

---

## Ley 0

Todas las definiciones de sistema, proceso, paredes, y toda esa hueva.

**Equilibrio:** Un sistema está en equilibrio termodinámico si sus variables llegan a un equilibrio y ya no cambian.

**Ley Cero:** Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero están en equilibrio térmico entre sí.

Debido a esta ley es posible definir el concepto de temperatura. Dos sistemas están a la misma temperatura si y sólo si al juntarlos están en equilibrio termodinámico. Hay muchas formas de medir escalas termométricas.

## Gas Ideal

Un sistema con la ecuación de estado siguiente:

$$PV = nRT = Nk_B T$$

## Derivadas y coeficientes de respuesta

Las derivadas de variables respecto a otras cumplen:

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z}$$

**relación cíclica:**

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

A un sistema se le puede definir los siguientes coeficientes (coeficientes de respuesta):

- **coeficiente de dilatación volumétrica isobárica**

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

- **Coeficiente de compresión isotérmica:**

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

también se puede definir el isoentrópico  $k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S$

---

## Comportamiento no ideal (Van der Waals)

La ecuación de Van der Waals corrige a la de gas ideal. Se añade un término  $a$  que corrige la presión debido a la atracción de las moléculas  $P_{ideal} = P_{real} + \frac{an^2}{V^2}$ . Y un término que considera que las moléculas ocupan un cierto volumen, por lo que el volumen corregido es  $V_{ef} = V - nb$ .

Luego, la ecuación de Van der Waals es:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

- **Temperatura Crítica:**  $T_c = \frac{8a}{27Rb}$
- **Presión Crítica:**  $P_c = \frac{a}{27b^2}$

Estos valores tienen un significado físico (por ejemplo, arriba de la temperatura crítica, arriba de la cual el gas no se puede licuar aumentando la presión). A partir de conocer estos valores experimentalmente, se puede encontrar  $a$  y  $b$ :

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64P_c} \quad , \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

## Cambios de Fase

Qué flojera ponerlo, igual no vino en ninguna tarea alv. Ver diagramitas en las notas de Jess.

## Magnetización

Qué flojera igual, tampoco vino en ninguna tarea.

---

## Procesos Termodinámicos

Un **proceso termodinámico** es un conjunto de estados intermedios entre dos estados de equilibrio. Los procesos trazan una curva en el espacio de los estados del sistema.

### Trabajo

Para un sistema con variable extensiva  $Y$  e intensiva  $X$ , se define el diferencial de trabajo como:

$$dW = YdX$$

Para el caso de un gas ideal, el trabajo **aplicado sobre el sistema** es:

$$dW = -pdV$$

Lo de el signo negativo convención. De esta forma, cuando el sistema hace un trabajo,  $dW < 0$  y cuando se hace sobre él,  $dW > 0$ .

Se define el trabajo total en un proceso que va de  $i$  a  $f$  como:

$$W = \int_i^f YdX$$

O en particular para un gas ideal:

$$W = - \int_i^f pdV$$

El trabajo **depende de la trayectoria que se toma entre  $i$  y  $f$** .

En algunos procesos sencillos (como isobáricos, isotérmicos, isométricos, etc) se puede calcular fácilmente.

### Calor

Energía intercambiada entre sistemas en contacto térmico.

El calor ganado  $Q$  por un sistema en un proceso que va de  $i$  a  $f$  **depende de la trayectoria**.

**Capacidad calorífica:** La cantidad de calor necesaria para aumentar o disminuir la temperatura del sistema. Se puede definir la capacidad a presión y a volumen constante:

$$C_P = \frac{Q_p}{\Delta T}$$
$$C_V = \frac{Q_V}{\Delta T}$$

---

Con  $Q_P$  el calor en un proceso isobárico y  $Q_V$  en uno isocórico.

Por lo tanto, si se tiene un proceso isobárico y  $C_p$  es constante, el calor se puede calcular sencillamente como  $Q = C_p \Delta T$ . Y para uno isocórico en el que  $C_V$  es constante, se puede calcular el calor como  $Q = C_V \Delta T$ .

Sin embargo, en general calcular  $Q$  para una trayectoria dada que no sea uno de los casos simples no es posible. La única forma de hacerlo es calcular  $W$  (haciendo la integral), calcular el cambio de energía  $\Delta U$  (que para algunos sistemas tiene una expresión sencilla como veremos en la siguiente parte) y luego calcular  $dQ = dU - dW$ .

**Para un gas ideal:** Para un gas ideal, las capacidades caloríficas son:

$$C_v = \frac{3}{2}nR$$
$$C_p = \frac{5}{2}nR$$

## Energía Interna y primera ley

$U$  es la energía interna de un sistema. Es una función que está definida para cada punto de equilibrio de un sistema (por ejemplo, para un gas,  $U$  es una función de  $P, V, T$ , dado el punto en el que se encuentra el gas, podemos saber  $U$ ).

En una trayectoria que va de  $i$  a  $f$ , el cambio de energía interna se calcula como  $\Delta U = U_f - U_i$ . La diferencia de  $U$  entre dos puntos **no depende de la trayectoria** (lo que quiere decir que  $U$  es una función de estado).

La primera ley dice:

$$\Delta U = Q + W$$

**Ecuación de estado calórica:** Es una ecuación que nos permite determinar la forma funcional de  $U$  respecto a las variables del sistema. Por ejemplo, si el sistema tiene la variable  $x$  y la temperatura  $T$ , la ecuación calórica es:

$$U = U(x, T)$$

Como  $dU$  es una diferencial exacta, se tiene que:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)_T dx + \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_x dT$$

Y algo similar si consideramos  $U$  como función de  $Y, T$  o de  $X, Y$ .

Si conocemos las derivadas de la expresión de arriba experimentalmente o algo así, podemos integrar la ecuación diferencial y conseguir así  $U(X, T)$ .

---

**Para un gas ideal:** Para un gas ideal, la ecuación calórica es:

$$U = C_v T = \frac{3}{2} n R T$$

Esto último porque en un gas ideal  $C_v = \frac{3}{2} n R$

Importante notar que en un gas ideal  $U$  sólo depende de  $T$ .

## Más Procesos (adiabático)

Es un proceso en el que no hay intercambio de calor. Se puede mostrar que en estos procesos para un gas ideal se sigue la siguiente ecuación:

$$P V^\gamma = c t e_1$$

Con  $\gamma := C_p / C_V$ . O lo que es equivalente (simplemente usando la ley de gas ideal) se tiene que:

$$T V^{\gamma-1} = c t e_2$$

---

## Segunda Ley

### Máquina térmica

Máquinas que toman calor y lo convierten en trabajo (o si la usamos al revés, toma un trabajo y lo usa para pasar calor de una fuente fría a una caliente).

Siguen algún proceso cíclico, en el que reciben un calor  $Q_h$ , hacen un trabajo  $W$  y liberan un calor  $Q_c$ . Su eficiencia se define como:

$$\eta = \frac{W}{Q_h} = 1 - Q_c/Q_h$$

Para la segunda igualdad se usa la conservación de energía, que en este caso indica que  $W = Q_h - Q_c$ .

### Máquina de Carnot

Es un tipo de máquina térmica que se construye usando dos isotermas (a temperatura  $T_1, T_2$ ) y dos adiabáticas. Por tanto, el ciclo trabaja con dos fuentes de calor (a temperaturas  $T_1, T_2$ ).

Su eficiencia es:

$$\eta = 1 - T_1/T_2$$

### Postulados de la segunda ley

Los siguientes son postulados equivalentes de lo que dice la segunda ley. Son resultados experimentales, no se demuestran. Lo que sí se puede demostrar es que son equivalentes (se implican entre sí).

- **Postulados Kelvin Planck:** Toda transformación cíclica, cuyo único resultado final sea el de absorber calor de un cuerpo y convertirlo íntegramente en trabajo es imposible.

Es decir, ninguna máquina puede trabajar en una sola fuente de temperatura y convertir todo el calor que recibe en trabajo. Cualquier máquina siempre perderá calor  $Q_c$  hacia otro cuerpo. Nada es perfecto.

- **Postulado Clausius:** Toda transformación cíclica cuyo único resultado final sea el de transferir calor de un cuerpo frío a uno caliente es imposible.

### Teorema de Carnot

**Teorema:** Ninguna máquina trabajando entre dos fuentes con temperaturas fijas tiene una eficiencia mayor que la de una máquina reversible de Carnot entre dichas fuentes.

---

**Corolario:** Todas las máquinas de Carnot (sin importar la sustancia que usen) entre las mismas temperaturas tiene la misma eficiencia  $1 - T_2/T_1$ .

Este corolario permite definir una escala universal de temperaturas, pero no sé bien como explicar eso.

## Teorema de Clausius

Si tenemos un sistema trabajando en un ciclo que trabaja en  $n$  fuentes térmicas a temperaturas  $T_1, T_2, \dots, T_n$ . Sea  $Q_i$  el calor que se intercambia entre la fuente  $i$ -ésima y el sistema (positivo si el sistema lo recibe). Entonces:

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

O más general, si la cantidad de fuentes es infinita y los calores infinitesimales (como suele ser en una máquina haciendo un ciclo típico), entonces:

$$\oint \frac{d'Q}{T} \leq 0$$

Integral calculada en todo el ciclo. Para calcular la integral, en cada pedazo del ciclo podríamos escribir  $dQ$  como función de  $dT$  (como  $dQ = nC_v dT$  para un isocoro,  $dQ = 0$  para adiabático,  $dQ = nC_p dT$  isobarico) y ahora integrar del punto inicial al final de este pedazo. Para un pedazo isotérmico, sacar  $T$  de la integral y tenemos que vale  $Q/T$  (con  $Q$  el calor durante esta parte del proceso).

En el caso particular que el ciclo sea reversible, se cumple la igualdad:

$$\oint \frac{d'Q_{rev}}{T} = 0$$

## Definición de Entropía

El resultado anterior de que  $\oint \frac{d'Q_{rev}}{T} = 0$  nos lleva a definir la entropía. La diferencia de entropía entre dos puntos se define como:

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{d'Q_{rev}}{T}$$

La trayectoria sobre la que se integra tiene que ser reversible. Entonces, la integral no depende de la trayectoria.

- En general sólo nos interesa la diferencia de  $S$  entre dos puntos (algo como la energía). Sino, podemos plantear un punto de referencia a partir del cual medimos  $S$ .

- 
- $S$  es una variable de estado (su diferencia entre 2 puntos no depende de la trayectoria).
  - Para calcular el cambio de  $S$  de un sistema entre dos estados, los conectamos con cualquier trayectoria reversible que querramos y hacemos la integral usando lo que habíamos dicho antes sobre como calcular este tipos de integrales.

## Consecuencias de la entropía

**Teorema:** Si un sistema tiene un proceso entre dos estados  $A$  y  $B$ , se cumple que:

$$\int_A^B \frac{d'Q}{T} \leq S(B) - S(A)$$

Cuando el proceso es reversible, se cumple la igualdad, que es justo la definición de  $S$ . Es decir, la integral de  $dQ/T$  entre dos puntos es máxima para los procesos reversibles que los une y es menor para procesos irreversibles.

**Corolario:** Principio de incremento de entropía. Para todo proceso en un sistema aislado (es decir, que no le entra ni sale calor), la entropía aumenta (o se queda igual).

Este corolario es en realidad **equivalente** a la segunda ley y es otra forma de enunciarla.



---

## Formulación Gibbsiana-Clases

Es otra forma de formular la termo. Una forma más axiomática y rara. Se basa primero en los siguientes postulados (axiomas), que son algo formales.

### Postulados

- **Postulado 1:** Existen estados particulares (llamados de equilibrio) de sistemas simples que se determinan completamente al establecer los valores de la energía interna, del volumen y la composición química del sistema.

Variables extensivas:  $U, V, N_1, N_2, \dots$

- **Postulado 2:** Existe una función  $S$  de las variables extensivas de un sistema compuesto, seguramente sometido a constricciones internas, definida para todos los estados de equilibrio. Se llama entropía y cumple: Los valores de las variables extensivas en ausencia de constricciones internas son aquéllos valores que maximizan la entropía sobre la colección de estados de equilibrio.

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

Al remover restricciones:  $S_f > S_i$ .

- **Postulado 3:** La entropía de un sistema compuesto es aditiva en los subsistemas constituyentes. La entropía es continua, diferenciable y es una función monótona creciente de la energía.

Aditiva:

$$S = \sum_i S^{(i)}$$

La entropía es **homogénea de primer orden:**

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

Monótonamente creciente:

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

Eso implica que existe la inversa. Es decir, existe:

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

Estas dos funciones  $S(U, V, N_i)$ ,  $U(S, V, N_i)$  son fundamentales y tienen toda la info del sistema (siempre y cuando sí dependan de estas variables).

- 
- **Postulado 4:** La entropía de cualquier sistema es cero en el sistema para el cual:

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

Lo cual corresponde a cuando  $T = 0$ .

## Representaciones

Hay muchas representaciones de la termodinámica. Una representación se refiere a cual de las variables de estado (como  $U, S$  o las otras que veremos  $F, G, H$ ) es tomada como la función de las otras.

Para cada representación, hay un conjunto de variables que son como las variables 'naturales' de esta representación. Por ejemplo, para  $U$  las variables son  $S, V, N$  y eso significa que idealmente debemos tener  $U$  como función de  $S, V, N$ , pues tener esta función así (saber como depende  $U$  de  $S, V, N$ ) nos da **toda la información del sistema**, la cual se puede conseguir derivando esta función para encontrar otras variables y así. Pero tener  $U$  respecto a otras variables que no sean  $S, V, N$  no nos da toda la info del sistema.

Lo mismo para otras representaciones, las variables correspondientes son en las que queremos encontrar la función para que nos dé toda la info.

Las dos representaciones más importantes son la de energía  $U$  y la de entropía  $S$ .

