

Taller 2

$$\begin{aligned}C_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, & C_P &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P, & B &= -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \\C_P &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P, & C_V &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \\ \beta &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, & \kappa &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z &= \frac{1}{(\partial y / \partial x)_z}, & \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y &= -1.\end{aligned}$$

1. Consideremos que la energía interna de un sistema termodinámico sea una función de T y P, obtenga las siguientes ecuaciones:

- $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = C_P - PV\beta.$
- $\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = PV\kappa - (C_P - C_V) \frac{\kappa}{\beta}.$

Respuesta a Problema 1

a. Dado que la energia interna es funcion de T y P, entonces:

$$U = U(T, P) \quad (1)$$

Por lo tanto, la diferencial total de U es:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP \quad (2)$$

Por otro lado de la primera ley de la termodinamica tenemos que:

$$\begin{aligned}dQ &= dU + PdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dP + PdV \Rightarrow \\ &\Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &\Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + PV \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &\Rightarrow C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + PV\beta \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P = C_P - PV\beta\end{aligned}$$

Donde como se realiza $\frac{dQ}{dT}$ a volumen constante entonces

$$\left(\frac{dV}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

b. De forma analoga paratiendo de la expresion

$$\begin{aligned}
 dQ = dU + PdV &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + PdV \Rightarrow \\
 \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\
 \Rightarrow C_V = C_P - PV\beta - \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= \frac{C_P - PV\beta - C_V}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= (C_P - PV\beta - C_V) \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= -(C_P - PV\beta - C_V) \kappa \frac{1}{\beta}
 \end{aligned}$$

2. Tomando U como una función de P y V, obtenga las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned}
 (a) \quad dQ &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] dV. \\
 (b) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V &= \frac{C_V \kappa}{\beta}. \\
 (c) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P &= \frac{C_P}{V\beta} - P.
 \end{aligned}$$

Respuesta a

Si consideramos la energia interna como funcion de P, V es decir $U = U(P, V)$ entonces de la primera ley de la termodinamica para sistema hidrostático:

$$dQ = dU + PdV \quad (2,1)$$

a. Como $U = U(P, V)$ entonces:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV \quad (2,2)$$

Reemplazando (2.2) en (2.1) tenemos que:

$$\begin{aligned}
 dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV + PdV \\
 &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] dV \quad (2,3)
 \end{aligned}$$

b. De (2.3)

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \left(\frac{dP}{dT}\right)_V \quad (2,4)$$

Y como la ecuacion de estado esta en terminos de P y V entonces:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \Rightarrow \left(\frac{dT}{dP}\right)_V = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V$$

Luego (2.4) queda:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \\ &= -\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \frac{\beta}{\kappa} = C_V \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V \kappa}{\beta}$$

Haciendo uso de

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V$$

c. De (2.3)

$$\begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P V\beta + PV\beta = C_P \Rightarrow \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P V\beta = C_P - PV\beta \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{V\beta} - P$$

Donde se ha hecho uso de la ecuacion de estado es funcion de P y V .

$$\left(\frac{dT}{dV}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

3. Un mol de un gas obedece a la ecuación de estado de van der Waals:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

Donde a , b y R son constantes, demuestre que

$$c_p - c_v = \frac{R}{1 - 2a(1 - b/V)^2 / VRT}$$

Respuesta a Punto 3

Si consideramos la energía interna como función de T y V es decir $U = U(T, V)$ entonces:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3,1)$$

entonces Reemplazando (3.1) en (2.1) tenemos que:

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + PdV \quad (3,2) \\ \Rightarrow C_P &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \Rightarrow C_V &= \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \Rightarrow \end{aligned}$$

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3,3)$$

También de (3.2)

$$\begin{aligned} \left(\frac{dQ}{dV} \right)_T &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + P \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{dQ}{dV} \right)_T - P \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - P \quad dQ = TdS \quad T \text{ constante} \\ &\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (3,4) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

De (3.3) y (3.4)

