

1. Las siguientes ecuaciones pretenden ser ecuaciones fundamentales, verifique cuales satisfacen los postulados del I a IV. Identifique el postulado violado en caso de que no resulte ser ecuación fundamental. Las cantidades R , θ y v_0 son constantes positivas y en todos los casos en que aparecen exponentes fraccionarios únicamente debe tomarse la raíz real positiva.

a)

$$S = \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right)^{\frac{1}{5}} [N^2 V U^2]^{\frac{1}{5}}$$

b)

$$S = N R \ln \left(\frac{U V}{N^2 R \theta v_0} \right)$$

c)

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

d)

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

Solución:

a) i) Se satisface el postulado I, puesto que la entropía es función de los parámetros extensivos U , V , N ; esto es:

$$S = S(U, V, N)$$

ii) Para verificar el segundo postulado, eliminamos una ligadura (en cualquiera de los parámetros) y verificamos que la entropía tenga un máximo. Por simplicidad, eliminemos la ligadura en V , entonces:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = \frac{1}{5} \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right) N^2 U^2 [N^2 V U^2]^{-\frac{4}{5}}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2} \right)_{U, N} = -\frac{4}{5} \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right) N^4 U^4 [N^2 V U^2]^{-\frac{9}{5}} < 0$$

Puesto que la concavidad de la función $S = S(U, V, N)$ es negativa, entonces tiene al menos un máximo.

iii) Para que se cumpla el postulado III, verifiquemos que S es homogénea, que es función monótona creciente de la energía y que es continua.

Homogénea S es homogénea si $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$. De la ecuación propuesta se tiene que:

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) &= \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right)^{\frac{1}{5}} [(\lambda N)^2 (\lambda V) (\lambda U)^2]^{\frac{1}{5}} \\ &= \lambda \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right)^{\frac{1}{5}} [N^2 V U^2]^{\frac{1}{5}} \\ &= \lambda S(U, V, N) \end{aligned}$$

luego entonces $S(U, V, N)$ es homogénea.

Creciente Que S sea función monótona creciente de la U , implica que $(\frac{\partial S}{\partial U})_{V,N} > 0$.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} = \frac{1}{5} \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right) N^2 U^2 [N^2 V U^2]^{-\frac{4}{5}} > 0$$

por lo que S es función creciente de U .

Continua Para garantizar la continuidad de S , es suficiente demostrar la invertibilidad de la misma, esto es, dado $S = S(U, V, N)$, podemos encontrar una expresión del tipo $U = U(S, V, N)$. Para la ecuación dada, es evidente que:

$$U^2 = \left(\frac{v_0 \theta^2}{R^3} \right) \frac{S^5}{N^2 V}$$

lo cual demuestra la continuidad de S .

iv) Para verificar el postulado IV, debe demostrarse que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = 0 \iff S = 0$$

Para este caso:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = \frac{5}{2} \left(\frac{v_0 \theta^2}{R^3} \right) \frac{S^4}{N^2 V} = 0 \iff S = 0$$

por lo que se satisface el cuarto postulado. Puesto que se satisfacen los cuatro postulados, concluimos que $S = S(U, V, N)$ es una ecuación fundamental.

b) Para este inciso y los restantes en este problema, omitimos las explicaciones ya dadas en el inciso anterior (referente a las condiciones matemáticas que implican los postulados), y nos limitaremos sólo a las demostraciones matemáticas requeridas.

i) Es evidente que $S = S(U, V, N)$.

ii) Supongamos que eliminamos la ligadura en U , entonces:

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

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} = -\frac{N R}{U^2} < 0$$

luego entonces, S tiene al menos un máximo.

iii)

Homogenea

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = (\lambda N) R \ln \left(\frac{(\lambda U)(\lambda V)}{(\lambda N)^2 R \theta v_0} \right) = \lambda S(U, V, N)$$

entonces S es homogenea.

Creciente

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{NR}{U} > 0$$

por lo que S es función monótona creciente de U .