### Rep de Energía

- **Función:**  $U = U(S, V, N)$
- **Variables:**  $S, V, N$
- **Función homogénea de 1er orden:**  $U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$
- **Diferencial exacta:**

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN$$

- Ecuaciones de estado, primera derivada:

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

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

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

- Ecuación de Gibbs:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

- Segundas derivadas: Coeficientes de respuesta y cantidades de lab

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{V,N} = \frac{T}{C_{V,N}}$$

- **Relaciones de Maxwell:** Como  $dU$  es exacta, se debe de cumplir que las segundas derivadas son iguales, por ejemplo,  $\partial^2 U / \partial V \partial S = \partial^2 U / \partial S \partial V$  y las otras. Lo que junto con las ecuaciones de estado, nos lleva a que:

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

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

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

## Rep de entropía

- **Función:**  $S = S(U, V, N)$
- **Variables:**  $U, V, N$
- **Función homogénea de 1er orden:**  $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$
- **Diferencial exacta:**

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} dU + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{S,N} dV + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{S,V} dN$$

- Ecuaciones de estado, primera derivada:

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &:= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} \\ \frac{p}{T} &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N} \\ -\frac{\mu}{T} &:= \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{U,V}\end{aligned}$$

- Ecuación de Gibbs:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN$$

- Segundas derivadas: Coeficientes de respuesta y cantidades de lab

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2 C_{V,N}}$$

- Relaciones de Maxwell: Como  $dS$  es exacta, se debe de cumplir que  $\partial^2 S / \partial V \partial U = \partial^2 S / \partial U \partial V$  y las otras. Lo que nos lleva a que:

$$\begin{aligned}\left( \frac{\partial}{\partial V} \frac{1}{T} \right)_{U,N} &= \left( \frac{\partial}{\partial U} \frac{p}{T} \right)_{V,N} \\ \left( \frac{\partial}{\partial N} \frac{1}{T} \right)_{U,V} &= - \left( \frac{\partial}{\partial U} \frac{\mu}{T} \right)_{V,N} \\ \left( \frac{\partial}{\partial N} \frac{p}{T} \right)_{U,V} &= - \left( \frac{\partial}{\partial V} \frac{\mu}{T} \right)_{U,N}\end{aligned}$$

## Ecuación de Euler y Gibbs-Duhem

Son otras ecuaciones que ni idea para qué las queremos.

**Ecuación de Euler (Rep U):**

$$U(S, V, N) = TS - pV + \mu N$$

**Ecuación de Euler (rep S):**

$$S(U, V, N) = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}N$$

Si sacamos la diferencial de las ecuaciones de Euler y usamos la ec. de Gibbs, llegamos a:

---

**Ecuación GD (Rep U):**

$$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$$

Y podemos despejar  $d\mu$ :

$$d\mu = -sdT + vdp$$

**Ecuación GD (Rep S):**

$$Sd\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - Nd\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0$$

Y podemos despejar  $d\mu$ :

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right)$$

## Transformada de Legendre

Una manera para pasar de una representación a otra al cambiar una de las variables por su conjugada (como cambiar  $S$  por  $T$  o  $N$  por  $\mu$  o  $P$  por  $V$ ).

Eso nos permite definir las siguientes representaciones.

- **energía libre de Helmholtz F**: Cambiar  $S$  por  $T$  en la representación de la energía:

Entonces, las variables de la nueva representación serán  $(S, V, N) \rightarrow (T, V, N)$ . La transformación de Legendre nos da la **energía libre de Helmholtz**

$$F = F(T, V, N) = U - TS$$

Su diferencial es:

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) = dU - TdS - SdT = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT \\ &= -SdT - pdV + \mu dN \end{aligned}$$

Las ecuaciones de estado son entonces:

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad -p = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V}$$

---

Las **relaciones de Maxwell** son (igualar las parciales cruzadas):

$$\begin{aligned}\partial^2 F / \partial V \partial T = \partial^2 F / \partial T \partial V &\Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} \\ \partial^2 F / \partial N \partial T = \partial^2 F / \partial T \partial N &\Rightarrow - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} \\ \partial^2 F / \partial N \partial V = \partial^2 F / \partial V \partial N &\Rightarrow - \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{T,V} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T,V}\end{aligned}$$

- **Entalpía H:** Cambiar  $V$  por  $-p$  en la rep. de energía:

Tenemos ahora que:

$$H = U - (-p)V = U + pV$$

La entalpía tiene como variables  $H = H(S, p, N) = U + pV$ .

Su **diferencial** es:

$$dH = dU + d(pV) = \dots = TdS + Vdp + \mu dN$$

**Ecuaciones de estado:**

$$\left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,N} = T, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,N} = V, \quad \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{S,p} = \mu$$

**Relaciones de Maxwell** (igualar derivadas cruzadas):

$$\begin{aligned}\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} &= \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{P,N} \\ \left( \frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,p} &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{P,N} \\ \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{S,p} &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S,N}\end{aligned}$$

- **Energía libre de Gibbs:** Cambiamos  $S$  por  $T$  y  $V$  por  $-p$  en la rep. de energía:

Nos define así:

$$G(T, p, N) = U - TS + pV$$

Su **diferencial** es:

$$dG = dU - d(TS) + d(pV) = \dots = -SdT + Vdp + \mu dN$$

Las **ecuaciones de estado**:

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,N}, \quad \mu = \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_{T,p}$$

Las **relaciones de Maxwell** (igualar derivadas cruzadas) son:

$$\begin{aligned} - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N} &= \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \\ - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,p} &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{p,N} \\ \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,p} &= \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{T,N} \end{aligned}$$

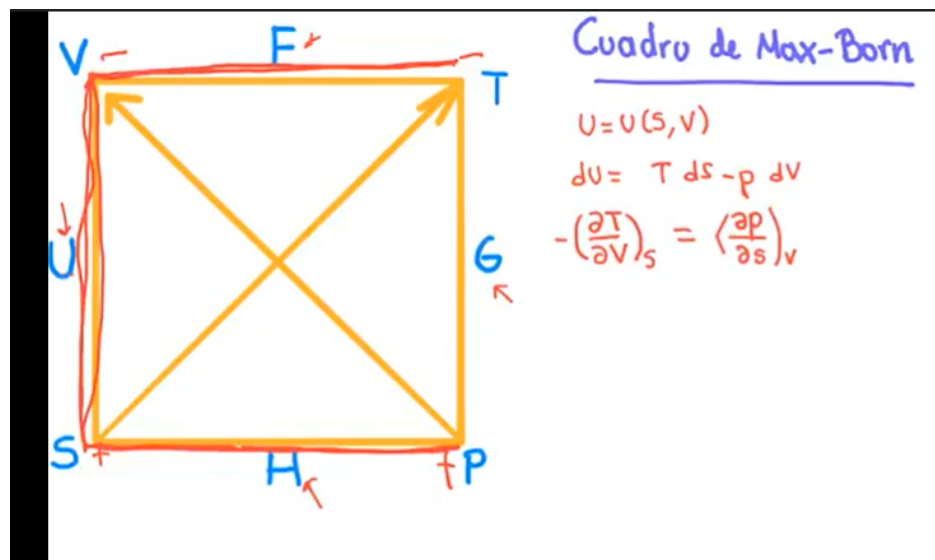
Lo útil es que las transformaciones de fase, que suceden a  $p$  y  $T$  constante son a energía de Gibbs constante. Además, tenemos que:

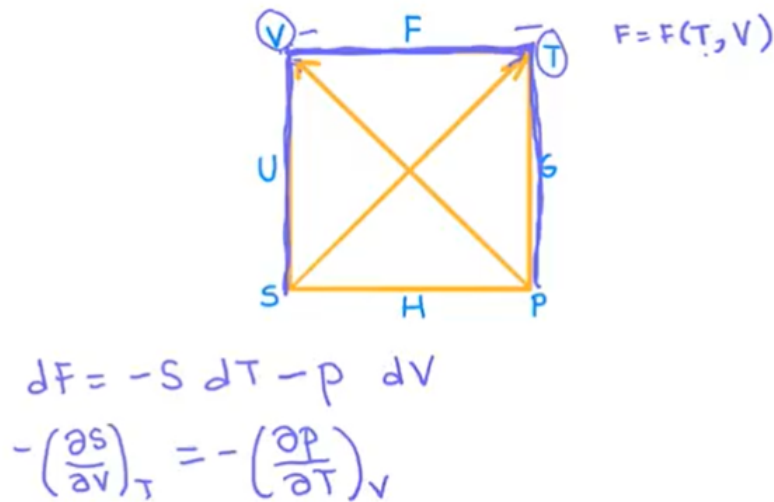
$$\begin{aligned} G &= U - TS + pV \\ &= (ST - pV + \mu N) - TS + pV \\ &= \mu N \end{aligned}$$

Por lo que el potencial químico es la energía libre de Gibbs por partícula  $\mu = G/N$

## Cuadro de Max-Born

Un cuadro mnemotécnico para recordar todo. El cuadrado está en la **representación de la energía**. El cuadrado es cuando  $N$  es fija, por ello no hay nada de  $N$  y sólo hay una relación de Maxwell por representación en vez de 3.





## Equilibrio

Lo único importante aquí es que se puede demostrar que si:

- Si dos sistemas están en equilibrio termodinámico, entonces  $T_1 = T_2$  (algo que ya sabíamos).
- Si dos sistemas están en equilibrio mecánico, entonces  $p_1 = p_2$ .
- Si hay equilibrio térmico, entonces se cumple  $\mu_1 = \mu_2$ .

Se siguen los siguientes proceso de maximización o minimización:

**Principio max entropía:** El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura, es tal que hace máxima el valor de la entropía para el valor dado de la energía total.

**Principio de Mínima energía:** El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura es el que hace mínima la energía para el valor dado de entropía total.

**Principio de Potencial de Helmholtz mínimo:** El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura de un sistema que se halla en contacto diatérmico con fuente de calor minimiza el potencial de Halmholtz a temperatura constante (igual a la de la fuente)

**Principio de Entalpía mínimo:** El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura de un sistema que se halla en contacto con una fuente de presión minimiza la entalpía a presión constante (igual a la de la fuente de presión).



---

**Principio Extremal de la función de Gibbs:** El valor de equilibrio de cualquier parámetro interno sin ligadura de un sistema que se halla en contacto con una fuente de presión y de temperatura minimiza la función de Gibbs a presión y temp constante (igual a la fuente de presión y temp)

---

# Estabilidad

## Estabilidad en Entropía

**Condición global de estabilidad:** La entropía tiene que ser cóncava de tal forma que sea máxima:

$$S(U + \Delta U) + S(U - \Delta U) \leq 2S(U)$$

Lo cual implica la **condición local de estabilidad:**

$$\left( \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{x_i} \leq 0$$

Ahora vamos a ver la estabilidad conjunta (para cambios no sólo en  $U$  pero en  $U$  y  $V$ ). La **condición conjunta local de estabilidad** es:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \frac{\partial^2 S}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V} \right)^2 \geq 0$$

## Estabilidad en Energía

La energía siempre busca un mínimo, por lo que la curva tiene que ser cóncava abriendo hacia arriba.

**Criterio global de estabilidad:**

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N)$$

lo cual lleva a los **criterios locales**

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \geq 0$$
$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \geq 0$$

**Criterio conjunto:**

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \frac{\partial^2 U}{\partial V^2} - \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right)^2 \geq 0$$

## Otras Representaciones

Cuando cambiamos a otra representación, si la transformación de legendre cambia una variable, se cambia el signo que tiene que tener la segunda derivada respecto a dicha variable.

- **Helmholtz:**  $F(T, V, N) = U - TS$ . La condición es:

$$\frac{\partial^2 F(T)}{\partial T^2} \leq 0$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \geq 0$$

Pero  $\partial^2 F / \partial T^2 = -\partial S / \partial T$  y también  $C_{V,n} = T \partial S / \partial T$ . Por lo que nos lleva a que  $-C_{V,N} \leq 0$  y entonces el criterio dice que  $C_{V,N} \geq 0$

Similarmente, a partir de  $\partial^2 F / \partial V^2 = -\partial P / \partial V = \frac{1}{V k_T} \geq 0$  nos lleva a que  $k_T > 0$

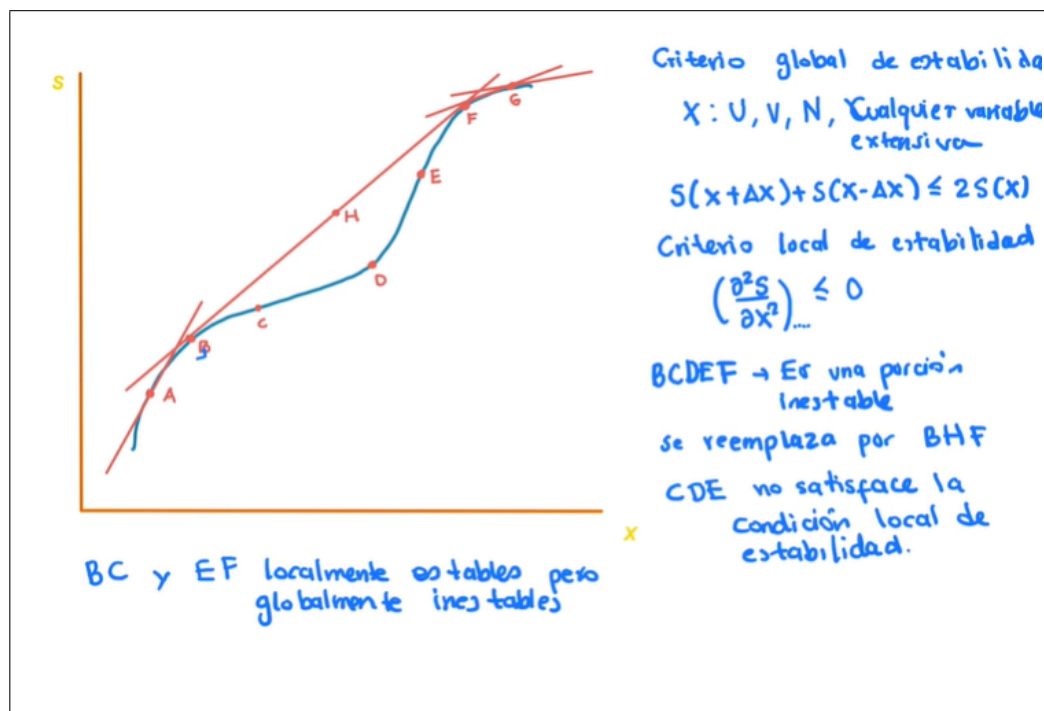
- **Entalpía:**  $H(S, P) = U + pV$ . Cambié  $U = U(S, V)$  por  $H = H(S, P)$ . Es decir, cambié  $V$  por  $P$ . Entonces las condiciones son:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \geq 0$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p^2} \leq 0$$

Usando la primera, tenemos que  $\partial^2 H / \partial S^2 = \partial T / \partial S = T / C_p \geq 0$  y entonces  $C_p \geq 0$

La segunda nos dice  $\partial^2 H / \partial p^2 = \partial V / \partial p = -V k_s \leq 0$  y entonces  $k_s > 0$



2.55

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} \leq 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{1}{T}\right)\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} = -\frac{1}{T^2} \frac{1}{C_V} \leq 0$$

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

Para un sistema estable  $C_V$  es positiva

$$C_V > 0$$

$$C_V = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V$$

$$\partial Q = C_V \partial T$$

Si  $\partial Q > 0$   $\partial T > 0$  aumenta su temperatura

Coefficientes de respuesta

$C_V, C_P, \beta, \kappa_T, \kappa_S$  positivos

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \geq 0$$

---

# Tareas

## Tarea 1

### Sección 1: Ley Cero y Ecuaciones de Estado

1. Los sistemas  $A, B, C$  son gases con coordenadas  $P, V, P', V', P'', V''$ . Cuando  $A$  y  $C$  están en equilibrio térmico se cumple la relación:

$$PV - nbP - P''V'' = 0$$

Cuando  $B$  y  $C$  lo están, se cumple:

$$P'V' - P''V'' + \frac{nBP''V''}{V'} = 0$$

- a) ¿Cuáles son las tres funciones que son iguales entre sí en el equilibrio térmico, siendo cada una de ellas iguales a  $T$  (temperatura empírica)?