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \Rightarrow C_P - C_V = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \end{aligned}$$

Del taller anterior sabemos que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{RV^3}{2ab - aV + PV^3}$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} C_P - C_V &= T \frac{R}{V-b} \frac{RV^3}{2ab - aV + PV^3} \\ &= \frac{R^2TV^3}{2(ab - aV)(V-b) + (V-b) \left(\frac{a}{V^2} + P \right) V^3} \\ &= \frac{R^2TV^3}{-2a(V-b)(V-b) + RTV^3} \\ &= \frac{R}{1 - \frac{2a(V-b)^2}{RTV^3}} \end{aligned}$$

4. La ecuación de estado de un sólido monoatómico es

$$Pv + f(v) = \Gamma u \quad (4.1)$$

donde v es el volumen molar, Γ es la constante de Grüneisen y u es la energía interna molar debida a las vibraciones de la red. Demostrar que

$$\Gamma = \frac{\beta v}{c_V \kappa}$$

donde κ , es la compresibilidad isotérmica. Esta ecuación, conocida como relación de Grüneisen, juega un papel importante en la teoría del estado sólido.

Respuesta a

Dado que la ecuación de estado representa un sistema hidrostático con $u = u(P, v)$ entonces:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v dP + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P dv \quad (4.2)$$

Donde de (4.1):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial P} \right)_v &= \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(P \frac{v}{\Gamma} + \frac{f(v)}{\Gamma} \right) \right)_v \\ &= \frac{v}{\Gamma} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_P &= \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(P \frac{v}{\Gamma} + \frac{f(v)}{\Gamma} \right) \right)_P \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{f(v)}{\Gamma} \right) \right)_P + \frac{P}{\Gamma} \left(\frac{\partial}{\partial v} (v) \right)_P \\ &= \frac{1}{\Gamma} \left(\frac{\partial f(v)}{\partial v} \right)_P + \frac{P}{\Gamma} \end{aligned}$$

Reemplazando en (4.2) tenemos que:

$$\begin{aligned} \Gamma dU &= v dP + \left(\frac{\partial f(v)}{\partial v} \right)_P dv + P dv \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = \frac{v}{\Gamma} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v = c_V \\ &\Rightarrow c_V = -\frac{v}{\Gamma} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_v \\ &\Rightarrow c_V = \frac{v}{\Gamma} \frac{\beta}{\kappa} \\ &\Rightarrow \Gamma = \frac{\beta v}{c_V \kappa} \end{aligned}$$

5. En el caso de un gas paramagnético, derive la ecuación

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \mathcal{M}} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\mathcal{M}, T} + P \right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{T, V} - \mu_0 \mathcal{H} \right] d\mathcal{M}$$

Respuesta a Punto 5

Dado que este es un sistema hidrostático y paramagnético la primera ley de la termodinámica toma la forma:

$$dQ = dU - PdV + \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M} \quad (5.1)$$

Donde las variables termodinámicas asociadas a un sistema hidrostático son T , P , V y las variables termodinámicas asociadas a un sistema paramagnético son T , \mathcal{H} , \mathcal{M} . Coordenadas de las cuales solo tres son independientes, siendo las más convenientes T , V , \mathcal{M} , por lo tanto

$$dU = dU(T, V, \mathcal{M}) = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \mathcal{M}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \mathcal{M}} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{T, V} d\mathcal{M}$$

Reemplazando el diferencial de energía interna en (5.1) entonces:

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \mathcal{M}} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \mathcal{M}} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{T, V} d\mathcal{M} - PdV + \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V, \mathcal{M}} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, \mathcal{M}} - P \right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{T, V} + \mu_0 \mathcal{H} \right] d\mathcal{M} \end{aligned}$$

6. Demuestre que el calor transferido durante un proceso cuasiestático infinitesimal de un gas ideal se puede escribir

$$dQ = \frac{C_V}{nR} V dP + \frac{C_P}{nR} P dV$$

Aplicando esta ecuación a un proceso adiabático, demuestre que $PV^\gamma = \text{const.}$