Continua

$$U = (R\theta v_0) \frac{N^2}{V} \exp \left(\frac{S}{NR} \right)$$

entonces S es continua

iv)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = (R\theta v_0) \frac{N}{V} \exp \left(\frac{S}{NR} \right) \neq 0 \quad \forall S \in \mathbb{R}$$

Lo anterior demuestra que $S = 0$ no implica que $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} = 0$, por lo que no se satisface el cuarto postulado. Por lo anterior, la ecuación propuesta no es una ecuación fundamental.

c) i) Es evidente que $S = S(U, V, N)$.

ii) Supongamos que se elimina la ligadura en U :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} &= \frac{1}{2} \left(\frac{R}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} N [NU]^{-\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{V^2}{2N^2 v_0^2} \right) > 0 \\ \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} &= -\frac{1}{4} \left(\frac{R}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} N^2 [NU]^{-\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{V^2}{2N^2 v_0^2} \right) < 0 \end{aligned}$$

lo anterior demuestra que S tiene al menos un máximo.

iii)

Homogenea

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \left(\frac{R}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} [(\lambda N)(\lambda U)]^{\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{(\lambda V)^2}{2(\lambda N)^2 v_0^2} \right) = \lambda S(U, V, N)$$

entonces S es homogenea.

Creciente

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{1}{2} \left(\frac{R}{\theta} \right)^{\frac{1}{2}} N [NU]^{-\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{V^2}{2N^2 v_0^2} \right) > 0$$

por lo que S es función monótona creciente de U .

Continua

$$U = \left(\frac{\theta}{R}\right) \frac{S^2}{N} \exp\left(\frac{V^2}{N^2 v_0^2}\right)$$

por lo que S es continua.

iv)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{N,V} = 2 \left(\frac{\theta}{R}\right) \frac{S}{N} \exp\left(\frac{V^2}{N^2 v_0^2}\right) = 0 \iff S = 0$$

por lo que se satisface el cuarto postulado. Puesto que S satisface los cuatro postulados, entonces es una ecuación fundamental.

- d) Es evidente que la función no es homogénea, por lo que no satisface el tercer postulado, luego entonces, no es una ecuación fundamental.

2. Encuentre las tres ecuaciones de estado para un sistema con ecuación fundamental:

$$u = \left(\frac{\theta}{R} s^2\right) - \left(\frac{R\theta}{V_0^2}\right) v^2$$

y muestre para este sistema que $\mu = -u$.

Solución:

Las ecuaciones de estado, se obtienen a partir de las definiciones de los parámetros intensivos T, P y μ , los cuales son derivadas de los parámetros extensivos S, V y N . Podemos expresar la ecuación fundamental en términos de cantidades no-molares y así obtener las ecuaciones de estado; o bien, podemos formular las definiciones de los parámetros intensivos en términos de cantidades molares. Usaremos la primera opción. Es evidente que la ecuación fundamental puede ser reescrita como:

$$U = \frac{1}{N} \left[\left(\frac{\theta}{R} S^2\right) - \left(\frac{R\theta}{V_0^2}\right) V^2 \right]$$

Ahora, sólo hay que aplicar las definiciones de los parámetros intensivos, entonces:

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = 2 \left(\frac{\theta}{R}\right) \frac{S}{N} = 2 \left(\frac{\theta}{R}\right) s$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -2 \left(\frac{R\theta}{V_0^2}\right) \frac{V}{N} = -2 \left(\frac{R\theta}{V_0^2}\right) v$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} = -\frac{1}{N^2} \left[\left(\frac{\theta}{R} S^2\right) - \left(\frac{R\theta}{V_0^2}\right) V^2 \right] = -\frac{1}{N} U = -u$$

Las ecuaciones de estado buscadas son pues:

$$T = 2 \left(\frac{\theta}{R} \right) s$$

$$P = -2 \left(\frac{R\theta}{V_0^2} \right) v$$

$$\mu = -u$$

3. Dos sistemas particulares tienen las siguientes ecuaciones de estado:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3RN^{(1)}}{2U^{(1)}} \quad (1)$$

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5RN^{(2)}}{2U^{(2)}} \quad (2)$$

donde R es una constante que tiene el valor $1.986 \frac{cal}{mol \cdot K}$. Los números de moles respectivos son $N^{(1)} = 2$ y $N^{(2)} = 3$. Los dos sistemas están separados por una pared diatérmica y la energía total del sistema compuesto es $6000 cal$. ¿Cuáles son los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ una vez establecido el equilibrio?