Cuando los 3 sistemas están en equilibrio térmico, en particular lo están los sistemas  $A$  y  $C$ , por lo que se cumple la relación:

$$\begin{aligned} PV - nbP - P''V'' &= 0 \\ \Rightarrow P''V'' &= PV - nbP \quad (1) \end{aligned}$$

Por otro lado, los sistemas  $B$  y  $C$  también están en equilibrio, por lo que se cumple la relación:

$$\begin{aligned} P'V' - P''V'' + \frac{nBP''V''}{V'} &= 0 \\ \Rightarrow P'V' + P''V'' \left( -1 + \frac{nB}{V'} \right) &= 0 \\ \Rightarrow P''V'' \left( -1 + \frac{nB}{V'} \right) &= -P'V' \\ \Rightarrow P''V'' &= \frac{-P'V'}{-1 + \frac{nB}{V'}} \\ \Rightarrow P''V'' &= \frac{P'V'}{1 - \frac{nB}{V'}} \quad (2) \end{aligned}$$

En (1) y (2) tenemos dos expresiones distintas para la cantidad  $P''V''$ , por lo que podemos igualarlas:

$$PV - nbP = \frac{P'V'}{1 - \frac{nB}{V'}} \quad (3)$$

---

Las tres ecuaciones (1), (2) y (3) nos dan las siguientes igualdades:

$$P''V'' = PV - nbP = \frac{P'V'}{1 - \frac{nB}{V'}}$$

Cada una de estas expresiones es una función de las variables de un solo sistema. Por lo que hemos encontrado las tres funciones (una para cada sistema) que son iguales entre sí en el equilibrio térmico, siendo entonces cada una de ellas iguales a la temperatura  $T$ . Las funciones son:

- $T(P, V) = PV - nbP$
- $T(P', V') = \frac{P'V'}{1 - \frac{nB}{V'}}$
- $T(P'', V'') = P''V''$

b) **¿Cuál es la relación que expresa el equilibrio térmico entre  $A$  y  $B$ ?**

Para encontrarla igualamos la función del sistema  $A$  con la del sistema  $B$ :

$$T(P, V) = T(P', V')$$

$$\Rightarrow \boxed{PV - nbP = \frac{P'V'}{1 - \frac{nB}{V'}}}$$

2. Los sistemas  $A$  y  $B$  son gases ideales con coordenadas  $(P, V)$  respectivamente, y el sistema  $C$  es una sustancia elástica de coordenadas  $(F, L)$ . Cuando  $A$  y  $C$  están en equilibrio térmico se cumple:

$$kPV \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - FR = 0$$

Cuando están en equilibrio térmico  $A$  y  $B$ , se cumple:

$$PV - P'(V' - b) = 0$$

Siendo los demás valores constantes.

¿Cuáles son las funciones del par de variables de cada sistema, iguales entre sí en el equilibrio térmico? ¿Cuál es la relación que expresa el equilibrio térmico entre los sistemas  $B$  y  $C$

Si los sistemas  $A, B, C$  están en equilibrio, en particular lo están los sistemas  $A$  y  $C$ , por lo que se cumple:

$$\begin{aligned} kPV \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) - FR &= 0 \\ \Rightarrow kPV \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) &= FR \\ \Rightarrow PV &= \frac{FR}{k \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)} \quad (4) \end{aligned}$$

Por otro lado,  $A$  y  $B$  también están en equilibrio, por lo que se cumple que:

$$\begin{aligned} PV - P'(V' - b) &= 0 \\ \Rightarrow PV &= P'(V' - b) \quad (5) \end{aligned}$$

Con las ecuaciones (4) y (5) podemos llegar a las siguientes igualdades:

$$\frac{FR}{k \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)} \stackrel{(4)}{=} PV \stackrel{(5)}{=} P'(V' - b)$$

Con lo que hemos encontrado 3 funciones iguales entre sí, una para cada sistema:

- $T(P, V) = PV$
- $T(P', V') = P'(V' - b)$
- $T(F, L) = \frac{FR}{k \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)}$

---

Finalmente, la relación que expresa el equilibrio térmico entre  $B$  y  $C$  se encuentra al igualar las expresiones para el sistema  $B$  con la del sistema  $C$ :

$$\begin{aligned} T(P', V') &= T(F, L) \\ \Rightarrow P'(V' - b) &= \frac{FR}{k \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)} \end{aligned}$$



---

## Sección 2: Ecuaciones de Estado

1. La ecuación del gas ideal es  $PV = R\theta$ . Demostrar que  $\beta = \frac{1}{\theta}$  y  $\kappa = \frac{1}{P}$

Por cómo se define  $\beta$ , tenemos que  $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P$

Para calcular la derivada, necesitamos despejar  $V$  de la ecuación de estado, que nos da  $V = \frac{R\theta}{P}$ . Por lo tanto, al sustituir en la expresión de  $\beta$ , tenemos que:

$$\begin{aligned}\beta &= \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P \\ &= \frac{1}{\frac{R\theta}{P}} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{R\theta}{P} \right)_P \\ &= \frac{P}{R\theta} \left( \frac{R}{P} \right) \\ &= \boxed{\frac{1}{\theta}}\end{aligned}$$

Por otro lado,  $\kappa$  se calcula como  $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ . Sustituyendo la expresión de  $V$ , tenemos que:

$$\begin{aligned}\kappa &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{\frac{R\theta}{P}} \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{R\theta}{P} \right)_T \\ &= -\frac{P}{R\theta} \left( -\frac{R\theta}{P^2} \right) \\ &= \boxed{\frac{1}{P}}\end{aligned}$$

2. En un alambre estirado tenemos la tensión  $\tau$ , la longitud del alambre  $L$  y la temperatura  $\theta$ . Si experimenta un cambio infinitesimal desde un estado inicial de equilibrio a otro final, también en equilibrio, demostrar que la variación de la tensión es:

$$d\tau = -\alpha AY d\theta + \frac{AY}{L} dL$$

Hint: Si un alambre experimenta un cambio infinitesimal de un estado de equilibrio a otro, el cambio infinitesimal de longitud es diferencial exacta y puede escribirse:

$$dL = \left( \frac{\partial L}{\partial \theta} \right)_\tau d\theta + \left( \frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_\theta d\tau$$

Siendo ambas derivadas parciales de  $\theta$  y  $\tau$ . Estas derivadas se relacionan con importantes magnitudes físicas. Se define el coeficiente de dilatación lineal como:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial \theta} \right)_{\tau}$$

Y el módulo de Young:

$$Y = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{\theta}$$

A partir de la definición de  $\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial \theta} \right)_{\tau}$ , tenemos que  $\alpha L = \left( \frac{\partial L}{\partial \theta} \right)_{\tau}$  (7)

Por otro lado, al despejar la definición de  $Y = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{\theta}$ , encontramos que  $\left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{\theta} = \frac{YA}{L}$ .

Luego, usando la relación entre derivadas parciales que nos dice que  $\left( \frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_{\theta} = 1 / \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_{\theta}$ , tenemos que  $\left( \frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_{\theta} = \frac{1}{\frac{YA}{L}} = \frac{L}{YA}$  (8)

Ahora sustituimos (7) y (8) en la expresión para  $dL$  dada en el enunciado y despejamos  $d\tau$ :

$$\begin{aligned} dL &= \left( \frac{\partial L}{\partial \theta} \right)_{\tau} d\theta + \left( \frac{\partial L}{\partial \tau} \right)_{\theta} d\tau \\ &= \alpha L d\theta + \frac{L}{YA} d\tau \\ \Rightarrow dL - \alpha L d\theta &= \frac{L}{YA} d\tau \\ \Rightarrow \frac{YA}{L} dL - \frac{YA}{L} \alpha L d\theta &= d\tau \\ \Rightarrow d\tau &= \frac{AY}{L} dL - YA\alpha d\theta \\ \Rightarrow \boxed{d\tau} &= \boxed{-\alpha AY d\theta + \frac{AY}{L} dL} \end{aligned}$$

Que es la expresión a la que queríamos llegar.

---

3. **Discuta si dos isothermas pueden cortarse.**

No pueden cruzarse. Ya que si dos isothermas con temperaturas  $T_1, T_2$  se cruzan en un mismo punto  $(X_0, Y_0)$ , eso significa que dicho punto tiene asociadas dos temperaturas distintas. Esto contradice lo que hemos discutido en clase de que para los sistemas que estamos estudiando, conocer las variables  $(X, Y)$  determina completamente el estado del sistema, y por tanto su temperatura.

4. **Partiendo de la ecuación de estado para un material paramagnético  $M = C \frac{\mathcal{H}}{\theta}$ . Demostrar que las parciales cumplen:**

$$\left( \frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_\theta \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_M \left( \frac{\partial T}{\partial \mathcal{M}} \right)_\mathcal{H} = -1$$

Calculamos cada una de las derivadas necesarias:

•  $\left( \frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_\theta :$

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}} \right)_\theta &= \frac{\partial}{\partial \mathcal{H}} \left( C \frac{\mathcal{H}}{\theta} \right) \\ &= \frac{C}{\theta} \end{aligned}$$

•  $\left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \theta} \right)_M$

Primero despejamos  $\mathcal{H}$  de la ecuación de estado:  $M = C \frac{\mathcal{H}}{\theta} \Rightarrow \mathcal{H} = \frac{M\theta}{C}$ . Ahora sí calculamos la derivada:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \theta} \right)_M &= \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \frac{M\theta}{C} \right)_M \\ &= \frac{M}{C} \end{aligned}$$

•  $\left( \frac{\partial \theta}{\partial \mathcal{M}} \right)_\mathcal{H}$

Primero despejamos  $\theta$  en la ecuación de estado  $M = C \frac{\mathcal{H}}{\theta} \Rightarrow \theta = \frac{C\mathcal{H}}{M}$ . Ahora sí calculamos la derivada:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \theta}{\partial \mathcal{M}} \right)_\mathcal{H} &= \frac{\partial}{\partial \mathcal{M}} \left( \frac{C\mathcal{H}}{M} \right)_\mathcal{H} \\ &= -\frac{C\mathcal{H}}{M^2} \end{aligned}$$

---

Ahora juntamos los tres resultados recién encontrados:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial M}{\partial \mathcal{H}}\right)_{\theta} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \theta}\right)_M \left(\frac{\partial \theta}{\partial \mathcal{M}}\right)_{\mathcal{H}} &= \frac{C}{\theta} \cdot \frac{M}{C} \cdot \frac{-C\mathcal{H}}{M^2} \\ &= -\frac{C\mathcal{H}}{\theta M} \\ &= -\frac{M}{M} \quad \text{porque } M = C\frac{\mathcal{H}}{\theta} \text{ según la ecuación de estado} \\ &= -1\end{aligned}$$

Que es lo que se buscaba demostrar.

---

## Tarea 2

### Problema 1

La ecuación de estado de una sustancia elástica ideal es

$$\tau = KT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right)$$

siendo  $K$  una constante y  $L_0$  (el valor de  $L$  a tensión nula) función solamente de la temperatura.

a. Demostrar que el módulo de Young isotérmico viene dado por

$$Y = \frac{KT}{A} \left( \frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right)$$

El módulo de Young se define como:

$$Y = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T$$

Donde  $A$  es el área de una sección transversal. Calculamos esto directamente para obtener el módulo de Young:

$$\begin{aligned} Y &= \frac{L}{A} \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T \\ &= \frac{L}{A} \frac{\partial}{\partial L} \left[ KT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) \right] \quad \text{por la ecuación de estado} \\ &= \frac{L}{A} KT \frac{\partial}{\partial L} \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) \\ &= \frac{LKT}{A} \left( \frac{1}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^3} \right) \\ &= \boxed{\frac{KT}{A} \left( \frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2} \right)} \end{aligned}$$

b) Calcular el trabajo necesario para comprimir la sustancia desde  $L = L_0$  hasta  $L = L_0/2$  cuasiestática e isotérmicamente

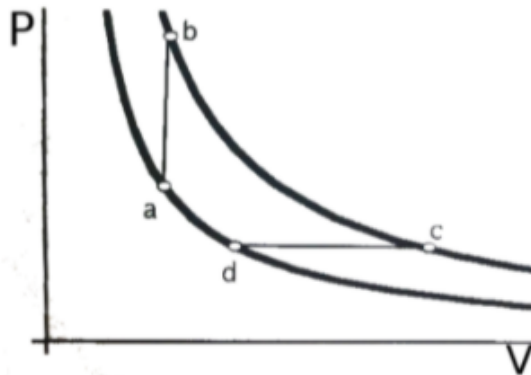
El trabajo diferencial en una banda elástica se calcula como  $dW = \tau dL$ , lo cual veremos más adelante en la pregunta 4. Entonces el trabajo total en un proceso es  $\int_{L_i}^{L_f} \tau dL$ . Lo cual es válido para un proceso cuasiestático como el que tenemos.

