Termodinámica: Tarea 5

Tomás Ricardo Basile Álvarez
316617194

21 de enero de 2022

Problema 1

Encontrar las tres ecuaciones de estado del sistema con ecuación fundamental

$$u = \left(\frac{\theta}{R}\right) s^2 - \left(\frac{R\theta}{v_0^2}\right) v^2$$

Primero que nada, la ecuación que nos dan está escrita en términos de u, s, v, pero prefiero escribirlas en términos de las variables extensivas U, V, N para que la ecuación fundamental tenga la forma vista en clase. Para hacerlo, sustituimos lo siguiente $u = U/N$, $s = U/N$ y $v = V/N$. Entonces nos queda:

$$\frac{U}{N} = \left(\frac{\theta}{R}\right)\left(\frac{s}{N}\right)^2 - \left(\frac{R\theta}{v_0^2}\right)\left(\frac{V}{N}\right)^2$$
$$\Rightarrow \ U = \frac{\theta}{R}\frac{S^2}{N} - \frac{R\theta}{v_o^2}\frac{V^2}{N}$$

Ahora la ecuación fundamental ya tiene la forma $U = U(S, V, N)$ que estudiamos en clase. Como vimos en clase, una ecuación fundamental en la representación de la energía tiene las siguientes ecuaciones de estado:

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

  Es decir, usando la ecuación fundamental que tenemos:

  $$T = \left(\frac{\partial}{\partial S}\left[\frac{\theta}{R}\frac{S^2}{N} - \frac{R\theta}{v_o^2}\frac{V^2}{N}\right]\right)_{V,N}$$
  $$= 2\frac{\theta S}{RN}$$

  Por lo que la primera ecuación de estado es:

  $$\boxed{T = \frac{2\theta S}{RN} = \frac{2\theta}{R}s}$$

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

Nuevamente usando la ecuación fundamental que tenemos, llegamos a:

$$
\begin{aligned}
-p &= \left(\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{\theta}{R} \frac{S^2}{N} - \frac{R\theta}{v_o^2} \frac{V^2}{N} \right] \right)_{S,N} \\
&= -2\frac{R\theta V}{v_o^2 N}
\end{aligned}
$$

Por lo que la segunda ecuación de estado es:

$$
\boxed{p = \frac{2R\theta V}{v_o^2 N} = \frac{2R\theta}{v_o^2} v}
$$

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

  Por lo que usando la ecuación fundamental que tenemos, la tercer ecuación de estado resulta ser:

$$
\begin{aligned}
\mu &= \left(\frac{\partial}{\partial N} \left[\frac{\theta}{R} \frac{S^2}{N} - \frac{R\theta}{v_o^2} \frac{V^2}{N} \right] \right)_{S,V} \\
&= \frac{\theta S^2}{R} \left(-\frac{1}{N^2} \right) - \frac{R\theta V^2}{v_0^2} \left(-\frac{1}{N^2} \right) \\
&= \frac{1}{N^2} \left[-\frac{\theta S^2}{R} + \frac{R\theta V^2}{v_o^2} \right]
\end{aligned}
$$

  Por lo que tercera la ecuación de estado es:

$$
\boxed{\mu = \frac{1}{N^2} \left[-\frac{\theta S^2}{R} + \frac{R\theta V^2}{v_o^2} \right] = -\frac{\theta s^2}{R} + \frac{R\theta v^2}{v_o^2}}
$$

b. Mostrar que para este sistema $\mu = -u$

En la última ecuación de estado del inciso pasado ya habíamos llegado a la siguiente expresión de μ:

$$
\mu = -\frac{\theta s^2}{R} + \frac{R\theta v^2}{v_o^2}
$$

Que claramente es igual a $-u = -\left[\left(\frac{\theta}{R} \right) s^2 - \left(\frac{R\theta}{v_0^2} \right) v^2 \right]$. Por lo que $\mu = -u$.