Solución:

En el equilibrio se tendrá:

$$\frac{1}{T_e^{(1)}} = \frac{1}{T_e^{(2)}}$$

$$\frac{3RN_e^{(1)}}{2U_e^{(1)}} = \frac{5RN_e^{(2)}}{2U_e^{(2)}}$$

puesto que la pared no es permeable, se tendrá que $N^{(1)} = N_e^{(1)} = 2$ y $N^{(2)} = N_e^{(2)} = 3$. Entonces:

$$U_e^{(2)} = \frac{5N_e^{(2)}}{3N_e^{(1)}} U_e^{(1)} = \frac{5}{2} U_e^{(1)}$$

Además, la energía está sujeta a la restricción:

$$U_0 = U_e^{(1)} + U_e^{(2)}$$

por lo que:

$$U_0 = U_e^{(1)} \left[1 + \frac{5}{2} \right] = \frac{7}{2} U_e^{(1)}$$

de lo anterior se obtiene que:

$$U_e^{(1)} = \frac{2}{7} U_0 = 1714.28 cal$$

$$U_e^{(2)} = \frac{5}{7} U_0 = 4285.71 cal$$

que son las energías en el estado de equilibrio.

4. Dos sistemas particulares tienen las siguientes ecuaciones de estado:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3RN^{(1)}}{2U^{(1)}} ; \quad \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = R \frac{N^{(1)}}{V^{(1)}} \quad (3)$$

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5RN^{(2)}}{2U^{(2)}} ; \quad \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = R \frac{N^{(2)}}{V^{(2)}} \quad (4)$$

donde $R = 1.986 \frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. El número de moles del primer sistema es $N^{(1)} = 0.5$ y $N^{(2)} = 0.75$ para el segundo. Los dos sistemas están contenidos en un cilindro aislado, separados por un pistón diatérmico móvil. Las temperaturas iniciales son $T^{(1)} = 200\text{K}$ y $T^{(2)} = 300\text{K}$, y el volumen total es 20 litros. ¿Cuáles son la energía y el volumen de cada sistema en el equilibrio? ¿Cuál es la presión, y cuál la temperatura?

Solución:

Observese que con las expresiones (3) y (4), podemos conocer la energía inicial y las presiones. Para el estado inicial:

$$U^{(1)} = \frac{3RN^{(1)}}{2} T^{(1)} = 297 \text{ cal}$$

$$U^{(2)} = \frac{5RN^{(2)}}{2} T^{(2)} = 1113 \text{ cal}$$

la energía total del sistema es entonces: $U_0 = U^{(1)} + U^{(2)} = 1410 \text{ cal}$. En el equilibrio, el sistema está sujeto a las siguientes condiciones y restricciones:

$$\frac{1}{T_e^{(1)}} = \frac{1}{T_e^{(2)}} ; \quad \frac{P_e^{(1)}}{T_e^{(1)}} = \frac{P_e^{(2)}}{T_e^{(2)}}$$

$$U_0 = U_e^{(1)} + U_e^{(2)}$$

$$V = V_e^{(1)} + V_e^{(2)}$$

Veamos las condiciones de equilibrio:

$$\frac{3RN_e^{(1)}}{2U_e^{(1)}} = \frac{5RN_e^{(2)}}{2U_e^{(2)}}$$

como la pared no es permeable, entonces $N^{(1)} = N_e^{(1)} = 0.5$ y $N^{(2)} = N_e^{(2)} = 0.75$, por lo que:

$$U_e^{(2)} = \frac{5N_e^{(2)}}{3N_e^{(1)}} U_e^{(1)} = \frac{5}{2} U_e^{(1)}$$

al sustituir el resultado anterior en la restricción para la energía se obtiene que:

$$U_e^{(1)} = \frac{2}{7} U_0$$

y de lo anterior obtenemos las energías en el estado de equilibrio, estas serán:

$$U_e^{(1)} = \frac{2}{7} U_0 = 402.85 \text{ cal}$$

$$U_e^{(2)} = \frac{5}{7} U_0 = 1007 \text{ cal}$$

pero también en el quilibrio las presiones serán iguales, entonces:

$$R \frac{N_e^{(1)}}{V_e^{(1)}} = R \frac{N_e^{(2)}}{V_e^{(2)}}$$

y por razones ya dadas $N^{(1)} = N_e^{(1)} = 0.5$ y $N^{(2)} = N_e^{(2)} = 0.75$, por lo que de la ecuación anterior se deduce que:

$$V_e^{(2)} = \frac{N_e^{(2)}}{N_e^{(1)}} V_e^{(1)} = \frac{3}{2} V_e^{(1)}$$

al sustituir el resultado anterior en la restricción para el volumen se obtiene que:

$$V_e^{(1)} = \frac{2}{5} V = 8 \text{ litros}$$

$$V_e^{(2)} = \frac{3}{5} V = 12 \text{ litros}$$

que son los volúmenes en el equilibrio.