Respuesta a Punto 6

Dado que la ecuación de estado para un gas ideal es:

$$PV = nRT \quad (6.1) \quad \text{con} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V = 0$$

Por lo que la energía interna cumple que $U = U(T)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \Rightarrow C_V = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (6.2)$$

Por otro lado de la primera ley de la termodinámica para el gas ideal, desde la ecuación (2.1) y (6.2), toma la forma:

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + PdV = C_V dT + PdV \quad (6.3)$$

Donde

$$\begin{aligned} dT &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V dP \\ &= \frac{P}{nR} dV + \frac{V}{nR} dP \end{aligned}$$

Reemplazando en (6.3) tenemos que:

$$\begin{aligned}
 dQ &= C_V \left(\frac{P}{nR} dV + \frac{V}{nR} dP \right) + PdV \Rightarrow dQ = \frac{C_V}{nR} PdV + \frac{C_V}{nR} V dP + PdV \\
 &\Rightarrow dQ = \frac{C_V}{nR} V dP + \left(\frac{C_V}{nR} + 1 \right) PdV \\
 &\Rightarrow dQ = \frac{C_V}{nR} V dP + \left(\frac{C_V + nR}{nR} \right) PdV \\
 &\Rightarrow dQ = \frac{C_V}{nR} V dP + \frac{C_P}{nR} PdV \quad (6.4)
 \end{aligned}$$

Donde se uso que $C_P - C_V = nR$ para un gas ideal. Ahora si consideramos tambien que es gas esta sometido a un proceso adiabatico entonces de (6.4)

$$\begin{aligned}
 dQ = 0 &\Rightarrow \frac{C_V}{nR} V dP + \frac{C_P}{nR} PdV = 0 \\
 &\Rightarrow \frac{C_V}{nR} V dP = -\frac{C_P}{nR} PdV \\
 &\Rightarrow \frac{C_P}{C_V} \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P} \\
 &\Rightarrow \gamma \ln(V) = -\ln(P) + C \\
 &\Rightarrow \ln(V^\gamma) = \ln(P^{-1}) + C \\
 &\Rightarrow V^\gamma = P^{-1} e^C \\
 &\Rightarrow PV^\gamma = e^C = \text{constante}
 \end{aligned}$$

7. Un mol de un sistema paramagnético ideal obedece la ley de Curie.

$$\mathcal{M} = \frac{C_C \mathcal{H}}{T}$$

Donde \mathcal{M} es la magnetización y \mathcal{H} es un campo magnético externo, con constante de Curie C_C . Suponga que la energía interna U es función de T únicamente, de modo que $dU = C_{V,\mathcal{M}} dT$, donde $C_{V,\mathcal{M}}$ es una capacidad calorífica a volumen y magnetización constantes. Demostrar que la ecuación de la familia de superficies adiabáticas es

$$\frac{C_{V,\mathcal{M}}}{nR} \ln T + \ln V = \frac{\mu_0 \mathcal{M}^2}{2nRC_C} + \ln A,$$

Donde A es una constante.

Respuesta a Punto 7

Dado que este es un sistema paramagnetico e hidrostático con función de energía interna $U = U(T)$ tal que $dU = C_{V,\mathcal{M}} dT$, entonces de el ejercicio 5 tenemos que la primera ley de la termodinámica queda:

$$dQ = C_{V,\mathcal{M}} dT + PdV - \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M} \quad (7.1) \quad \text{donde} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{\mathcal{M},T} = 0 \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_{T,V} = 0$$

Y para un proceso adiabático $dQ = 0$ entonces de (7.1) tenemos que:

$$0 = C_{V,\mathcal{M}} dT + PdV - \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M} \Rightarrow C_{V,\mathcal{M}} + P \frac{dV}{dT} = \mu_0 \mathcal{H} \frac{d\mathcal{M}}{dT} \quad (7.2)$$