c. Expresar μ como función de T y de p

Tenemos que la expresión de μ es:

$$
\mu = -\frac{\theta s^2}{R} + \frac{R\theta v^2}{v_o^2}
$$

Sin embargo, por la primera ecuación de estado en el primer inciso, se tiene que $T = \frac{2\theta}{R}s$, por lo que $s = \frac{R}{2\theta}T$. Y en la segunda ecuación de estado tenemos que $p = \frac{2R\theta}{v_0^2}v$ por lo que $v = \frac{v_0^2}{2R\theta}p$. Sustituimos estas dos expresiones en la expresión para μ y llegamos a lo siguiente:

$$\begin{aligned}
\mu &= -\frac{\theta s^2}{R} + \frac{R\theta v^2}{v_o^2} \\
&= -\frac{\theta}{R}\left(\frac{R}{2\theta}T\right)^2 + \frac{R\theta}{v_0^2}\left(\frac{v_0^2}{2R\theta}p\right)^2 \\
&= -\frac{RT^2}{4\theta} + \frac{v_0^2 p^2}{4R\theta}
\end{aligned}$$

con lo cual ya logramos escribir μ en términos de p y T.

Problema 2

Se encuentra que un sistema obedece las relaciones $U = PV$ y $P = BT^2$ con B una constante. Encontrar la ecuación fundamental del sistema.

Encontraremos la ecuación fundamental en la representación de la entropía, lo cual requiere que hallemos $s = s(u, v)$. Para hacerlo, partimos de la diferencial de esta ecuación que es:

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v du + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_u dv$$

Pero sabemos por las ecuaciones de estado en la representación de la entropía, que $\frac{1}{T} := \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{\partial(sN)}{\partial(uN)} = \frac{\partial s}{\partial u}$ y que $\frac{p}{T} := \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{\partial(sN)}{\partial(vN)} = \frac{\partial s}{\partial v}$. Por lo que la diferencial anterior se puede escribir como:

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{p}{T}dv$$

Nos gustaría escribir los coeficientes $1/T$ y p/T en términos de las variables u, v para que el lado derecho de la expresión esté totalmente en términos de u, v. Para hacerlo, usamos las relaciones del enunciado.

Por el enunciado sabemos que $U = pV$, lo cual implica que $\frac{U}{N} = p\frac{N}{N} \Rightarrow u = pv \Rightarrow p = \frac{v}{u}$. Y también sabemos que $p = BT^2$, entonces $T = \sqrt{p/B} = \sqrt{(v/u)/B} = \sqrt{\frac{v}{uB}}$. Entonces, podemos escribir la ecuación anterior como:

$$\begin{aligned} ds &= \frac{1}{T}du + \frac{p}{T}dv \\ &= \frac{1}{\sqrt{\frac{v}{uB}}}du + \frac{v/u}{\sqrt{\frac{v}{uB}}}dv \\ &= \sqrt{\frac{Bu}{v}}du + \sqrt{\frac{Bv}{u}}dv \\ &= B^{1/2}\left[u^{1/2}v^{-1/2}du + v^{1/2}u^{-1/2}dv\right] \end{aligned}$$

Afortunadamente, la expresión entre corchetes parece ser la diferencial de un producto, pues si hacemos la diferencial de $u^{1/2}v^{1/2}$, tendríamos que $d(u^{1/2}v^{1/2}) = \frac{\partial(u^{1/2}v^{1/2})}{\partial u}du + \frac{\partial(u^{1/2}v^{1/2})}{\partial v}dv = \frac{1}{2}v^{1/2}u^{-1/2}du + \frac{1}{2}u^{1/2}v^{-1/2}dv$.
Con lo que podemos ver que la expresión $\left[u^{1/2}v^{-1/2}du + v^{1/2}u^{-1/2}dv\right]$ es simplemente igual a $2d(u^{1/2}v^{1/2})$. Sustituyendo esto, tenemos que:

$$ds = 2B^{1/2}d(u^{1/2}v^{1/2})$$

Esta ecuación se puede integrar directamente para obtener:

$$s = 2B^{1/2}u^{1/2}v^{1/2} + s_0$$

Con s_0 una constante que surge como constante de integración. Entonces, la ecuación fundamental es:

$$\boxed{s(u,v) = 2B^{1/2}u^{1/2}v^{1/2} + s_0}$$

O bien, para escribirla en las variables extensivas, usamos que $s = S/N, u = U/N, v = V/N$ y nos queda:

$$S/N = 2B^{1/2}(U/N)^{1/2}(V/N)^{1/2} + S_0/N$$
$$\Rightarrow \boxed{S(U,V,N) = 2B^{1/2}U^{1/2}V^{1/2} + S_0}$$

Problema 3

Para un sistema particular de 1 mol, en la vecindad de un estado particular se observa que un cambio en la presión a T constante está acompañado por un flujo de calor $đQ = Adp$, ¿Cuál es el valor del coeficiente de expansión térmica para este sistema en este mismo estado?