Para encontrar la presión y la temperatura del sistema, podemos tomar cualquiera de las ecuaciones de estado y sustituir los resutados ya encontrados para la energía y el volumen en el equilibrio. Para la temperatura:

$$T_e^{(1)} = \frac{2U_e^{(1)}}{3RN_e^{(1)}} = 270.45 K$$

para la presión:

$$P_e^{(1)} = \frac{3RN_e^{(1)}}{2V_e^{(1)}} T_e^{(1)} = 50.35 \frac{\text{cal}}{\text{litros}}$$

Los resultados pedidos son pues:

$$U_e^{(1)} = 402.85 \text{ cal}; U_e^{(2)} = 1007 \text{ cal}$$

$$V_e^{(1)} = 8 \text{ litros}; V_e^{(2)} = 12 \text{ litros}$$

$$T_e^{(1)} = 270.45 K; P_e^{(1)} = 50.35 \frac{\text{cal}}{\text{litros}}$$

Problema 3

La Entalpía de un sistema particular es:

$$H = AS^2 N^{-1} \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Ec.3-1})$$

donde A es una constante positiva. Calcule la Capacidad Calorífica molar a volúmen constante c_v como función de T y P .

Solución:

► La ecuación de la entalpía dada puede escribirse en su forma molar como sigue:

$$h = As^2 \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec.3-2})$$

donde $h = H/N$. Se tiene pues $h = h(s, P)$, por lo que su diferencial es de la forma:

$$dh = Tds + vdP \quad (\text{Ec.3-3})$$

y además:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P ds + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s dP \quad (\text{Ec.3-4})$$

Comparando Ec.3-3 y Ec.3-4 se deduce que:

$$T = \left(\frac{\partial h}{\partial s}\right)_P$$

$$v = \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_s$$

Tomando las derivadas de la ecuación de la entalía encontramos que:

$$T = 2As \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ec.3-5})$$

$$v = \frac{As^2}{P} \quad (\text{Ec.3-6})$$

De Ec.3-5 se observa que:

$$s(T, P) = \frac{T}{2A \ln \frac{P}{P_0}} \quad (\text{Ec.3-7})$$

y sabemos que $c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P$, por lo que tomando la derivada en Ec.3-7 obtenemos:

$$c_p = \frac{T}{2A \ln \frac{P}{P_0}} \quad (\text{Ec.3-8})$$

Ahora, utilizaremos la siguiente relación entre c_v y c_p que se dedujo en clases:

$$c_v = c_p + T v \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \quad (\text{Ec.3-9})$$

donde α es el coeficiente de dilatación térmica y κ_T es la compresibilidad isotérmica, ambas definidas como sigue:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Ec.3-10})$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (\text{Ec.3-11})$$

Por otra parte, sustituyendo Ec.3-7 en Ec.3-6 obtenemos $v(T, P)$, esto es:

$$v(T, P) = \frac{A}{P} \left[\frac{T}{2A \ln \frac{P}{P_0}} \right]^2 \quad (\text{Ec.3-12})$$

Con la ayuda de Ec.3-12, podemos calcular los coeficientes α y κ_T definidos por las ecuaciones 3-10 y 3-11, entonces:

$$\alpha = \frac{1}{2APv} \frac{T}{\ln \frac{P}{P_0}} \quad (\text{Ec.3-13})$$

$$\kappa_T = -\frac{T^2}{2AP^2v \ln^3 \frac{P}{P_0}} \left[1 + \frac{1}{2} \ln \frac{P}{P_0} \right] \quad (\text{Ec.3-14})$$

Sustituyendo las ecuaciones 3-13 y 3-14 en la 3-9 tenemos:

$$c_v = c_p + T v \frac{\left[\frac{1}{2APv} \frac{T}{\ln \frac{P}{P_0}} \right]^2}{-\frac{T^2}{2AP^2v \ln^3 \frac{P}{P_0}} \left[1 + \frac{1}{2} \ln \frac{P}{P_0} \right]}$$

y simplificando un poco tenemos:

$$c_v = c_p - \frac{T \ln \frac{P}{P_0}}{2A \left[1 + \frac{1}{2} \ln \frac{P}{P_0} \right]} \quad (\text{Ec.3-15})$$