Donde para un gas ideal y para un sistema paramagnetico se cumplen respectivamente que:

$$PV = nRT \quad \text{y} \quad \mathcal{M} = \frac{C_C \mathcal{H}}{T} \quad \Rightarrow \quad V = \frac{nRT}{P} \quad \text{y} \quad \frac{d\mathcal{M}}{dT} = -\frac{C_C \mathcal{H}}{T^2}$$

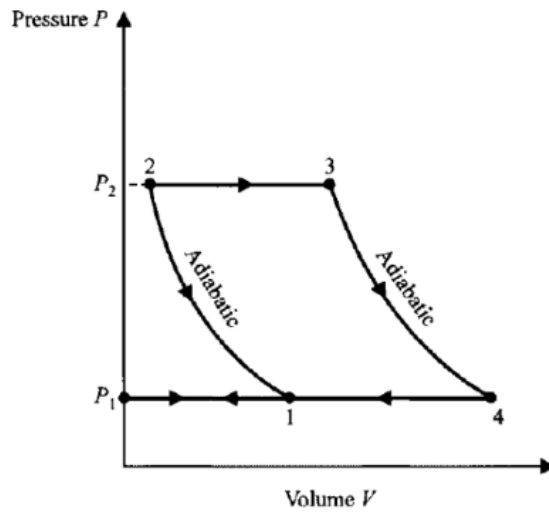
Reemplazando en (7.2)

$$\begin{aligned} C_{V,\mathcal{M}} + P \frac{dV}{dT} &= \mu_0 \mathcal{H} \frac{d\mathcal{M}}{dT} \quad \Rightarrow \quad \frac{nRT}{V} dV = - \left(C_{V,\mathcal{M}} + \mu_0 \mathcal{H} \frac{C_C \mathcal{H}}{T^2} \right) dT \\ &\Rightarrow \quad \frac{nR}{V} dV + C_{V,\mathcal{M}} \frac{dT}{T} + \mu_0 C_C \mathcal{H}^2 \frac{dT}{T^3} = 0 \\ &\Rightarrow \quad nR \ln(V) + C_{V,\mathcal{M}} \ln(T) - \frac{\mu_0 C_C \mathcal{H}^2}{2T^2} = C \\ &\Rightarrow \quad nR \ln(V) + C_{V,\mathcal{M}} \ln(T) - \frac{\mathcal{M}^2}{2C_C} = C \quad \frac{\mathcal{H}^2}{T^2} = \frac{\mathcal{M}^2}{C_C^2} \\ &\Rightarrow \quad \frac{C_{V,\mathcal{M}}}{nR} + \ln(V) = \frac{\mathcal{M}^2}{2C_C nR} + \ln(A) \quad \text{donde } A = e^C = \text{constante} \end{aligned}$$

8. La figura 1 , se representa un diagrama PV simplificado del ciclo de gas ideal de Joule. Todos los procesos son cuasi-estáticos y C_P es constante. Demuestre que la eficiencia térmica de un motor que realiza este ciclo es

$$\eta = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

figura 1. Ciclo de gas ideal Joule



Respuesta a Punto 8

Dado que durante todo el ciclo se tiene que durante proceso isobarico se cumple

$$\begin{aligned} C_P = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P &\Rightarrow Q_{12} = C_P \int_{T_1}^{T_2} dT = C_P(T_2 - T_1) \quad (8,1,1) \quad \text{si el calor es absorbido} \\ &\Rightarrow Q_{12} = -C_P \int_{T_1}^{T_2} dT = -C_P(T_2 - T_1) \quad (8,1,2) \quad \text{si el calor es cedido} \end{aligned}$$

Como de $1 \rightarrow 2$ es un proceso adiabatico entonces $dQ = 0$ y por lo tanto

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \quad (8,2)$$

De $2 \rightarrow 3$ es un proceso isobarico el calor absorbido por el sistema es:

$$Q_{2 \rightarrow 3} = C_P \Delta T = C_P(T_3 - T_2) \quad \text{Aplicando (8.1.1)}$$

