

## Taller 2

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad C_V = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_V, \quad B = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

$$C_P = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P, \quad C_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left( \partial y / \partial x \right)_z}, \quad \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1.$$

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:

$$U = U(T, P) \tag{1}$$

Por lo tanto, la diferencial total de U es:

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

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 Punto 2

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,  $\Gamma$  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  $\kappa$ , es la compresibilidad isotérmica. Esta ecuación, conocida como relación de Grüneisen, juega un papel importante en la teoría del estado sólido.

#### Respuesta a Punto 4

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:

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

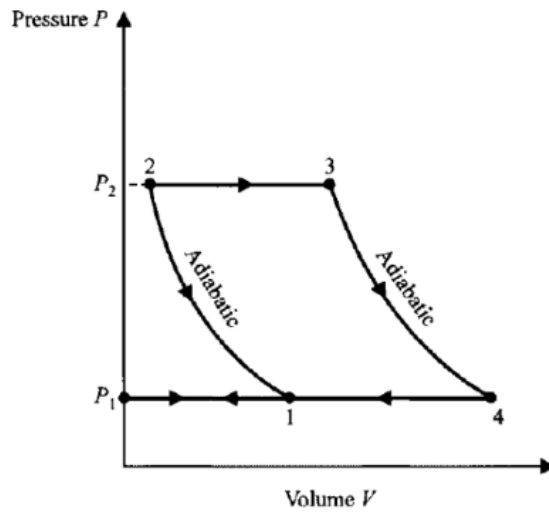
Reemplazando en (7.2)

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

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:

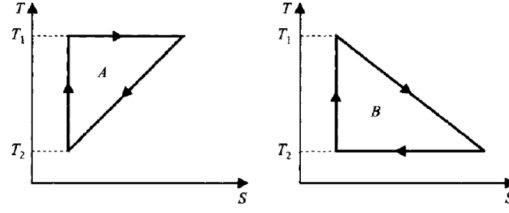
$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{Q_{2 \rightarrow 3}} = 1 - \frac{C_P(T_4 - T_1)}{C_P(T_3 - T_2)} \\ &= 1 - \frac{T_3 - T_2}{T_4 - T_1} = 1 - \frac{\frac{P_1 V_4}{nR} - \frac{P_1 V_1}{nR}}{\frac{P_2 V_3}{nR} - \frac{P_2 V_2}{nR}} \quad \text{Aplicando (6.1)} \\ &= 1 - \frac{P_1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

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 Punto 9

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:

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

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:

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

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.

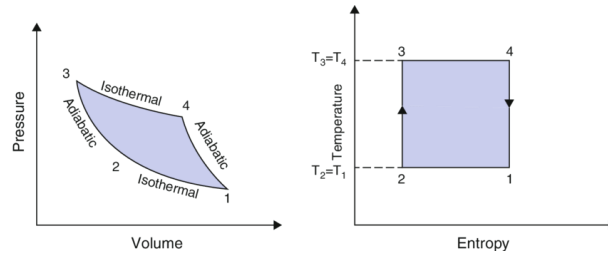


Figura 1: Diagrama  $TS$  de un ciclo de Carnot

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 Punto 10**

La entropía está definida por:

$$\begin{aligned}
dQ = TdS &\Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{\mathcal{H}} \\
&\Rightarrow C_{\mathcal{H}} = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_{\mathcal{H}} \\
&\Rightarrow dS = \frac{C_{\mathcal{H}}}{T} dT \\
&\Rightarrow dS = \left(\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{T^2} + DT^2\right) \frac{dT}{T} \\
&\Rightarrow S = \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{T^2} + DT^2\right) \frac{dT}{T} \\
&\Rightarrow S = \int_{T_i}^{T_f} \left(\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{T^3} + DT\right) dT \\
&\Rightarrow S = \left[-\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{2T^2} + D\frac{T^2}{2}\right]_{T_i}^{T_f} \\
&\Rightarrow S = -\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{2T_f^2} + D\frac{T_f^2}{2} + \frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{2T_i^2} - D\frac{T_i^2}{2} \\
&\Rightarrow S = \frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{2} \left(\frac{1}{T_i^2} - \frac{1}{T_f^2}\right) + D\left(\frac{T_f^2}{2} - \frac{T_i^2}{2}\right) \\
&\Rightarrow S = \frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{2} \left(\frac{T_f^2 - T_i^2}{T_i^2 T_f^2}\right) + D\left(\frac{T_f^2 - T_i^2}{2}\right) \\
&\Rightarrow S = \frac{T_f^2 - T_i^2}{2} \left[\left(\frac{B + C\mathcal{H}_0^2}{T_i^2 T_f^2}\right) + D(T_f^2 - T_i^2)\right]
\end{aligned}$$