Para calcularlo, reemplazamos el valor de  $\tau$  y la longitud inicial y final  $L_i = L_0$ ,  $L_f = L_0/2$  y hacemos la integral:

$$\begin{aligned}
W &= \int_{L_i}^{L_f} \tau dL \\
&= \int_{L_0}^{L_0/2} KT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL \quad \text{por la ecuación de estado} \\
&= \int_{L_0}^{L_0/2} KT \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL \\
&= KT \int_{L_0}^{L_0/2} \left( \frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2} \right) dL \quad \text{sacamos T de la integral por ser cte en un proceso isotérmico} \\
&= \frac{KT}{L_0} \int_{L_0}^{L_0/2} L - KTL_0^2 \int_{L_0}^{L_0/2} \frac{1}{L^2} dL \\
&= \frac{KT}{L_0} \left( \frac{L^2}{2} \right) \Big|_{L_0}^{L_0/2} - KTL_0^2 \left( -\frac{1}{L} \right) \Big|_{L_0}^{L_0/2} \\
&= \frac{KT}{L_0} \left( \frac{(L_0/2)^2}{2} - \frac{L_0^2}{2} \right) + KTL_0^2 \left( \frac{1}{(L_0/2)} - \frac{1}{L_0} \right) \\
&= \frac{KT}{L_0} \left( \frac{L_0^2}{8} - \frac{L_0^2}{2} \right) + KTL_0^2 \left( \frac{2}{L_0} - \frac{1}{L_0} \right) \\
&= \frac{KT}{L_0} \left( -\frac{3L_0^2}{8} \right) + KTL_0^2 \left( \frac{1}{L_0} \right) \\
&= -\frac{3KTL_0}{8} + KTL_0 \\
&= \boxed{\frac{5kTL_0}{8}}
\end{aligned}$$

## Problema 2

El ciclo de la figura siguiente es el ciclo de Sargent para un gas ideal de capacidades térmicas  $C_V$  y  $C_p$  constantes



El ciclo está constituido por dos adiabáticas, una isócora y una isóbara. Muestre que la eficiencia del ciclo es

$$\eta = 1 - \gamma \frac{T_c - T_d}{T_b - T_a}$$

La definición de la eficiencia es  $\eta = \frac{W_T}{Q_{in}}$  con  $W_T$  el trabajo total y  $Q_{in}$  el calor que entra al sistema. Además, durante el ciclo sale una cantidad de calor  $Q_{out}$ . Por tanto, la cantidad total de calor que entra y sale del sistema es  $Q_T = Q_{in} - Q_{out}$ .

Luego, a lo largo de todo el ciclo, la cantidad de energía total tiene que ser 0 (por ser un ciclo cerrado). Por lo tanto, el trabajo total que realiza el sistema tiene que ser igual al calor que entra menos el calor que sale para que se cumpla esta conservación de la energía. Es decir,  $W_T = Q_{in} - Q_{out}$ . Por lo tanto, la eficiencia del ciclo es igual a:

$$\eta = \frac{W_T}{Q_{in}} = \frac{Q_{in} - Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}$$

Calculemos entonces los calores que entran y salen del sistema.

- $a \rightarrow b$ : Se trata de una isócora. El calor diferencial en una isócora es  $dQ = C_V dT$ , por lo que  $Q = \int_a^b C_V dT$ . En este caso  $C_V$  es constante, por lo que  $Q = C_V(T_b - T_a)$ .

Como  $b$  está a mayor presión que  $a$ , tenemos que  $p_b > p_a \Rightarrow \frac{p_b V}{Nk} > \frac{p_a V}{Nk}$  (considerando que  $V$  es constante). Además,  $T = \frac{pV}{Nk}$ , por lo que hemos concluido que  $T_b > T_a \Rightarrow T_b - T_a > 0$

---

Entonces, el calor en esta parte del ciclo es  $Q = C_V(T_b - T_a) > 0$ . Por lo que este calor entra al sistema.

- $b \rightarrow c$ : Es un proceso adiabático, por lo que  $Q = 0$  y no entra ni sale calor.
- $c \rightarrow d$ : Es un proceso isobárico. El calor diferencial en una isóbara es  $dQ = C_P dT$ , por lo que  $Q = \int_c^d C_P dT$ . Como  $C_P$  es constante, la integral es igual a  $Q = C_P(T_d - T_c)$ .

Además, como  $c$  tiene mayor volumen que  $d$ , tenemos que  $V_c > V_d$  y entonces  $\frac{pV_c}{Nk} > \frac{pV_d}{Nk}$  donde  $p$  es la presión constante en el proceso. Pero como  $T = \frac{pV}{Nk}$ , concluimos que  $T_c > T_d \Rightarrow T_d - T_c < 0$ .

Por lo tanto, el calor durante el proceso es  $Q = C_P(T_d - T_c) < 0$ . Por lo que es calor que sale del sistema.

- $d \rightarrow a$ : Es un proceso adiabático, por lo que  $Q = 0$  y no entra ni sale calor.

Concluimos que el calor total que entra al sistema es  $Q_{in} = C_V(T_b - T_a)$  (que entra durante el proceso  $a \rightarrow b$ ). El calor que sale del sistema es  $Q_{out} = C_P(T_d - T_c)$  (que sale durante el proceso  $c \rightarrow d$ ).

Luego, podemos sustituir esto en la expresión de la eficiencia que teníamos antes:

$$\eta = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}} = 1 - \frac{C_P(T_d - T_c)}{C_V(T_b - T_a)} = 1 - \gamma \frac{(T_d - T_c)}{(T_b - T_a)}$$

Donde usamos que  $\gamma := C_P/C_V$ . Y con eso llegamos al resultado buscado.



---

### Problema 3

Un sistema elástico tiene por ecuación de estado térmica  $\tau(T, L) = aL(T^2 - T_0^2)$ . Formular la ecuación diferencial para encontrar la ecuación de estado calórica  $U = U(T, L)$

Buscamos escribir  $U$  como función de  $T$  y de  $L$  (es función de sólo dos variables porque la tercera está siempre determinada por las otras 2 debido a la ecuación de estado). Para escribir la ecuación diferencial de  $U$ , primero escribimos el diferencial de  $U$  como función de las dos variables  $T, L$ . Es decir:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T dL + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L dT \quad (1)$$

Todavía nos gustaría simplificar las derivadas que están ahí expresadas para que queden en términos de cosas que podríamos medir en un laboratorio.

Para hacerlo, primero vamos a ocupar la primera ley, que nos dice que  $dU = dQ + dW = dQ + \tau dL$  (donde hemos usado que el trabajo diferencial en un sistema elástico es  $dW = \tau dL$ ). Luego, igualamos la expresión (1) para  $dU$  con esta que acabamos de obtener:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T dL + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L dT &= dQ + \tau dL \\ \Rightarrow dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T dL + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L dT - \tau dL \\ \Rightarrow dQ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T - \tau\right] dL + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L dT \quad (2) \end{aligned}$$

Con esta expresión podemos ahora expresar las derivadas de  $U$  en términos de capacidades caloríficas. Para empezar, derivemos ambos lados de la expresión (2) con respecto a  $T$  a  $L$  constante. Al mantener a  $L$  constante,  $dL$  es 0 y el primer término del lado derecho de (2) desaparece, por lo que nos queda:

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

Con lo que hemos obtenido una de las derivadas de  $U$  en términos de algo que se puede medir en el laboratorio:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_L := C_L \quad \text{calor específico a } L \text{ fija} \quad (3)$$

Si sustituimos esta expresión (3) en (2) nos queda que:

$$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T - \tau\right] dL + C_L dT$$

Ahora derivamos esta expresión con respecto a  $T$  manteniendo  $\tau$  fija, por lo que obtenemos que:

$$\begin{aligned}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_\tau &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T - \tau\right] \left(\frac{dL}{dT}\right)_\tau + C_L \frac{dT}{dT} \\ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T - \tau\right] \left(\frac{dL}{dT}\right)_\tau + C_L\end{aligned}$$

Despejamos de esta expresión la derivada de  $U$  y definimos  $C_\tau = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_\tau$  el calor específico a  $\tau$  fija:

$$\begin{aligned}C_\tau &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T - \tau\right] \left(\frac{dL}{dT}\right)_\tau + C_L \\ \Rightarrow \frac{C_\tau - C_L}{\left(\frac{dL}{dT}\right)_\tau} &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T - \tau\right] \\ \Rightarrow \frac{C_\tau - C_L}{\left(\frac{dL}{dT}\right)_\tau} + \tau &= \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T \quad (4)\end{aligned}$$

Ahora con (3) y (4) tenemos ya las dos derivadas de  $U$  que nos interesaban. Por eso, ahora las sustituimos en la expresión (1):

$$\begin{aligned}dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L dT + \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T dL \\ \Rightarrow dU &= C_L dT + \left[\frac{C_\tau - C_L}{\left(\frac{dL}{dT}\right)_\tau} + \tau\right] dL\end{aligned}$$

Podemos calcular explícitamente la derivada  $\left(\frac{dL}{dT}\right)_\tau$  usando la ecuación de estado. Dicha ecuación nos dice que  $\tau = aL(T^2 - T_0^2) \Rightarrow L = \frac{\tau}{a(T^2 - T_0^2)}$  Por lo que la derivada nos queda igual a  $\left(\frac{dL}{dT}\right)_\tau = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\tau}{a(T^2 - T_0^2)}\right) = -\frac{2T\tau}{(T^2 - T_0^2)^2}$ .

Substituimos esto en la ecuación a la que habíamos llegado para  $dU$ :

$$\begin{aligned}dU &= C_L dT + \left[\frac{C_\tau - C_L}{\left(\frac{dL}{dT}\right)_\tau} + \tau\right] dL \\ \Rightarrow dU &= C_L dT + \left[-\frac{(T^2 - T_0^2)^2(C_\tau - C_L)}{2T\tau} + \tau\right] dL\end{aligned}$$

---

## Problema 4

Explicar tres trabajos termodinámicos para otros sistemas distintos del fluido hidrostático. Explicar el signo de éste

- **Sustancia elástica:**

Consideramos una sustancia elástica como podría ser por ejemplo un alambre. Este sistema tiene tres variables: la tensión  $\tau$  medida en Newtons, la longitud del alambre  $L$  medida en metros y la temperatura  $T$  medida en Kelvin.

Si la longitud del alambre, que se encuentra con una tensión  $\tau$ , es cambiada por una cantidad infinitesimal  $dL$  por una fuerza exterior, entonces se hará un trabajo sobre el alambre. Dicho trabajo se calcula como siempre como fuerza multiplicada por la distancia, es decir  $\tau$  multiplicado por  $dL$ :

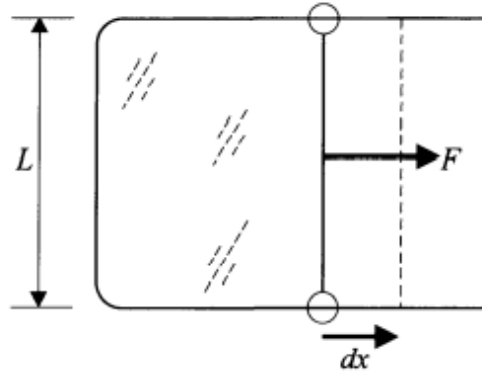
$$dW = \tau dL$$

Notemos que es de signo positivo porque un valor positivo de  $dL > 0$  indica que estamos estirando el alambre, por lo que se está haciendo trabajo sobre el sistema y  $dW$  debería de ser positivo también.

- **Superficie:**

Consideramos una superficie como puede ser la superficie de un líquido o una burbuja de jabón sostenida en un alambre. Este sistema se define con tres variables: la tensión superficial  $\gamma$ , medida en Netowns por metro ( $N/m$ ), el área de la superficie  $A$  y la temperatura  $T$ . La tensión superficial  $\gamma$  se define como la fuerza que actúa tangencialmente por unidad de longitud en el borde de una superficie.

Para calcular el trabajo, consideremos en particular una burbuja de jabón sostenida en un esqueleto de alambre. Dicha burbuja consiste de dos superficies de jabón encerrando agua. Ahora consideremos que uno de los lados del alambre es movable y se puede de esa forma aumentar o disminuir el área de la burbuja como se ve en la figura.



Burbuja en un alambre movable.

El cable movable tiene una longitud de  $L$ , por lo que la fuerza debida a la tensión superficial es de  $2\gamma L$  (ya que  $\gamma$  es la fuerza por unidad de longitud y se agrega el 2 porque la burbuja tiene dos superficies). Luego, para mover el alambre una distancia  $dx$  y estirar la burbuja se requiere de una fuerza  $2\gamma L$  para superar la tensión superficial. Entonces, el trabajo realizado para estirar la burbuja es fuerza por longitud, es decir  $2\gamma L$  por  $dx$

$$dW = 2\gamma L dx$$

## ■ Dieléctrico

Consideramos ahora un material dieléctrico, el cual puede ser descrito con 3 variables: El campo eléctrico  $E$  medido en volts por metro, la polarización total  $\mathcal{P}$  medida en Coulomb-metros y la temperatura  $T$  medida en Kelvin.

Consideramos un bloque de material dieléctrico y buscamos calcular el trabajo para cambiar la polarización total del bloque. Digamos que el dieléctrico se encuentra dentro de un capacitor de placas paralelas de área  $A$  y separación  $l$ . De electromagnetismo sabemos que si la diferencia de potencial entre las placas es  $V$ , entonces el campo eléctrico dentro de la zona entre las placas es de  $E = V/l$  (porque el campo eléctrico entre las placas es constante).

Además, digamos que una de las placas tiene carga  $Q$  y la otra  $-Q$ . Cuando aumentamos la carga de las placas por una cantidad  $dQ$  (notar que  $dQ$  es un diferencial de carga, no tiene que ver con calor), sabemos de electromagnetismo que el trabajo se calcula como  $dW = V dQ = El dQ$

Además, la carga eléctrica en las placas  $Q$  es igual a  $DA$  con  $D$  el desplazamiento eléctrico. Entonces  $Q = DA \Rightarrow dQ = AdD$ . Por lo tanto el trabajo es igual a

---


$$dW = E l dQ = E l A dD.$$

Sin embargo, la polarización total  $\mathcal{P}$  del material y el campo de desplazamiento están relacionados por  $D = \epsilon E + \frac{\mathcal{P}}{Al}$  (porque por definición  $D = \epsilon_0 E + P$  con  $P$  la polarización por unidad de volumen y el volumen es  $Al$ , entonces  $P = \mathcal{P}/Al$ ) por lo que  $dD = \epsilon_0 dE + \frac{1}{Al} d\mathcal{P}$

Ahora sustituimos esta expresión de  $dD$  en la expresión del trabajo  $dW = E l A dD$  que teníamos:

$$\begin{aligned} dW &= E l A dD \\ &= E l A \left( \epsilon_0 dE + \frac{1}{Al} d\mathcal{P} \right) \\ &= E l A \epsilon_0 dE + E d\mathcal{P} \end{aligned}$$

El primer término es el trabajo necesario para aumentar el campo eléctrico por una cantidad  $dE$  y está presente incluso en el vacío. Es el segundo término  $E d\mathcal{P}$  el que corresponde al dieléctrico. Por lo tanto, el trabajo en un dieléctrico es igual a:

$$dW = E d\mathcal{P}$$

El trabajo en el caso hidrostático  $dW = -P dV$  tiene un signo negativo porque al realizar trabajo sobre el sistema (es decir  $dW > 0$ ) se disminuye el volumen, por lo que  $dV < 0$ , por eso necesitamos el signo negativo para que  $dW > 0$ . Esto es opuesto al caso de la sustancia elástica o de la superficie en las que se tiene una tensión que se opone al estiramiento del sistema, por lo que se requiere trabajo para aumentar el tamaño del sistema en vez de para disminuirlo.