De $3 \rightarrow 4$ es un proceso adiabatico:

$$P_1 V_1^\gamma = P_2 V_3^\gamma \quad (8,3)$$

Por ultimo de $4 \rightarrow 1$ es un proceso isocorico por lo que el calor absorbido es

$$Q_{4 \rightarrow 1} = C_V \Delta T = C_V(T_4 - T_1) \quad \text{Aplicando (8.1.2)}$$

Dividiendo ahora las expresiones (8.2) y (8.3) tenemos que:

$$\begin{aligned} \frac{V_1^\gamma}{V_4^\gamma} = \frac{V_2^\gamma}{V_3^\gamma} &\Rightarrow \frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3} \\ &\Rightarrow V_1 V_3 = V_2 V_4 \quad (8,4) \end{aligned}$$

Por la definicion de eficiencia:

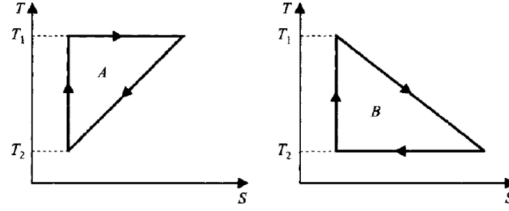
$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{Q_{2 \rightarrow 3}} = 1 - \frac{C_P(T_4 - T_1)}{C_P(T_3 - T_2)} \\ &= 1 - \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1} = 1 - \frac{\frac{P_1 V_4}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR}}{\frac{P_2 V_3}{nR} - \frac{P_2 V_2}{nR}} \quad \text{Aplicando (6.1)} \\ &= 1 - \frac{P_1 V_4 - P_1 V_1}{P_2 V_3 - P_2 V_2} = 1 - \frac{P_1}{P_2} \frac{V_3 - V_2}{V_1 - V_4} \\ &= 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma \frac{V_4 - V_1}{V_3 - V_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \frac{V_4 V_2 - V_1 V_2}{V_3 V_1 - V_2 V_1} \quad \text{Aplicando (8.2)} \\ &= 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \frac{V_3 V_1 - V_2 V_1}{V_3 V_1 - V_2 V_1} = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\gamma-1} \quad \text{Aplicando (8.4)} \\ &= 1 - \left(\frac{V_2^\gamma}{V_1^\gamma} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \quad \text{Aplicando (8.2)} \end{aligned}$$

9. (a) Deduzca la expresión para la eficiencia de un motor de Carnot directamente de un diagrama TS (Temperatura vs Entropía). (b) Compare las eficiencias de los ciclos A y B de la Figura 2. figura 2.

Respuesta a

Dado que el calor y la entropia estan relacionada por la ecuacion:

$$dQ = T dS \quad (9,1)$$



- a. En un diagrama PV del un ciclo de Carnot consiste de dos curvas adiabaticas, la cuales en un digrama TS consisten de dos lineas rectas que representa la entropia constante para distintos valores de la temperatura, pero a difrencia del diagrama anterior, este diagrama tambien consistira de dos curvas isotermicas representadas por dos lineas horizontales conectando las dos lineas adiabaticas, como se ve en la figura 1 De esta manera la eficiencia va estar dada por

$$\begin{aligned}
 \eta &= 1 - \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{Q_{2 \rightarrow 3}} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|} \\
 &= 1 - \frac{T_L \Delta S_L}{T_H \Delta S_H} \quad \text{Aplicando (9.1)} \\
 &= 1 - \frac{T_L}{T_H}
 \end{aligned}$$

Esto ultimo debido a que $2 \rightarrow 3$ y $4 \rightarrow 1$ son isoentropicos es decir $S_3 = S_2$ y $S_4 = S_1 \Rightarrow \Delta S_L = \Delta S_H$

