac{2}{27} \left(b + \frac{RT}{P}\right)^3 - \frac{a}{3P} \left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{ab}{P} \right] = 0.$$

Sean

$$p \equiv \frac{1}{3} \left(b + \frac{RT}{P}\right)^2 + \frac{a}{P} \quad (1.6)$$

y

$$q \equiv \frac{2}{27} \left(b + \frac{RT}{P}\right)^3 - \frac{a}{3P} \left(b + \frac{RT}{P}\right) + \frac{ab}{P}. \quad (1.7)$$

De esta forma, obtenemos una ecuación del tipo

$$x^3 + px = q.$$

Recordando nuestros conocimientos de Álgebra I, recordamos que una ecuación cúbica siempre tiene por lo menos una solución real. Además aprendimos que las soluciones a esta ecuación están dadas por la fórmula de Cardano:

$$x = \sqrt[3]{\frac{q}{2} + \sqrt{\left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3}} - \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\left(\frac{q}{2}\right)^2 + \left(\frac{p}{3}\right)^3}}. \quad (1.8)$$

Con esto, tenemos el valor de  $v$  completamente determinado. Ahora, de la ecuación (1.1) tenemos

$$U = cNRT - \frac{aN}{v}.$$

Usando esta última ecuación, además de (1.3), el potencial de Gibbs queda

$$\begin{aligned} G &= U - TS + PV \\ &= cNRT - \frac{aN}{v} - T[NR \ln((v-b)(cRT)^c) + S_0] + PNv \\ &= cNRT - \frac{aN}{x + \frac{1}{3}\left(b + \frac{RT}{p}\right)} - TNR \ln \left[ \left( x + \frac{1}{3}\left(b + \frac{RT}{p}\right) - b \right) (cRT)^c \right] \\ &\quad - TS_0 + PN \left( x + \frac{1}{3}\left(b + \frac{RT}{p}\right) \right), \end{aligned}$$

con los valores de  $x$ ,  $p$  y  $q$  dados por (1.8), (1.6) y (1.7), respectivamente.

### 1.3. Representación de Entalpía: $H = U + PV$ .

Para obtener la entalpía, necesitamos obtener  $U = U(S, P, N)$ , es decir, primeramente debemos sustituir  $T$  en función de  $S$ . Esto último es sencillo a partir de (1.4), ya que

$$T = \frac{1}{cR}(v-b)^{-\frac{1}{c}} \exp\left(\frac{S-S_0}{cNR}\right).$$

El problema está ahora cuando deseamos sustituir  $v$  en función de  $P$ . De las ecuaciones de estado tenemos  $P = (T, V, N)$ , por los que podemos encontrar  $V = (T, P, N)$ . Esto ya lo habíamos obtenido en la sección anterior:

$$V = Nv = x + \frac{1}{3}\left(b + \frac{RT}{P}\right), \quad (1.9)$$

donde  $x = x(T, P)$ . Como ya encontramos  $T = T(S, V, N)$ , basta reemplazarlo en (1.9) para obtener  $V = V(V, S, P, N)$ . Esta sustitución deja términos  $v$  al reemplazarlos en  $x$ , que hay que despejar para encontrar finalmente  $V = V(S, P, N)$ . Esta última sustitución es imposible de hacer analíticamente, es decir, no podemos encontrar una expresión para  $V$  en función de  $S$ ,  $P$  y  $N$ . Este es un ejemplo, tal como vimos en la tarea anterior, de transformadas de Legendre que existen, pero que su valor sólo puede ser encontrado usando métodos numéricos.

## Problema 2

La relación de Euler nos dice que

$$U = TS - PV + \mu N,$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} G &= U - TS + PV \\ &= TS - PV + \mu N - TS + PV \\ &= \mu N. \end{aligned}$$

Como para el gas ideal se tiene

$$\frac{\mu}{T} = \frac{5}{2}NR - R \ln \left[ \left( \frac{U}{U_0} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{V}{V_0} \right) \left( \frac{N}{N_0} \right)^{-\frac{5}{2}} \right]$$

y

$$U = \frac{3}{2}NRT,$$

obtenemos  $\mu = \mu(T, V, N)$ , con lo cual afirmamos que

$$G = N\mu(T, V, N) = G(T, V, N).$$

### Problema 3

De la ecuación de conservación de energía

$$dU = T dS - P dV$$

tenemos

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{P}{T} dV.$$

Recordamos que, cuando  $V$  es constante,  $dU = dQ$ , luego  $C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_V$ , por lo tanto, como el oxígeno puede ser considerado como un gas ideal ( $PV = NRT$ ), podemos expresar su diferencial de entropía como

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + NR \frac{dV}{V}.$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} S - S_0 &= \int \frac{Nc_P - NR}{T} dT + NR \int \frac{dV}{V} \\ &= N \int \left( \frac{A}{T} + B + CT - \frac{R}{T} \right) dT + NR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \\ &= NA \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + NB(T - T_0) + \frac{C}{2}(T^2 - T_0^2) - R \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + NR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right). \end{aligned}$$

La energía interna está dada por  $dU = C_V dT$ , por lo tanto

$$\begin{aligned} U - U_0 &= \int C_P - NR \\ &= N \int (A + BT + CT^2 - R) dT \\ &= NA(T - T_0) + \frac{B}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{C}{3}(T^3 - T_0^3) - R(T - T_0). \end{aligned}$$

Finalmente

$$\begin{aligned} F &= U - TS \\ &= U_0 + NA(T - T_0) + \frac{B}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{C}{3}(T^3 - T_0^3) - R(T - T_0) \\ &\quad + TS_0 + TNA \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + TNB(T - T_0) + T \frac{C}{2}(T^2 - T_0^2) - TR \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + NRT \ln \left( \frac{V}{V_0} \right). \end{aligned}$$