---

## Problema 5

Un líquido se agita irregularmente en un recipiente bien aislado y por ello experimenta una elevación de temperatura. Considerando el líquido como sistema:

a) **¿Ha habido una transferencia de calor?**

Visualizamos el sistema como un recipiente aislado lleno de un líquido el cual se agarra y se agita irregularmente.

En este caso no hay calor transmitido al líquido ya que el líquido permanece aislado del ambiente y el líquido y el recipiente están a la misma temperatura. Sin embargo, se agregó energía cinética al líquido que es lo que se disipa en forma de calor.

b) **¿Se ha realizado trabajo?**

Sí, se ha realizado trabajo sobre el líquido, que es lo que hace que se acelere cuando agitamos el recipiente y la razón por la que aumenta su energía cinética.

c) **¿Cuál es el signo de  $\Delta U$**

$\Delta U$  es positiva, pues hemos aumentado la energía del sistema. Se hizo esto aumentando la energía cinética del líquido dentro del recipiente por medio de las agitaciones.

---

## Tarea 3

### Pregunta 1

**1. Una olla está llena a la mitad con agua y se tapa formando un sello hermético que no permite el escape de vapor. La olla se calienta en una estufa, formándose vapor de agua dentro de ella. La estufa se apaga y el vapor se condensa. ¿Este ciclo es reversible o irreversible? Explique.**

Primero recordamos que un proceso reversible es aquél en el que el sistema y los alrededores locales se pueden regresar a su estado inicial sin producir cambios en el resto del universo. Además, el sistema debe de estar en equilibrio térmico o cerca de éste en todo punto del proceso para que pueda ser reversible.

El proceso de la olla de este problema es irreversible. Esto debido a que después de calentar la olla, apagar la estufa y esperar a que el vapor se condense y el agua regrese a su estado inicial, el universo no regresará a su estado inicial.

Mientras la estufa se encuentra prendida en la primera mitad del proceso, ésta cede calor a la olla y de esa forma evapora el agua hasta convertirla en vapor. Luego, cuando se apaga la estufa, como la olla se encuentra a mayor temperatura que sus alrededores, ésta pierde calor y por ello el vapor se condensa hasta regresar a ser agua. Notemos que pierde calor de forma espontánea por una diferencia de temperaturas con el ambiente y sin necesidad de involucrar un trabajo, lo que ya nos indica que será un proceso irreversible.

Además, durante esta mitad del proceso, el calor de la olla fue disipado al ambiente, pues no hay forma de que la olla regrese el calor únicamente hacia la estufa sin disipación al ambiente. Una vez que se ha disipado este calor al ambiente, es imposible que el universo regrese a su estado inicial, ya que este calor no se encontraba inicialmente en el ambiente y es imposible regresarlo a la estufa, pues requeriría pasar calor de una fuente fría a una de mayor temperatura, lo que contradice el enunciado de Clausius de la segunda ley.

---

## Pregunta 2

**Convertir energía mecánica totalmente en calor, ¿Viola la segunda ley de la termodinámica? ¿Y convertir calor totalmente en trabajo? Explique.**

Convertir energía mecánica totalmente en calor no viola ninguna ley. Por ejemplo, la fricción y otros procesos disipativos convierten la energía mecánica en calor. Si tenemos un objeto deslizándose sobre una superficie con fricción, la energía cinética que tiene el objeto inicialmente se transforma en calor por medio de la fricción y no hay ninguna ley que lo prohíba.

Por otro lado, convertir calor totalmente en trabajo es imposible, pues contradice la segunda ley de la termodinámica. Dicha ley (según la formulación de Kelvin Planck) dice que es imposible que un sistema realice un proceso en el que absorba calor de una fuente de temperatura y la convierta totalmente en trabajo mecánico. En todos los motores térmicos, es necesario expulsar calor a una fuente de temperatura menor, por lo que el calor de entrada no se convierte íntegramente en trabajo.

## Pregunta 3

**Si ninguna máquina real puede ser tan eficiente como una máquina de Carnot que opera entre las mismas temperaturas ¿Qué sentido tiene deducir y analizar la ecuación  $e = 1 - \frac{T_c}{T_H}$**

Primero está la obvia razón teórica de querer conocer cuál es la máxima eficiencia a la que podría operar una máquina aunque sea en un caso ideal inalcanzable en la vida real. Nos ofrece así un límite superior a la eficiencia que podríamos esperar de una máquina real y nos permite así cuantificar qué tanto se acerca nuestra máquina real a la eficiencia máxima que tendría idealmente si trabajara sin disipación de energía.

Pero más allá de esto, dicha ecuación es importante porque resulta que se obtiene esa eficiencia para cualquier máquina reversible trabajando entre dos fuentes de temperatura, sin importar su funcionamiento interno. Se puede demostrar (y está en la pregunta 5 de esta tarea) que cualquier motor reversible que funcione entre el mismo par de focos térmicos tiene la misma eficiencia.

Por lo tanto, probando que para alguno de esos motores la eficiencia toma el valor  $\eta = 1 - \frac{T_c}{T_H}$  (expresión que no incluye ninguna variable propia del sistema en particular, sino sólo las temperaturas de las fuentes), se sigue que dicha expresión de la eficiencia se vale para todas las máquinas trabajando entre estas temperaturas. Lo cual es un resultado teórico muy importante, pues indica que para la eficiencia de una máquina realizando un ciclo de Carnot no tenemos que preocuparnos por el principio que ésta utilice, sino sólo por las temperaturas de las fuentes.



Por otro lado, si juntamos esto con la expresión usual de eficiencia  $1 + \frac{Q_c}{Q_H}$  nos lleva a que  $-\frac{T_c}{T_H} = \frac{Q_c}{Q_H} \Rightarrow \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_H}{T_H} = 0$ . Ecuación que se relaciona con el teorema de Clausius para un proceso reversible y se puede usar para luego probar dicho teorema.

Además, como desarrollamos en clase, tener esta relación  $\frac{|Q_1|}{|Q_2|} = \frac{T_1}{T_2}$  nos permite definir una escala de temperatura absoluta que no depende de sistemas en particular. Teóricamente, para conocer la temperatura de cualquier objeto, podríamos construir un ciclo de Carnot que opere entre una fuente en equilibrio con dicho objeto a temperatura  $T$  (que queremos medir) y otra en equilibrio con el punto triple del agua a temperatura  $T_{TP}$  (lo cual se escoge como punto de referencia). Por la relación de antes, para este ciclo se debe de cumplir que  $\frac{|Q|}{|Q_{TP}|} = \frac{T}{T_{TP}}$  con  $|Q|$  y  $|Q_{TP}|$  los calores intercambiados en el proceso de funcionamiento de la máquina. Con ello concluimos que:

$$T = T_{TP} \frac{|Q|}{|Q_{TP}|}$$

Lo que nos permite definir temperaturas a partir de sólo conocer los calores intercambiados en ciclos de Carnot.

De esta forma, que la eficiencia de un ciclo de Carnot dependa únicamente de temperaturas y sea universal para todas las máquinas que realicen este ciclo nos permite definir una escala universal de temperaturas.

**b) ¿Qué eficiencia tendría una máquina de Carnot que opera con  $T_H = T_C$ ? ¿y si  $T_C = 0K$  y  $T_H$  cualquier otra temperatura mayor? Discuta.**

La eficiencia con  $T_c = T_H$  sería de  $\eta = 1 - \frac{T_c}{T_H} = 1 - \frac{T_H}{T_H} = 1 - 1 = 0$ .

Este resultado tiene sentido, pues si  $T_H = T_c$ , las dos fuentes de temperatura son iguales, por lo que la máquina está operando básicamente con una sola fuente de temperatura. Pero hemos visto que una máquina térmica requiere de dos fuentes para trabajar, pues no puede convertir calor en trabajo trabajando en una sola fuente según el planteamiento de Kelvin-Planck de la segunda ley. Cualquier máquina térmica requiere de una diferencia de temperaturas para funcionar, pues necesita expulsar calor a la fuente de menor temperatura. La falta de esta diferencia de temperaturas explica que la eficiencia sea de 0 en este caso.

Si  $T_c = 0$ , entonces la eficiencia será de  $\eta = 1 - \frac{T_c}{T_H} = 1 - \frac{0}{T_H} = 1$ , es decir, de un 100 por ciento. Sin embargo, esto es imposible, pues sabemos que los calores de la máquina y las temperaturas están relacionadas por  $\frac{|Q_c|}{|Q_H|} = \frac{T_c}{T_H}$  y como  $T_c = 0$ , debemos de tener que  $\frac{|Q_c|}{|Q_H|} = 0 \Rightarrow |Q_c| = 0$ .

---

Lo que implicaría que todo el calor  $|Q_H|$  se convierte en trabajo y no se pierde nada de calor  $|Q_c|$  y la fuente a temperatura  $T_c$  ni si quiera entra en juego. Sin embargo, el enunciado de Kelvin Planck indica que es imposible tener un ciclo trabajando en una fuente de temperatura que convierta íntegramente calor en trabajo, por lo que una máquina térmica realizando un ciclo de Carnot no puede tener una de sus fuentes de temperatura a 0K.

## Pregunta 4

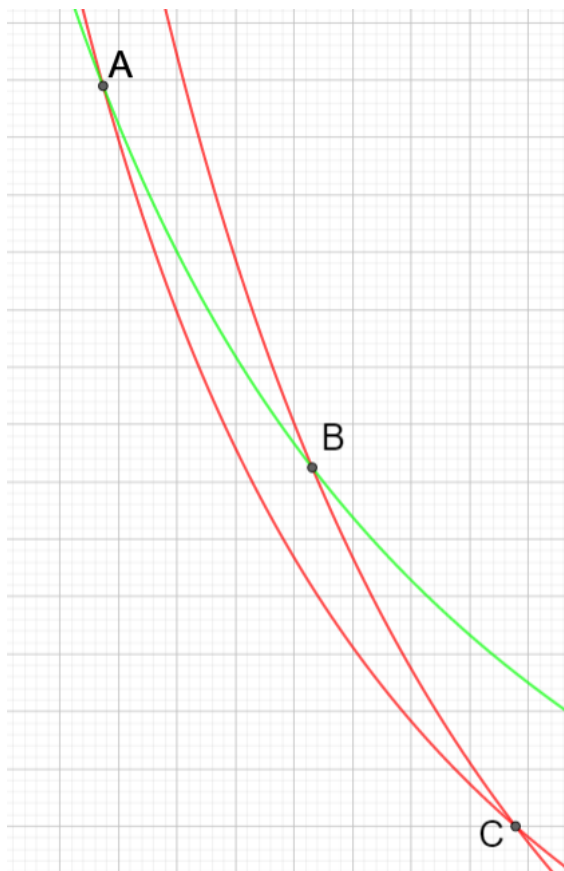
**Visualice el ciclo de Carnot para un Gas ideal y discuta cuáles serían las consecuencias de que dos isothermas se cortaran o que dos adiabáticas se cortaran.**

Para empezar, sabemos que dos isothermas no se pueden cruzar para un gas ideal. Ya que si dos isothermas con temperaturas  $T_1, T_2$  se cruzan en un mismo punto  $(P_0, V_0)$ , eso significa que dicho punto tiene asociadas dos temperaturas distintas. Esto contradice lo que hemos discutido en clase de que conocer las variables  $(P, V)$  determina completamente el estado del gas, y por tanto su temperatura.

Sin embargo, imaginemos que dos isothermas se cortan y construimos el ciclo de Carnot usándolas junto con una adiabática. Mientras el sistema se encuentra en la primera isoterma (a temperatura  $T_c$  digamos), el gas recibe un calor  $Q_c$  de la fuente caliente y se expande isotérmicamente hasta un punto  $(P_0, V_0)$ .

En un sistema en el que las isothermas no se cruzaran, el ciclo de Carnot continuaría luego con una expansión adiabática que nos permitiera enfriar el gas hasta llevarlo a la temperatura de la segunda isoterma  $T_f$ . Sin embargo, en este caso las isothermas se cruzan, por lo que no se puede hacer este proceso adiabático para conectar las isothermas, ya que ya están conectadas, y el gas ideal tiene que pasar de la temperatura  $T_c$  a  $T_f$  sin realizar ningún proceso. Por lo que sería necesario hacer el salto de temperatura de  $T_c$  a  $T_f$  sin ningún proceso ni cambio de calor o realización de trabajo para que sigamos pudiendo considerarlo un ciclo de Carnot.

Por otro lado, si dos adiabáticas reversibles se cortan en un ciclo de Carnot, podemos terminar el ciclo usando una isoterma como se ve en la siguiente imagen.



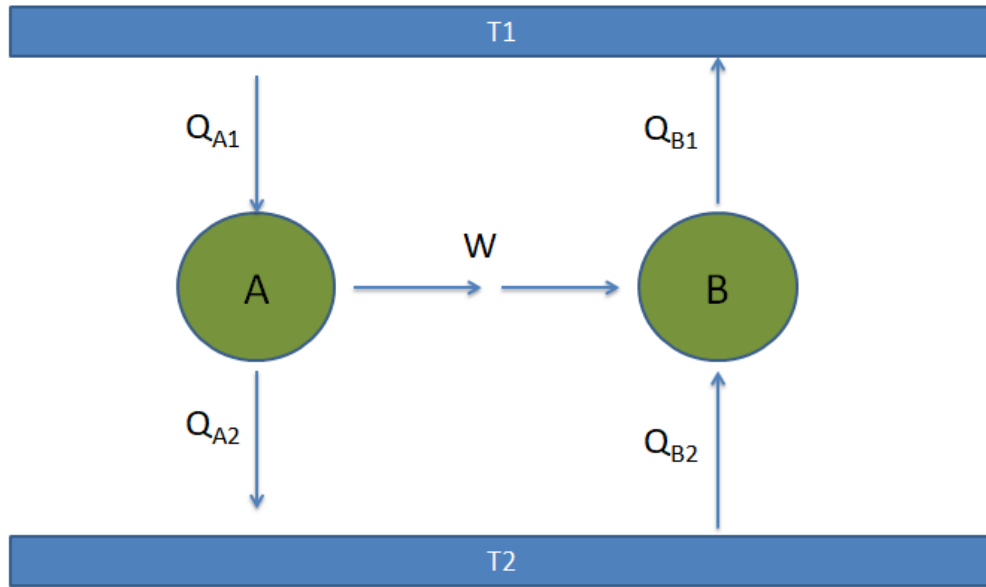
Ciclo de Carnot con isotermas que se cruzan

En la imagen las curvas rojas marcan las adiabáticas que se cruzan en un punto  $C$  y la curva verde marca una isoterma. El ciclo consiste en seguir estas curvas para realizar los procesos  $AB$ ,  $BC$  y  $CA$ , que forman un ciclo reversible. Sin embargo, dicho ciclo es imposible, pues solamente se está intercambiando calor con una fuente (durante el proceso isotérmico) pues no se intercambia calor durante las adiabáticas. Sin embargo, este ciclo reversible en el que se convierte calor en trabajo intercambiando calor con una sola fuente de temperatura es imposible, pues contradice la formulación de Kelvin-Planck de la segunda ley.