- b. Del diagrama de la izquierda obtenemos que:

$$\begin{aligned}
 |Q_H| &= T_1(S_1 - S_2) = T_1 \Delta S_H \\
 |Q_L| &= - \int_{S_1}^{S_2} T(S) dS = - \int_{S_1}^{S_2} \left(\frac{T_1 - T_2}{S_1 - S_2} S - \frac{T_1 S_2 - T_2 S_1}{S_1 - S_2} \right) dS \\
 &= - \left(\frac{T_1 - T_2}{S_1 - S_2} \frac{S_2^2 - S_1^2}{2} - \frac{T_1 S_2 - T_2 S_1}{S_1 - S_2} (S_2 - S_1) \right) \\
 &= - \left(T_2 - T_1 \frac{S_2 + S_1}{2} + T_1 S_2 - T_2 S_1 \right) \\
 &= - \left(\frac{1}{2} T_2 S_1 + \frac{1}{2} T_2 S_2 - \frac{1}{2} T_1 S_1 - \frac{1}{2} T_1 S_2 + T_1 S_2 - T_2 S_1 \right) \\
 &= - \left(-\frac{1}{2} T_1 S_1 + \frac{1}{2} T_1 S_2 - \frac{1}{2} T_2 S_1 + \frac{1}{2} T_2 S_2 \right) \\
 &= - \left(\frac{1}{2} T_1 (S_2 - S_1) + \frac{1}{2} T_2 (S_2 - S_1) \right) \\
 &= \frac{1}{2} (T_1 + T_2) (S_1 - S_2)
 \end{aligned}$$

De esta manera la eficiencia queda:

$$\eta_L = 1 - \frac{|Q_H|}{|Q_L|} = 1 - \frac{T_1 + T_2}{2T_1} = \frac{T_1 - T_2}{2T_1}$$

Ahora del diagrama de la derecha obtenemos que:

$$\begin{aligned}
|Q_L| &= T_2(S_2 - S_1) \\
|Q_H| &= \int_{S_1}^{S_2} T(S) dS = \int_{S_1}^{S_2} \left(\frac{T_2 - T_1}{S_2 - S_1} S - \frac{T_2 S_1 - T_1 S_2}{S_2 - S_1} \right) dS \\
&= \left(\frac{T_2 - T_1}{S_2 - S_1} \frac{S_2^2 - S_1^2}{2} - \frac{T_2 S_1 - T_1 S_2}{S_2 - S_1} (S_2 - S_1) \right) \\
&= \left(T_2 - T_1 \frac{S_2 + S_1}{2} - T_2 S_1 + T_1 S_2 \right) \\
&= \left(-\frac{1}{2} T_1 S_1 - \frac{1}{2} T_1 S_2 + \frac{1}{2} T_2 S_1 + \frac{1}{2} T_2 S_2 - T_2 S_1 + T_1 S_2 \right) \\
&= \left(-\frac{1}{2} T_1 S_1 + \frac{1}{2} T_1 S_2 - \frac{1}{2} T_2 S_1 + \frac{1}{2} T_2 S_2 \right) \\
&= \left(\frac{1}{2} T_1 (S_2 - S_1) + \frac{1}{2} T_2 (S_2 - S_1) \right) \\
&= \frac{1}{2} (T_1 + T_2) (S_2 - S_1)
\end{aligned}$$

Por lo que ahora la eficiencia queda:

$$\eta_R = 1 - \frac{|Q_H|}{|Q_L|} = 1 - \frac{2T_2}{T_1 + T_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}$$

Si realizamos la difrencia de estas dos eficiencias tenemos que:

$$\begin{aligned}
\eta_L - \eta_R &= \frac{T_1 - T_2}{2T_1} - \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} = \frac{(T_1 - T_2)(T_1 + T_2) - 2T_1(T_1 - T_2)}{2T_1(T_1 + T_2)} \\
&= \frac{T_1^2 - T_2^2 - 2T_1^2 + 2T_1T_2}{2T_1(T_1 + T_2)} = \frac{-T_1^2 + 2T_1T_2 - T_2^2}{2T_1(T_1 + T_2)} \\
&= \frac{-(T_1 - T_2)^2}{2T_1(T_1 + T_2)} < 0
\end{aligned}$$

De esta forma el ciclo de la derecha es mas eficiente que el de la izquierda.