Sustituyendo la ecuación 3-8 en la 3-15 se obtiene:

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{T}{2A \ln \frac{P}{P_0}} - \frac{T \ln \frac{P}{P_0}}{2A \left[1 + \frac{1}{2} \ln \frac{P}{P_0} \right]} \\ &= \frac{T}{2A \ln^2 \frac{P}{P_0}} \left\{ 1 - \frac{\ln^2 \frac{P}{P_0}}{\left[1 + \frac{1}{2} \ln \frac{P}{P_0} \right]} \right\} \end{aligned}$$

luego entonces se obtiene c_v molar:

$$c_v = \frac{T}{2A \ln \frac{P}{P_0}} \left\{ 1 - \frac{\ln^2 \frac{P}{P_0}}{\left[1 + \ln \sqrt{\frac{P}{P_0}} \right]} \right\} \quad (\text{Ec.3-16})$$

Problema 5

Un sistema obedece la relación fundamental $(s - s_0)^4 = Avu^2$. Calcule el potencial de Gibbs $G(T, P, N)$.

Solución:

► Convirtiendo la ecuación dada a sus variables no molares y despejando la energía $U(S, V, N)$ tenemos:

$$U(S, V, N) = \frac{(S - S_0)^2}{\sqrt{NAV}} \quad (\text{Ec.5-1})$$

Para encontrar el potencial de Gibbs, debemos tomar las transformadas de Legendre de $U(S, V, N)$ que cambia S por T y V por P . La primera transformación que cambia S por T nos da el potencial de Helmholtz, este es:

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T = \frac{U - F}{S}$$

de donde se obtiene:

$$F(T, V, N) = U - TS \quad (\text{Ec.5-2})$$

De Ec.5-1 se observa que la derivada es:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{2}{\sqrt{NAV}} (S - S_0) \quad (\text{Ec.5-3})$$

por lo que al sustituir la ecuación anterior en Ec.5-1 se obtiene:

$$U(T, V, N) = \frac{T^2}{4} \sqrt{NAV} \quad (\text{Ec.5-4})$$

y de la Ec.5-3 se deduce que:

$$S(T, V, N) = S_0 + \frac{T}{2} \sqrt{NAV} \quad (\text{Ec.5-5})$$

Sustituyendo la Ec.5-4 y Ec.5-5 en la Ec.5-2 obtenemos $F(T, V, N)$, esto es:

$$F(T, V, N) = \frac{T^2}{4} \sqrt{NAV} - T \left\{ S_0 + \frac{T}{2} \sqrt{NAV} \right\}$$

y al reducir términos:

$$F(T, V, N) = -\frac{T^2}{4} \sqrt{NAV} - TS_0 \quad (\text{Ec.5-6})$$

La ecuación anterior (el potencial de Helmholtz), es la primera transformada de Legendre de U que cambia S por T , por lo que ahora encontraremos la transformada de Legendre de la Ec.5-6 que cambia V por P .

$$-P = \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{F - G}{V}$$

de donde se deduce que:

$$G(T, P, N) = F + PV \quad (\text{Ec.5-7})$$

Sustituyendo Ec.5-6 en Ec.5-7 se obtiene:

$$G(T, P, N) = \frac{T^2}{4} \sqrt{NAV} - TS_0 + PV \quad (\text{Ec.5-8})$$

Ahora debemos deducir $V(T, P, N)$. Tomando la derivada de F tenemos:

$$-P = \frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{T^2}{8} \frac{NA}{\sqrt{NAV}}$$

de donde puede deducirse que:

$$V(T, P, N) = \frac{NAT^4}{64P^2} \quad (\text{Ec.5-9})$$

Sustituyendo Ec.5-9 en Ec.5-8 se obtiene:

$$G(T, P, N) = \frac{T^2}{4} \sqrt{NA \left(\frac{NAT^4}{64P^2} \right)} - TS_0 + PV \left(\frac{NAT^4}{64P^2} \right)$$

y reduciendo obtenemos entonces el potencial de Gibbs deseado:

$$G(T, P, N) = -\frac{NAT^4}{64P} - TS_0 \quad (\text{Ec.5-10})$$