## Pregunta 5

Demuestre que 'Todos los motores reversibles que funcionan entre le mismo par de focos térmicos tienen la misma eficiencia térmica'

Para demostrarlo, acoplamos dos motores reversibles  $A$  y  $B$  que trabajen sobre las mismas fuentes térmicas  $T_1, T_2$  (con  $T_1 > T_2$ ), con  $B$  trabajando como un refrigerador como se ve en la siguiente imagen.



Dos máquinas térmicas reversibles acopladas

El motor  $A$  recibe una cantidad de calor  $Q_{A1}$  de la fuente  $T_1$ , expulsa una cantidad de calor  $Q_{A2}$  a la fuente  $T_2$  y en el proceso, realiza un trabajo  $W$ . El motor  $B$ , que funciona como un refrigerador, toma el trabajo  $W$ , recibe calor  $Q_{B2}$  de la fuente  $T_2$  y expulsa un calor  $Q_{B1}$  sobre la fuente  $T_1$ .

Como vemos, se operan ambas máquinas de tal forma que usen el mismo trabajo  $W$  (la máquina  $A$  produce el trabajo  $W$  y la máquina  $B$  lo recibe). A lo largo del ciclo, la energía total en cada máquina debe de ser 0, por lo que la energía que entra es igual a la que sale, con lo que tenemos que:

- Máquina A:  $W + Q_{A2} = Q_{A1} \Rightarrow W = Q_{A1} - Q_{A2}$  (1)

- Máquina B:  $W + Q_{B2} = Q_{B1} \Rightarrow W = Q_{B1} - Q_{B2}$  (2)

Además, la eficiencia de cada máquina es por definición:

- $\eta_A = \frac{W}{Q_{A1}}$

- $\eta_B = \frac{W}{Q_{B1}}$

---

Ahora supongamos que el motor  $A$  tiene una eficiencia mayor que la del motor  $B$ . Entonces,  $\eta_A > \eta_B$ , lo que implica que  $\frac{W}{Q_{A1}} > \frac{W}{Q_{B1}} \Rightarrow Q_{B1} > Q_{A1} \Rightarrow Q_{B1} - Q_{A1} > 0$  (3)

Pero igualando (1) y (2), tenemos que:

$$Q_{A1} - Q_{A2} = Q_{B1} - Q_{B2}$$

$$\Rightarrow Q_{A1} - Q_{B1} = Q_{A2} - Q_{B2}$$

pero por (3),  $Q_{A1} - Q_{B1} < 0$ , lo cual junto con la igualdad anterior implica:

$$\Rightarrow Q_{A2} - Q_{B2} < 0$$

$$\Rightarrow \boxed{Q_{A2} < Q_{B2}} \quad (4)$$

Ahora supongamos que consideramos a las dos máquinas  $A$  y  $B$  como si fueran una sola máquina  $C$ , la cual no produce trabajo (pues los trabajos de la máquina  $A$  y  $B$  se considerarían como trabajos internos en la máquina  $C$ ).

Esta máquina toma un calor  $Q_{B2} - Q_{A2}$  de la fuente  $T_2$ , que es un calor positivo por la relación (4). Y entrega un calor  $Q_{B1} - Q_{A1}$  a la fuente  $T_1$ , sabemos que efectivamente lo entrega porque  $Q_{B1} - Q_{A1} > 0$  debido a (3).

Entonces, la máquina  $C$  completa toma un calor de la fuente  $T_2$  y lo entrega a la fuente  $T_1$ . Es decir, toma calor de una fuente fría y lo entrega a una fuente caliente sin necesidad de que se le aplique trabajo. Esto es imposible por la formulación de Clausius de la segunda ley.

Esto implica que la suposición inicial de que  $\eta_A > \eta_B$  no es válida, pues lleva a una imposibilidad.

Igualmente se puede probar que  $\eta_B > \eta_A$  tampoco es una suposición válida, lo único que hay que hacer es cambiar de rol a las máquinas  $A$  y  $B$  (lo cuál es válido porque ambas son reversibles) y análogamente al desarrollo que hicimos antes (con todo el desarrollo igual pero cambiando  $A$  y  $B$ ) llegamos a que suponer  $\eta_B > \eta_A$  lleva a una imposibilidad.

Por lo tanto, la única conclusión válida es que  $\eta_A = \eta_B$ . Esto prueba que todas las máquinas reversibles que funcionan entre dos fuentes térmicas tienen la misma eficiencia térmica.

---

## Tarea 4

### Problema 1

**¿La temperatura en la desigualdad de Clausius tiene que ser la temperatura absoluta? ¿Por qué?**

Sí es necesario utilizar temperatura absoluta.

Esto se debe a que para probar la desigualdad de Clausius, se parte de utilizar que  $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$  para un ciclo de Carnot entre las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ . Esta relación es justamente la que se utiliza para definir la temperatura absoluta, y a partir de ella se obtiene la desigualdad de Clausius. Es por ello que dicha desigualdad solamente tiene sentido si las temperaturas son absolutas.

### Problema 2

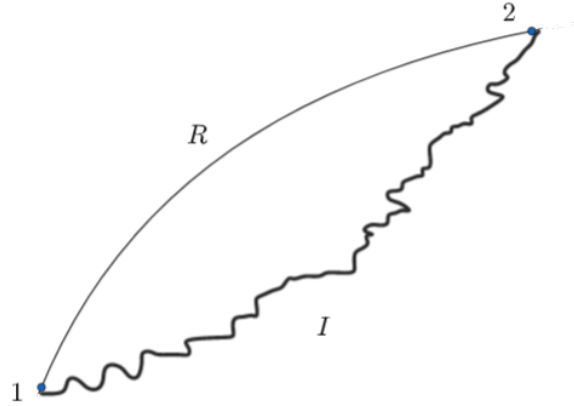
**¿Un proceso isotérmico necesariamente es reversible internamente? Explique su respuesta con un ejemplo.**

No necesariamente. Se pueden tener procesos isotérmicos que sean irreversibles internamente. Un ejemplo de un proceso isotérmico que no es reversible es la mezcla de dos gases ideales. Digamos que tenemos dos gases de distintas sustancias a la misma temperatura contenidos en un recipiente y separados por algún tipo de puerta o válvula. Luego abrimos la válvula y dejamos que los gases se mezclen. Como la temperatura de los gases es la misma y es también la del recipiente, la mezcla sucederá a esa temperatura, por lo que es un proceso isotérmico. Sin embargo, el proceso no es reversible, ya que los gases se mezclan espontáneamente, aumenta la entropía del sistema y no se separarán de nuevo de forma espontánea.

### Problema 3

**¿Cómo se comparan los valores de la integral  $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$  para un proceso reversible e irreversible entre los mismos puntos finales?**

Sean 1 y 2 los dos estados de equilibrio del sistema entre los que haremos la integral. Consideramos ahora dos trayectorias que van del punto 1 al punto 2: una trayectoria  $R$  que sea reversible y una  $I$  que sea irreversible como se ve en la siguiente figura.



Ahora digamos que hacemos un ciclo en el que empezamos en 1, nos movemos a 2 a través del proceso irreversible y luego nos movemos de 2 a 1 a través de la trayectoria reversible (es válido movernos en este sentido para la trayectoria R ya que es reversible).

Consideramos ahora este ciclo completo y le aplicaremos la desigualdad de Clausius, que nos dice que  $\int_{Ciclo} \frac{dQ}{T} \leq 0$ . Como el ciclo completo es irreversible (porque una parte lo es), entonces se cumple estrictamente la desigualdad de Clausius  $\int_{Ciclo} \frac{dQ}{T} < 0$ . Donde la integral se realiza a lo largo del ciclo mencionado antes. Por lo tanto, tenemos que:

$$\int_{Ciclo} \frac{dQ}{T} < 0$$

Separamos la integral del ciclo en los dos procesos que lo conforman

$$\Rightarrow \int_{1(I)}^2 \frac{dQ}{T} + \int_{2(R)}^1 \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\Rightarrow \int_{1(I)}^2 \frac{dQ}{T} < - \int_{2(R)}^1 \frac{dQ}{T}$$

Volteamos los límites de la integral del lado derecho, lo que elimina el signo -

$$\Rightarrow \int_{1(I)}^2 \frac{dQ}{T} < \int_{1(R)}^2 \frac{dQ}{T}$$

Por lo que concluimos que la integral en el camino irreversible es menor que la del camino reversible.

**b) Para determinar el cambio de entropía para un proceso irreversible entre los estados 1 y 2, ¿Debería realizarse la integral  $\int_1^2 \frac{dQ}{T}$  a lo largo de la ruta del proceso real o una ruta reversible imaginaria? Explique.**

---

Se tendría que hacer a lo largo de una ruta reversible imaginaria con el mismo punto inicial y final. Esto es porque la diferencia de entropía entre dos estados  $A$  y  $B$  se define como  $S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{dQ}{T}$  donde el proceso tiene que ser reversible.

Se define de esta forma porque sabemos que el teorema de Clausius para ciclos reversibles nos dice que  $\oint_{rev} \frac{dQ}{T} = 0$ .

Donde la integral se realiza sobre un ciclo reversible. Como la integral es 0 para cualquier ciclo reversible, concluimos que la integral de  $\int_A^B \frac{dQ}{T}$  para un proceso reversible depende solamente del punto inicial  $A$  y del punto final  $B$  y no de la trayectoria. Esto es lo que nos anima a definir la diferencia de entropía como  $\Delta S_{A \rightarrow B} = \int_A^B \frac{dQ}{T}$  y nos asegura que esta definición no depende de la trayectoria y por tanto  $S$  es una función de estado. Es por eso que es importante que la entropía de un proceso se calcule usando una trayectoria reversible.



---

## Problema 4

Durante el proceso de adición de calor isotérmico de un ciclo de Carnot, se agregan  $900kJ$  de calor al fluido de trabajo desde una fuente a  $40^{\circ}C$ . Determina (a) el cambio de entropía del fluido de trabajo, (b) el cambio de entropía de la fuente y (c) el cambio de entropía total para el proceso.

El fluido de trabajo recibe una cantidad de calor  $Q_{fluido} = 900kJ$  y se encuentra a una temperatura constante de  $T = 313K$  a lo largo de todo el proceso (porque está en contacto con la fuente a esta temperatura). Luego, el cambio de entropía del fluido es por definición de:

$$\begin{aligned}\Delta S_{fluido} &= \int_i^f \frac{dQ_{fluido}}{T} \\ &= \frac{1}{T} \int_i^f dQ_{fluido} \quad \text{Porque } T \text{ es constante a lo largo del proceso} \\ &= \frac{1}{T} Q_{fluido} \\ &= \frac{1}{313K} 900KJ \\ &= \boxed{2875,4 \text{ J/K}}\end{aligned}$$

b) Por otro lado, calculamos ahora el cambio de entropía de la fuente. La fuente expulsa una cantidad de calor  $Q_{fuente} = -900KJ$  (negativo porque la fuente pierde calor y se lo da al fluido de trabajo). La fuente se encuentra a temperatura constante de  $T = 313K$ . Calculamos ahora el cambio de entropía de la fuente:

$$\begin{aligned}\Delta S_{fuente} &= \int_i^f \frac{dQ_{fuente}}{T} \\ &= \frac{1}{T} \int_i^f dQ_{fuente} \quad \text{Porque } T \text{ es constante a lo largo del proceso} \\ &= \frac{1}{T} Q_{fuente} \\ &= \frac{1}{313K} (-900KJ) \\ &= \boxed{-2875,4 \text{ J/K}}\end{aligned}$$

c) Calculamos ahora el cambio total de entropía del proceso, sumando los cambios del sistema y de la fuente:

$$\begin{aligned}\Delta S_{total} &= \Delta S_{fluido} + \Delta S_{fuente} \\ &= 2875,4J/K - 2875,4J/K \\ &= \boxed{0 \text{ J/K}}\end{aligned}$$

---

## Problema 5

El calor, en la cantidad de  $100kJ$ , se transfiere directamente de un reservorio caliente a  $1200K$  a un reservorio frío a  $600K$ . Calcule el cambio de entropía de los dos depósitos y determine si se satisface el principio de aumento de entropía.

Primero calculamos el cambio en entropía de la fuente caliente. Esta fuente se encuentra a una temperatura de  $T = 1200K$  (que se considera constante por ser una fuente) y pierde un calor de  $-100kJ$  (se toma negativo porque esta fuente pierde calor). Entonces, calculamos el cambio de entropía de la fuente a partir de la definición:

$$\begin{aligned}\Delta S_{fuente\ cal} &= \int_i^f \frac{dQ_{fuente\ cal}}{T} \\ &= \frac{1}{T} \int_i^f dQ_{fuente\ cal} \quad \text{Porque la temperatura es constante} \\ &= \frac{Q}{T} \\ &= \frac{-100kJ}{1200K} \\ &= \boxed{-83,33\ J/K}\end{aligned}$$

Ahora calculamos el cambio de entropía para la fuente fría. Esta fuente se encuentra a una temperatura de  $T = 600K$  (que se considera constante por ser una fuente) y gana un calor de  $100kJ$  (es positivo porque esta fuente gana calor). Entonces, calculamos el cambio de entropía de la fuente a partir de la definición:

$$\begin{aligned}\Delta S_{fuente\ fria} &= \int_i^f \frac{dQ_{fuente\ fria}}{T} \\ &= \frac{1}{T} \int_i^f dQ_{fuente\ fria} \quad \text{Porque la temperatura es constante} \\ &= \frac{Q}{T} \\ &= \frac{100kJ}{600K} \\ &= \boxed{166,66\ J/K}\end{aligned}$$

Entonces, el cambio total de entropía del universo es la suma de estos dos cambios de entropía:

$$\begin{aligned}\Delta S_{Total} &= \Delta S_{fuente\ cal} + \Delta S_{fuente\ fria} \\ &= -83,333\ J/K + 166,666\ J/K \\ &= \boxed{83,333\ J/K}\end{aligned}$$

---

Por lo que vemos que la entropía total aumenta. Esto coincide con el principio de aumento de entropía, pues el proceso estudiado es la transmisión de calor de una fuente caliente a una fría, lo cual es físicamente válido. Si hiciéramos el proceso al revés (con calor fluyendo de la fuente fría a la caliente), el cambio de entropía del universo sería negativo, indicando que es un proceso que no sucede espontáneamente, lo cual ya lo sabemos por la postulación de Clausius de la segunda ley.