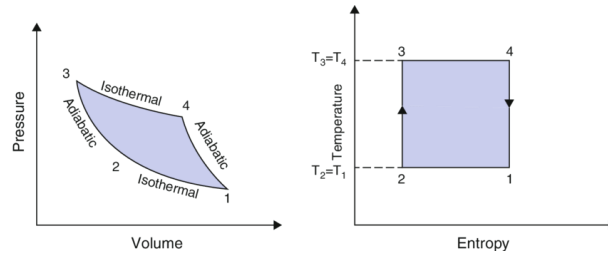


Figura 1: Diagrama TS de un ciclo de Carnot

10. La capacidad calorífica molar a campo magnético constante de un sólido paramagnético a bajas temperaturas varía con la temperatura y el campo según la relación

$$C_{\mathcal{H}} = \frac{B + C\mathcal{H}}{T^2} + DT^2$$

donde B, C y D son constantes. ¿Cuál es el cambio de entropía de n moles de material cuando la temperatura cambia de T_i a T_f mientras que \mathcal{H}_0 permanece constante en el valor \mathcal{H}

Respuesta a

De la primera ley para un sistema paramagnetico, la cual es:

$$dQ = dU - \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M} \quad (10,1)$$

Donde la energia $U = U(\mathcal{M}, T)$ por lo tanto:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_T d\mathcal{M} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} dT \quad (10,2)$$

entonces Reemplazando (10.2) en (10.1)

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_T d\mathcal{M} + \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} dT - \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M} \\ \Rightarrow dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_T - \mu_0 \mathcal{H} \right] d\mathcal{M} \\ \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\mathcal{H}} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_T - \mu_0 \mathcal{H} \right] \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \\ \Rightarrow C_{\mathcal{H}} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_T - \mu_0 \mathcal{H} \right] \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \\ \Rightarrow C_{\mathcal{H}} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \mathcal{M}} \right)_T \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} - \mu_0 \mathcal{H} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \right] \\ \Rightarrow C_{\mathcal{H}} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} + \left[- \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} - \mu_0 \mathcal{H} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \right] \\ \Rightarrow C_{\mathcal{H}} &= -\mu_0 \mathcal{H} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} \end{aligned}$$

Ahora desde la ley de Curie:

$$\mathcal{M} = \frac{C_C \mathcal{H}}{T} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = -\frac{C_C \mathcal{H}}{T^2}$$

luego:

$$C_{\mathcal{H}} = \mu_0 \mathcal{H} \frac{C_C \mathcal{H}}{T^2}$$

Ahora la entropía está definida por:

$$\begin{aligned}
 dQ = TdS &\Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_{\mathcal{H}} \\
 &\Rightarrow C_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_{\mathcal{H}} \\
 &\Rightarrow dS = \frac{C_{\mathcal{H}}}{T} dT \\
 &\Rightarrow dS = \left(\frac{B + C_{\mathcal{H}}}{T^2} + DT^2 \right) \frac{dT}{T} \\
 &\Rightarrow S = \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{B + C_{\mathcal{H}}}{T^2} + DT^2 \right) \frac{dT}{T} \\
 &\Rightarrow S = \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{B + C_{\mathcal{H}}}{T^3} + DT \right) dT \\
 &\Rightarrow S = \left[-\frac{B + C_{\mathcal{H}}}{2T^2} + D\frac{T^2}{2} \right]_{T_i}^{T_f} \\
 &\Rightarrow S = -\frac{B + C_{\mathcal{H}}}{2T_f^2} + D\frac{T_f^2}{2} + \frac{B + C_{\mathcal{H}}}{2T_i^2} - D\frac{T_i^2}{2} \\
 &\Rightarrow S = \frac{B + C_{\mathcal{H}}}{2} \left(\frac{1}{T_i^2} - \frac{1}{T_f^2} \right) + D \left(\frac{T_f^2}{2} - \frac{T_i^2}{2} \right)
 \end{aligned}$$