Termodinámica

Corrección de la Tarea 10

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

Ayudante: Felipe González
Profesor: Rodrigo Ferrer

Última corrección

November 20, 2007

Problema 1

Para demostrar que las ecuaciones de estado de un gas ideal cumplen con los criterios de estabilidad intrinseca, debemos probar que $U_{SS} \leqslant 0$, $U_{VV} \leqslant 0$ y $U_{SS}U_{VV} - U_{SV}^2 \geqslant 0$, considerando

$$U = cPV = cNRT$$

1.1 Primer Criterio: $U_{SS} \geqslant 0$.

Para un gas ideal, $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = cNR$ y $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\frac{NRT}{P^2} = \frac{1}{P}$. Luego

$$\begin{aligned} U_{SS} &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \\ &= \frac{T}{C_V} \\ &= \frac{T}{cNR} \geqslant 0. \end{aligned}$$

1.2 Segundo Criterio: $U_{VV} \geqslant 0$.

$$\begin{aligned} U_{VV} &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S \\ &= -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S \\ &= \frac{1}{V}\frac{1}{K_S} \\ &= \frac{1}{V}\frac{C_P}{C_V K_T} \\ &= \frac{1}{V}\frac{C_V + NR}{C_V K_T} \\ &= \frac{1}{V}\frac{cNR + NR}{cNRK_T} \\ &= \frac{(1+c)}{c}\frac{P}{V} \geqslant 0. \end{aligned}$$

Problema 2

a) $F = A\sqrt{\frac{N^5T}{V^3}}$. Para este sistema,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V &= -\frac{A}{4T^2}\sqrt{\frac{N^5T}{V^3}} \leqslant 0,\\ \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T &= \frac{15}{4}\frac{A}{V^2}\sqrt{\frac{N^5T}{V^3}} \geqslant 0,\end{aligned}$$

por lo tanto, el sistema es estable.

b) $G = B\sqrt{T}P^2N$. Como

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = 2BN\sqrt{T} \geqslant 0,$$

el sistema es inestable.

c) $H = \frac{CS^2\sqrt{P}}{N}$. Como

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2}\right)_P &= \frac{2C\sqrt{P}}{N} \geqslant 0,\\ \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_S &= -\frac{CS^2}{4NP^{\frac{3}{2}}} \leqslant 0,\end{aligned}$$

el sistema es estable.

d) $U = D\sqrt{\frac{S^3V^4}{N^5}}$. Como

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_V &= \frac{3D}{4S^2}\sqrt{\frac{S^3V^4}{N^5}} \geqslant 0,\\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_S &= \frac{2D}{V^2}\sqrt{\frac{S^3V^4}{N^5}} \geqslant 0,\end{aligned}$$

el sistema es estable.

Problema 3

Sabemos que un criterio de estabilidad es

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \leqslant 0$$

y que un gas de Van der Waals tiene ecuación de estado

$$P = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{N^2a}{V^2}.$$

Aplicando el criterio de estabilidad, tenemos

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V}\right)\right)_T \\ &= N\left(\frac{2aN}{V^3} - \frac{RT}{(V-bN)^2}\right) \leqslant 0.\end{aligned}$$

Esta ecuación es equivalente a

$$V^3 - \frac{2Na}{RT}V^2 + \frac{2aN}{RT}(2bN)V - \frac{2aN}{RT}b^2N \geqslant 0,$$

es decir, debemos ver cuando esta función de V es mayor que cero. Claramente eso depende de los parámetros a y b. En el siguiente gráfico se muestra que para $a = -3$ y $b = -3$.

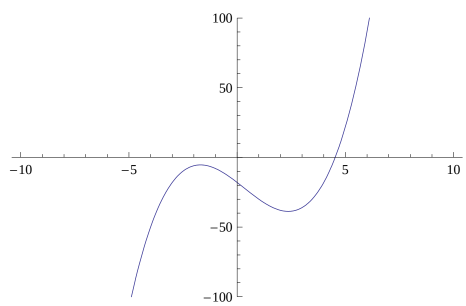

Figure 1: V es mayor que cero desde 4.5 en adelante, aproximadamente.