---

## Problema 6

Un bloque de cobre de  $50kg$  inicialmente a  $140^{\circ}C$  se deja caer en un tanque aislado que contiene  $90L$  de agua a  $108^{\circ}C$ . Determine la temperatura de equilibrio final y el cambio de entropía total para este proceso.

Primero calculamos la temperatura de equilibrio del sistema (agua + cobre). Para hacerlo, observamos que el calor cedido por el cobre tiene que ser igual al calor recibido por el agua ya que es un sistema cerrado. Suponiendo que la capacidad calorífica de ambas sustancias es constante, tenemos que el calor cedido por el cobre es de:

$$Q_{cu} = m_{cu}c_{cu}\Delta T_{cu}$$

Con  $m_{cu}$  la masa de cobre,  $c_{cu}$  su calor específico a presión constante y  $\Delta T_{cu}$  la diferencia de temperaturas entre el estado inicial y final del cobre.

Mientras que el calor recibido por el agua es de:

$$Q_{agu} = m_{agu}c_{agu}\Delta T_{agu}$$

Donde  $m_{agu}$  es la masa de agua,  $c_{agu}$  es su calor específico a presión constante del agua y  $\Delta T_{agu}$  es su diferencia en temperatura entre el punto inicial y el final.

Ahora bien, como la energía total del sistema (agua + cobre) es constante, el calor total tiene que ser 0:

$$\begin{aligned} Q_{cu} + Q_{agu} &= 0 \\ -Q_{cu} &= Q_{agu} \\ \Rightarrow -m_{cu}c_{cu}T_{cu} &= m_{agu}c_{agu}\Delta T_{agu} \\ \Rightarrow -m_{cu}c_{cu}(T - T_{i\ cu}) &= m_{agu}c_{agu}(T - T_{i\ agu}) \end{aligned}$$

Donde al final hemos escrito que la temperatura inicial del cobre es  $T_{i\ cu}$  y la del agua es  $T_{i\ agu}$ . Además, la temperatura final de ambas sustancias es la misma (porque llegan al equilibrio) y es la variable ' $T$ ' que buscamos determinar.

Siguiendo con el desarrollo, tenemos que:

$$\begin{aligned} -m_{cu}c_{cu}T + T_{i\ cu}m_{cu}c_{cu} &= m_{agu}c_{agu}T - T_{i\ agu}m_{agu}c_{agu} \\ \Rightarrow (-m_{cu}c_{cu} - m_{agu}c_{agu})T &= -T_{i\ cu}m_{cu}c_{cu} - T_{i\ agu}m_{agu}c_{agu} \\ \Rightarrow T &= \frac{T_{i\ cu}m_{cu}c_{cu} + T_{i\ agu}m_{agu}c_{agu}}{m_{cu}c_{cu} + m_{agu}c_{agu}} \end{aligned}$$

Ahora podemos sustituir los datos para determinar  $T$ . El bloque de cobre tiene una masa de  $m_{cu} = 50kg$  y el agua de  $m_{agu} = 90kg$  (porque son 90 litros). Las temperaturas iniciales son  $T_{i\ cu} = 140^{\circ}C = 413K$  y  $T_{i\ agu} = 98^{\circ}C = 371K$ .

Finalmente, los calores específicos se pueden buscar y tienen valores de  $c_{agu} = 4,2kJ/kgK$  y  $c_{cu} = 0,385kJ/kgK$ . Por lo que tenemos que:

$$T = \frac{(413K)(50kg)(0,385kJ/kgK) + (371K)(90kg)(4,2kJ/kgK)}{(50kg)(0,385kJ/kgK) + (90kg)(4,2kJ/kgK)} = \boxed{373,0K}$$

El agua llega justo a la temperatura a la que se empieza a evaporar, pero como no la sobrepasa en los cálculos, no tenemos que preocuparnos por la evaporación ni por el calor latente de evaporación.

Calculamos ahora el cambio de entropía total. Para hacerlo, primero calculamos el cambio de cada sustancia, usando la definición  $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$ . Empezamos con el cobre:

$$\begin{aligned} \Delta S_{cu} &= \int_i^f \frac{dQ}{T} \\ &= \int_i^f \frac{m_{cu}c_{cu}dT}{T} \quad \text{Porque el calor es } dQ = mcdT \\ &= m_{cu}c_{cu} \int_i^f \frac{dT}{T} \quad \text{suponiendo que el calor específico es constante} \\ &= m_{cu}c_{cu} \log\left(\frac{T_f}{T_i}\right) \end{aligned}$$

La temperatura final es la que calculamos  $T_f = 373K$  y su temperatura inicial era  $413K$ . Por lo que el cambio de entropía del cobre es de:

$$\Delta S_{cu} = m_{cu}c_{cu} \log\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = (50kg)(0,385kJ/kgK) \log\left(\frac{373,0K}{413K}\right) = -1961 \text{ J/K}$$

Para el cambio de entropía del agua el desarrollo y la fórmula final son lo mismo, por lo que tenemos que:

$$\Delta S_{agu} = m_{agu}c_{agu} \log\left(\frac{T_f}{T_i}\right) = (90kg)(4,2kJ/kgK) \log\left(\frac{373,0K}{371K}\right) = 2032J/K$$

Por lo que el cambio total de entropía es de:

$$\Delta S = \Delta S_{cu} + \Delta S_{agu} = -1961 \text{ J/K} + 2032J/K = \boxed{71J/K}$$

Vemos que el cambio en entropía total es positivo. Esto era de esperarse para que se respete la segunda ley de la termodinámica.

---

## Problema 7

**¿Un proceso que es internamente reversible y adiabático necesariamente es isentrópico? Explique.**

Sí.

Como el proceso es reversible, entonces no se crea entropía en el proceso. Además, como es adiabático, no fluye entropía entre los alrededores y el sistema. Por lo tanto, en el proceso el sistema no cambia su entropía.

Otra forma de verlo es que como el proceso es reversible, se cumple la relación  $dS = \frac{dQ}{T}$  (que es la definición de la entropía para procesos reversibles).

Pero como es un proceso adiabático, tenemos que  $dQ = 0$ . Por lo tanto  $dS = \frac{dQ}{T} = \frac{0}{T} = 0$  y el proceso es entonces isentrópico.

---

## Tarea 5

### Problema 1

Encontrar las tres ecuaciones de estado del sistema con ecuación fundamental

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

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:

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

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:

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

Es decir, usando la ecuación fundamental que tenemos:

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

Por lo que la primera ecuación de estado es:

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

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

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:

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

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

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

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

Por lo que tercera la ecuación de estado es:

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

**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  $\mu$ :

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

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

**c. Expresar  $\mu$  como función de  $T$  y de  $p$**

Tenemos que la expresión de  $\mu$  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  $p = \frac{2R\theta}{v_o^2}v$  por lo que



---

$v = \frac{v_0^2}{2R\theta}p$ . Sustituimos estas dos expresiones en la expresión para  $\mu$  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  $\mu$  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:

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

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  $[u^{1/2} v^{-1/2} du + v^{1/2} u^{-1/2} dv]$  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:

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

---

### 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  $dQ = Adp$ , ¿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:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= \left( \frac{\partial(-S)}{\partial P} \right)_T \\ \Rightarrow \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P &= - \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

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:

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

---

## 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:

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

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

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

---

## Ejercicios de la guía del semestre pasado que no están en las tareas

### 3.3

Considerando que la energía interna de un sistema hidrostático es una función de  $T$  y de  $P$ , deducir las ecuaciones:

$$\text{a) } dQ = \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp$$

Partimos de la primera ley  $dQ = dU - dW$  y usamos que la diferencial  $dU$  es  $dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dp$  y que el trabajo es  $dW = -pdV$ . Por lo que nos queda:

$$dQ = dU - dW = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T dp + pdV$$

Pero  $dV = \frac{\partial V}{\partial p} dp + \frac{\partial V}{\partial T} dT$ , sustituyendo eso arriba llegamos a lo pedido.

$$\text{b) } \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = C_p - pV\beta$$

Se muestra en la siguiente imagen. Se usa la primera ley  $dQ = dU - dW = dU + pdV$  (porque  $dW = -pdV$ ). Luego se usa la diferencial de  $U$  al igual que arriba. En el tercer renglón se deriva respecto a  $\theta$  a  $P$  constante (por eso desaparece el término que tiene a  $dP$ , porque es a  $P$  constante). Y luego se identifica la definición de  $C_p$  y  $\beta$ .

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

$$\blacksquare \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = pV\kappa_T - (C_p - C_V) \frac{\kappa_T}{\beta}$$

(b) We start from the second line of part (a),

$$dQ = \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P d\theta + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta dP + PdV$$

---

\*Due in class on Tuesday, Feb. 26th

Now we divide both sides by  $d\theta$  holding  $V$  fixed, to get,

$$\begin{aligned} \left( \frac{dQ}{d\theta} \right)_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta \left( \frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V, \\ \Rightarrow C_V &= \left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta \left( \frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V \\ &= C_P - PV\beta + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta \left( \frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V, \end{aligned}$$

where we have substituted the expression for  $\left( \frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_P$  from part (a). So now we have,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_\theta = - \frac{C_P - C_V - PV\beta}{\left( \frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V}$$

Finally, for the denominator we need to use the lemma,

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V \left( \frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta = -1$$

to obtain,

$$\left( \frac{\partial P}{\partial \theta} \right)_V = - \frac{1}{\left( \frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta} = \frac{\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P}{-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_\theta} = \frac{\beta}{\kappa}.$$

Thus we get,

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

### 3.4

**En la expansión adiabática de un gas ideal se cumple que  $pV^\gamma = cte$ . Mostrar que también se vale  $TV^{\gamma-1} = cte$ ,  $T = ctep^{1-1/\gamma}$**

Se prueba muy fácil usando la ley de gas ideal. La cte en cada expresión no es la misma.

Para la primera, partimos de que  $pV^\gamma = cte$ , sustituimos  $p = NkT/V$  (por la ley de gas ideal) y entonces queda  $(NkT/V)V^\gamma = cte$  y entonces  $NkTV^{1-\gamma} = cte$ . Pero  $Nk$  es una constante, la podemos pasar al otro lado y tener que  $TV^{1-\gamma} = cte$

Para la segunda, partimos de que  $pV^\gamma = cte$  y sustituimos que  $V = NkT/p$  por la ley de gas ideal. queda que  $p(NkT/p)^\gamma = cte \Rightarrow NkT^\gamma p^{1-\gamma} = cte$ . Luego, como  $Nk$  es constante, tenemos que  $T^\gamma p^{1-\gamma} = cte$  y por tanto, elevando a la  $1/\gamma$  tenemos que  $Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = cte$  y finalmente, pasando al otro lado la  $p$  tenemos que  $T = ctep^{-(1-\gamma)/\gamma} = ctep^{1-1/\gamma}$

### 6.3

demostrar la relación

$$k_T = k_s + \frac{TV\beta^2}{C_p}$$

Donde como se definió antes,  $k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$  y que  $k_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S$  y que  $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$  y que  $C_p = \left( \frac{dQ}{dT} \right)_P$

In a similar way we obtain a relation between the compressibilities  $K_T$  and  $K_S$ . Assume that the volume  $V$  has been obtained as function of  $S$  and  $P$ .

Then we get

$$\begin{aligned} dV &= \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S dP + \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P dS \\ -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \\ K_T - K_S &= -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \end{aligned}$$

Usamos ahora la relación de Maxwell  $-\left( \frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ .

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

que  $\left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P^{-1}$  y nos queda que:

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P^{-1}$$

Multiplicamos por  $V/V$

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{V}{V^2} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P^{-1}$$

Usamos la definición de  $\beta$ :

$$k_T - k_s = V\beta^2 \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P^{-1}$$

Y finalmente usamos que  $C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$  y entonces:

$$k_T - k_s = V\beta^2 \left( \frac{C_p}{T} \right)_P^{-1} = \frac{V\beta^2 T}{C_p}$$



---

## 6.10

**Explicar intuitivamente por qué  $C_p \geq C_v$  y  $k_T \geq k_S$**

$C_p$  representa la capalorífica a presión constante, es decir, la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura en una cantidad  $dT$  a presión constante. Mientras que  $C_v$  es la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura una cantidad  $dT$  a  $V$  constante.

Cuando el gas es calentado a  $V$  constante, el gas no hace trabajo (porque  $V$  es constante y el trabajo es  $pdV$ ). Por lo que todo el calor suministrado puede ir directamente a aumentar la energía interna y por tanto se ve un aumento mayor en la temperatura.

cuando el gas es calentado a  $P$  constante, conforme se caliente, parte del calor añadido se pierde en trabajo, ya que ahora  $pdV \neq 0$  y el gas hace cierto trabajo. Entonces no todo el calor se usa para aumentar la temperatura y por tanto el aumento en temperatura es menor que el que se ve a  $V$  cte.

Para el otro, recordamos que  $k_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$  y  $k_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$ . Es decir, representan la cantidad en la que cambia el volumen si aumentamos la presión una cantidad  $dP$ .

En un proceso isotérmico, parte de la energía que metemos para comprimir el gas tiene que salir en forma de calor para que la temperatura se mantenga constante, por lo que perdemos parte de la energía que metimos con la intención de comprimir el gas. Pero en el isoentrópico, no perdemos energía de esta manera y todo se puede usar íntegramente para comprimir el gas.

---

## Examen

1.

1. Un tanque rígido de masa pequeña contiene 40g de argón inicialmente a 200 C y 100kPa. El tanque se coloca en un depósito a 0C y se deja enfriar hasta alcanzar el equilibrio térmico.