El coeficiente de expansión térmica se define como $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, pero no tenemos la derivada $\frac{\partial V}{\partial T}$ necesaria para calcularlo. Por lo que hay que usar la información que nos da el enunciado para poder hacerlo.

Como se observa que fluye un calor $dQ = -Adp$ (negativo porque sale del sistema), eso implica que $TdS = -Adp$, por lo que considerando que el proceso es a T constante, se tiene que $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{A}{T}$. Debemos de alguna forma utilizar esta información para calcular $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. Esto se podrá hacer usando una de las relaciones de Maxwell, que dice que $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right) = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

Para demostrar esta relación de Maxwell, partimos de la expresión diferencial de la energía libre de Gibbs:

$$dG = VdP - SdT$$

Y usamos que la diferencial es exacta, por lo que las derivadas cruzadas deben de ser iguales, es decir:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial(-S)}{\partial P}\right)_T$$
$$\Rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$$

Ahora sí, usando esta relación y usando que $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right) = -\frac{A}{T}$, podemos calcular el coeficiente que se busca:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(-\frac{A}{T}\right)$$
$$\Rightarrow \quad \boxed{\alpha = \frac{A}{VT}}$$

Problema 4

Dos sistemas tienen las siguientes ecuaciones de estado

$$\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}R\frac{N_1}{U_1} \quad , \quad \frac{1}{T_2} = \frac{5}{2}R\frac{N_2}{U_2}$$

El número de moles del primer sistema es $N_1 = 2$ y del segundo $N_2 = 3$. Los dos sistemas se separan por una pared diatérmica. La energía total del sistema compuesto es U_0. ¿Cuál es la energía de cada sistema y la temperatura de equilibrio?

Como vimos en clase, cuando se alcance el equilibrio térmico, se debe de tener que $T_1 = T_2$, por lo que se sigue que:

$$\begin{aligned}
&T_1 = T_2 \quad \Rightarrow \quad \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \\
&\Rightarrow \quad \frac{3}{2}R\frac{N_1}{U_1} = \frac{5}{2}R\frac{N_2}{U_2} \quad \text{por las ecuaciones de estado} \\
&\Rightarrow \quad \frac{3N_1}{U_1} = \frac{5N_2}{U_2} \\
&\Rightarrow \; 3N_1U_2 = 5N_2U_1 \\
&\Rightarrow \; 6U_2 = 15U_1 \quad \text{por los valores de } N_1, N_2 \\
&\Rightarrow \; U_2 = \frac{5}{2}U_1
\end{aligned}$$

Pero además sabemos que la energía total del sistema compuesto es U_0, la cual se puede obtener como la suma de las energías $U_1 + U_2$, entonces:

$$\begin{aligned}
U_0 &= U_1 + U_2 \\
&= U_1 + \frac{5}{2}U_1 \\
&= \frac{7}{2}U_1
\end{aligned}$$

Por lo tanto, $U_1 = \frac{2}{7}U_0$ y $U_2 = U_0 - U_1 = \frac{5}{7}U_0$

Para encontrar la temperatura de equilibrio en términos de U_0, podemos fijarnos en la primera ecuación de estado, que nos dice que $\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}R\frac{N_1}{U_1}$. Pero ya sabemos que en el equilibrio se tiene que $U_1 = \frac{2}{7}U_0$, por lo que sustituyendo llegamos a que $\frac{1}{T_1} = \frac{3}{2}R\frac{7N_1}{2U_0} \Rightarrow T_1 = \frac{4}{21}\frac{U_0}{RN_1}$ y como $N_1 = 2$, tenemos que $T_1 = \frac{2U_0}{21R}$. Cuando están en equilibrio los sistemas, las temperaturas son iguales y entonces esta temperatura encontrada es la de todo el sistema compuesto

$$T = \frac{4}{21}\frac{U_0}{RN_1} = \frac{4U_0}{21R(2)} = \frac{2U_0}{21R}$$