- Calcular el volumen del tanque
- Calcular el cambio de la energía interna de Argón
- Calcular la energía transferida por el calor
- calcular el cambio en la entropía del Argón
- Calcular el cambio en la entropía del baño a temperatura constante

is much greater than the above estimate, based only on metabolism.

P22.44 (a)  $V = \frac{nRT_i}{P_i} = \frac{(40.0 \text{ g})(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(473 \text{ K})}{(39.9 \text{ g/mol})(100 \times 10^3 \text{ Pa})} = 39.4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 = \boxed{39.4 \text{ L}}$

(b)  $\Delta E_{\text{int}} = nC_V \Delta T = \left( \frac{40.0 \text{ gm}}{39.9 \text{ g/mol}} \right) \left[ \frac{3}{2} (8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \right] (-200^\circ \text{C}) = \boxed{-2.50 \text{ kJ}}$

(c)  $W = 0$  so  $Q = \Delta E_{\text{int}} = \boxed{-2.50 \text{ kJ}}$

(d)  $\Delta S_{\text{argon}} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = nC_V \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$   
 $= \left( \frac{40.0 \text{ g}}{39.9 \text{ g/mol}} \right) \left[ \frac{3}{2} (8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \right] \ln \left( \frac{273}{473} \right) = \boxed{-6.87 \text{ J/K}}$

(e)  $\Delta S_{\text{bath}} = \frac{2.50 \text{ kJ}}{273 \text{ K}} = \boxed{+9.16 \text{ J/K}}$

The total change in entropy is

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{argon}} + \Delta S_{\text{bath}} = -6.87 \text{ J/K} + 9.16 \text{ J/K} = +2.29 \text{ J/K}$$

$\Delta S_{\text{total}} > 0$  for this irreversible process.

2.

2. Aquí hay una idea inteligente. Suponer que construye un dispositivo de dos motores de manera que la salida de energía de escape de un motor térmico sea la energía de entrada para un segundo motor térmico. Decimos que los dos motores están funcionando en serie. Sean  $e_1$  y  $e_2$  las eficiencias de los dos motores. La eficiencia general del dispositivo de dos motores se define como la producción total de trabajo dividida por la energía puesta en el primer motor por calor. Demostrar que la eficiencia general está dada por:

$$e = e_1 + e_2 - e_1 e_2$$

Digamos que entra un calor  $Q_1$  a la máquina 1 y produce un trabajo  $W_1$  y libera como pérdida un calor  $Q_2$ . Ese calor  $Q_2$  se mete a la máquina 2 y genera un trabajo  $W_2$  y pierde un calor  $Q_3$ . Entonces, la eficiencia de las máquinas 1 y 2 es  $e_1 = W_1/Q_1$  y  $e_2 = W_2/Q_2$ .


La máquina completa toma un calor de entrada  $Q_1$  pero produce un trabajo  $W_1 + W_2$ , por lo que su eficiencia es  $e = \frac{W_1 + W_2}{Q_1} = \frac{W_1}{Q_1} + \frac{W_2}{Q_1}$

Para reescribir esto, haremos antes lo siguiente: Sabemos por la conservación de energía en la primera máquina que  $Q_2 = Q_1 - W_1 = Q_1 - e_1 Q_1 = (1 - e_1)Q_1$ . Pero entonces se tiene que la eficiencia de la máquina 2 es  $e_2 = \frac{W_2}{Q_2} = \frac{W_2}{(1 - e_1)Q_1}$  y por lo tanto  $\frac{W_2}{Q_1} = e_2(1 - e_1)$ . Ahora sí podemos terminar de escribir  $e$ :

$$\begin{aligned} e &= \frac{W_1}{Q_1} + \frac{W_2}{Q_1} \\ &= e_1 + \frac{W_2}{Q_1} \\ &= e_1 + e_2(1 - e_1) \\ &= e_1 + e_2 - e_1 e_2 \end{aligned}$$


3.

a) El péndulo de cierto reloj está hecho de latón. Cuando la temperatura aumenta, ¿el período de el reloj aumenta, disminuye o permanece igual? Explicar.



The pendulum of a certain pendulum clock is made of brass. When the temperature increases, does the period of the clock increase, decrease, or remain the same? Explain.

**Expert Answer**





Franklyn answered this  
4,944 answers

time period of the pendulum  $T = 2\pi \sqrt{L/g}$   
if temperature is increases the length of the pendulum ( $L$ ) is increases. So , period of clock increases

Comment >

Was this answer helpful?

 2
  0

b) Si se deja que una solución de azúcar sobresaturada se evapore lentamente, se forman cristales de azúcar en el recipiente. Por lo tanto, las moléculas de azúcar pasan de una forma desordenada (en solución) a una forma cristalina muy ordenada. ¿Este proceso viola la segunda ley de la termodinámica? Explicar.

No la viola, pues no es un sistema cerrado, y entonces la entropía puede disminuir en él. Lo único que sabemos es que la entropía de los alrededores aumenta de tal forma que compensa esto y la entropía total aumenta en el proceso.

## 4

**Cuánto valen las presiones de 1 mol de  $CO_2$ , calculadas como un Gas ideal o como un Van der Waals. Sabiendo que  $T = 300K$  y  $V = 1,5L$**

Para un gas ideal  $PV = nRT$  y entonces  $P = \frac{nRT}{V} = \frac{1 * 8,314J/molK * 300K}{0,0015m^3} = 1662 kPa$

Para Van der Waals, se sigue la ecuación  $\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \Rightarrow P = \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{an^2}{V^2}$

Para el dióxido de carbono, se puede ver en internet que  $a = 0,364(m^3Pa/mol^2)$  y  $b = 0,04267L/mol$ . Entonces tenemos que:

$$\begin{aligned} P &= \frac{nRT}{(V - nb)} - \frac{an^2}{V^2} \\ &= \frac{(1)(8,32)(300K)}{0,015m^3 - (1)(0,000426m^3/mol)} - \frac{0,364 * (1)^2}{0,0015^2} = 1550kPa \end{aligned}$$

**Checar operaciones y unidades**

## 5

**El ciclo de la figura es el de Joule, construido por dos isobaras y dos adiabatas en un gas con capacidades térmicas constantes.**

Muestre que la eficiencia es:

$$\eta = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

Sabemos que la eficiencia se define como  $\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{Q_{sale}}{Q_{entra}}$

Con  $Q_{sale}$  el calor que sale durante el ciclo, que sabemos que tiene que salir en uno de los procesos isobáricos (porque en los adiabáticos pues no) El calor en un isobárico es (siempre y cuando  $C_p$  sea constante)  $Q = C_p\Delta T$  y el calor que durante el proces C-D, es  $Q_{cd} = C_p(T_d - T_c)$  y durante el AB es  $Q_{ab} = C_p(T_b - T_a)$

Como  $T_c > T_d$ , el calor  $Q_{cd}$  es negativo y es el calor que sale,  $Q_{sale} = C_p(T_d - T_c)$ . Mientras que  $T_b > T_a$  por lo que  $Q_{ab} = C_p(T_b - T_a)$  es positivo y entonces es el calor que entra

$Q_{entra} = C_P(T_b - T_a)$ . Por lo tanto, la eficiencia es:

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{Q_{sale}}{Q_{entra}} \\ &= 1 - \frac{C_P(T_d - T_c)}{C_P(T_b - T_a)} \\ &= 1 - \frac{(T_d - T_c)}{(T_b - T_a)}\end{aligned}$$

Pero sabemos que los puntos están en adiabáticas, en las que se cumple que  $T = ctep^{1-1/\gamma}$  (ecuación que se cumple en una adiabática, equivalente a  $PV^\gamma = cte$ ). Por lo que, llamando  $p_1$  a la presión de la isobara CD y  $p_2$  a la de  $ab$ , se tiene que  $T_a = ctep_2^{1-1/\gamma}$ ,  $T_b = ctep_2^{1-1/\gamma}$ ,  $T_c = ctep_1^{1-1/\gamma}$ ,  $T_d = ctep_1^{1-1/\gamma}$ . Y entonces tenemos que:

$$\begin{aligned}\eta &= 1 - \frac{T_d - T_c}{T_b - T_a} \\ &= 1 - \frac{ctep_1^{1-1/\gamma} - ctep_1^{1-1/\gamma}}{ctep_2^{1-1/\gamma} - ctep_2^{1-1/\gamma}} \\ &= 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\end{aligned}$$

## 6.

**Explicar intuitivamente por qué  $C_p \geq C_v$  y  $k_T \geq k_S$**

$C_p$  representa la capalorífica a presión constante, es decir, la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura en una cantidad  $dT$  a presión constante. Mientras que  $C_v$  es la cantidad de calor necesaria para aumentar la temperatura una cantidad  $dT$  a  $V$  constante.

Cuando el gas es calentado a  $V$  constante, el gas no hace trabajo (porque  $V$  es constante y el trabajo es  $pdV$ ). Por lo que todo el calor suministrado puede ir directamente a aumentar la energía interna y por tanto se ve un aumento mayor en la temperatura.

cuando el gas es calentado a  $P$  constante, conforme se calienta, parte del calor añadido se pierde en trabajo, ya que ahora  $pdV \neq 0$  y el gas hace cierto trabajo. Entonces no todo el calor se usa para aumentar la temperatura y por tanto el aumento en temperatura es menor que el que se ve a  $V$  cte.

Para el otro, recordamos que  $k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$  y  $k_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S$ . Es decir, representan la cantidad en la que cambia el volumen si aumentamos la presión una cantidad  $dP$ .

En un proceso isotérmico, parte de la energía que metemos para comprimir el gas tiene que salir en forma de calor para que la temperatura se mantenga constante, por lo que perdemos

parte de la energía que metimos con la intención de comprimir el gas. Pero en el isoentrópico, no perdemos energía de esta manera y todo se puede usar íntegramente para comprimir el gas.

## 7.

Considerar un sistema con ecuación fundamental en la rep-U

$$U = U(S, V, N) = a \frac{S^3}{NV}$$

a) Obtener las tres ecuaciones de estado en la rep-U y mostrar que son homogéneas de orden 0. Con ayuda de estas ecuaciones de estado, escribir la ecuación fundamental en la forma de Euler  $U = TS - pV + \mu N$

Las primera ec. es:

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} = \frac{3\alpha S^2}{NV}$$

Vemos que es homo de orden 0 porque si multiplicamos por  $\lambda$  todas las variables extensivas,  $S \rightarrow \lambda S, N \rightarrow \lambda N, V \rightarrow \lambda V$ , la temperatura no cambia  $\frac{3\alpha(\lambda S)^2}{\lambda N \lambda V} = \frac{3\alpha S^2}{NV}$

La segunda es:

$$-p = \frac{\partial U}{\partial V} = -\alpha \frac{S^3}{NV^2}$$

Y entonces  $p = \frac{\alpha S^3}{NV^2}$ . Se ve que es homo de orden cero porque si multiplicamos todas las variables extensivas por  $\lambda$ , no cambia  $\frac{\alpha(\lambda S)^3}{\lambda N (\lambda V)^2} = \frac{\alpha S^3}{NV^2}$

La tercera es:

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N} = -\alpha \frac{S^3}{N^2 V}$$

Es homogénea porque  $-\frac{\alpha(\lambda S)^3}{(\lambda N)^2 \lambda V} = -\alpha \frac{S^3}{N^2 V}$

Luego, la ecuación de Euler es:

$$\begin{aligned} U &= TS - pV + \mu N \\ &= \frac{3\alpha S^2}{NV} S - \alpha \frac{S^3}{NV^2} V - \alpha \frac{S^3}{N^2 V} N \\ &= \frac{3\alpha S^3}{NV} - \alpha \frac{S^3}{NV} - \alpha \frac{S^3}{NV} \\ &= \alpha \frac{S^3}{NV} \end{aligned}$$

---

Que es con lo que empezamos.

**b) De estas ecaucioens encontrar  $p = p(T, V, N)$**

Sabemos que  $p = \frac{\alpha S^3}{NV^2}$  por la segunda ecuación. Pero no debería de depender de  $S$ , sino de  $T$ . Para arreglar eso, usamos que  $T = \frac{3\alpha S^2}{NV}$  y entonces  $S = \left(\frac{NVT}{3\alpha}\right)^{1/2}$  y entonces:

$$p = \frac{\alpha S^3}{NV^2} = \frac{\alpha}{NV^2} \left(\frac{NVT}{3\alpha}\right)^{3/2} = \frac{N^{1/2}T^{3/2}}{V^{1/2}3^{3/2}\alpha^{1/2}}$$

Comprobar las cuentas aquí.

**c) De esas ecaucioens obtener  $\mu = \mu(T, V, N)$**

Sabemos que  $\mu = -\alpha \frac{S^3}{N^2V}$  pero no queremos que dependa en  $S$ , sino en  $T$ . Por eso sustituimos  $S = \left(\frac{NVT}{3\alpha}\right)^{1/2}$  igual que en el b).

**d) Obtener el coeficiente de expansión térmico  $\beta$  y el  $k_T$**

## 8

**En la vecindad del estado  $T_0, v_o$ , el volumen de un sistema de un mol varía de acuerdo a**

$$v = v_o + a(T - T_0) + b(p - p_o)$$

**Calcular la transferencia de calor  $dQ$  del sistema si el volumen molar se cambia por un pequeno incremento  $dv = v - v_0$  a temperatura constante  $T_0$**

De la ecuación del problema, tenemos que:

$$v - v_0 = a(T - T_0) + b(p - p_o)$$

Y entonces

$$dv = adT + bdP$$

Por otro lado, tenemos que  $dQ = T_0 dS$  (por la relación  $dQ = T dS$  a la temperatura constante del sistema  $T_0$ ).

---

Ahora bien, si consideramos a  $S$  como función de  $T$  y  $V$ , su diferencial es:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT$$

Pero como la temperatura es constante,  $dT = 0$  y entonces:

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$$

Ahora usamos una de las relaciones de Maxwell para reescribir esto, en particular, usamos que  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$  y entonces nos queda:

$$dS = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Esta última derivada ya se puede conseguir de la ecuación original  $dv = adT + bdP$  derivando respecto a  $T$  a  $V$  constante (como es a  $V$  constante,  $dv = 0$ )

$$\begin{aligned} 0 &= a \left( \frac{dT}{dT} \right)_V + b \left( \frac{dP}{dT} \right)_V \\ &= a + b \left( \frac{dP}{dT} \right)_V \end{aligned}$$

Y por lo tanto  $\left( \frac{dP}{dT} \right)_V = -\frac{a}{b}$ .

Regresando a la ecuación para  $dS$ , tenemos entonces que:

$$dQ = TdS = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = T \left( -\frac{a}{b} \right) dV = -\frac{aT_0}{b} dV$$