Entrega 4: Lleis de la Termodinàmica

Arnau Mas

15 de juny de 2018

Problema 27

Considerem un contenidor de parets aïllants que conté un volum V_i gas ideal amb capacitat molar c_V, separat de l'exterior per un pistó de secció A de material poc conductor de la calor. A sobre del pistó s'hi posa una massa de pes F de manera que el gas es comprimeix bruscament fins arribar a una nova posició d'equilibri. Hem de calcular l'alçada que cau el pistó fins a la nova posició d'equilibri.

El gas es troba inicialment en equilibri amb l'exterior, de manera que podem escriure, fent servir la llei dels gasos ideals

$$p_{\text{atm}} V_i = nRT_i,$$

on p_{atm} és la pressió atmosfèrica. Quan arribem a l'equilibri tindrem

$$p_f V_f = nRT_f.$$

Arribarem a l'equilibri quan s'igualin les pressions, és a dir quan

$$p_f = p_{\text{atm}} + \frac{F}{A}.$$

Per tant la temperatura a l'equilibri serà

$$T_f = \frac{V_f \left(p_{\text{atm}} + \frac{F}{A}\right)}{nR}$$

de manera que si escrivim $V_f = V_i + \Delta V$ el canvi de temperatura serà

$$\Delta T = T_f - T_i = \frac{\Delta V}{nR}\left(p_{\text{atm}} + \frac{F}{A}\right).$$

En un gas ideal es compleix $\Delta U = nc_V \Delta T$ de manera que

$$\begin{aligned}\Delta U &= \frac{c_V}{R}\left(p_{\text{atm}} + \frac{F}{A}\right)\Delta V + \frac{c_V F V_i}{AR} \\ &= \frac{c_V}{R}(Ap_{\text{atm}} + F)\Delta h + \frac{c_V F V_i}{AR},\end{aligned}$$

on hem fet servir que $\Delta V = A\Delta h$ amb Δh la distància que cau el pistó.

El treball sobre el sistema és

$$\Delta W = -p_{\text{ext}}\Delta V = -\left(p_{\text{atm}} + \frac{F}{A}\right)\Delta V = -(Ap_{\text{atm}} + F)\Delta h.$$

Com que el pistó es poc conductor i la compressió es brusca podem suposar que té lloc adiabàticament, de manera que per la primera llei de la termodinàmica tenim

$$\begin{aligned} \Delta U = \Delta W &\implies \frac{c_V}{R}(Ap_{\text{atm}} + F)\Delta h + \frac{c_V F V_i}{AR} = -(Ap_{\text{atm}} + F)\Delta h \\ &\implies \left(1 + \frac{c_V}{R}\right)(Ap_{\text{atm}} + F)\,\Delta h = -\frac{c_V F V_i}{AR}. \end{aligned}$$

Tenim que $A = 20\,\text{cm}^2 = 0.002\,\text{m}^2$, $c_V = 5\,\text{cal}\,\text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1} = 20.92\,\text{J}\,\text{mol}^{-1}\,\text{K}^{-1}$, $V_i = 1\,\text{L} = 0.001\,\text{m}^3$ i $F = 40\,\text{N}$, de manera que substituïnt a l'última equació trobem $\Delta h = -0.0589\,\text{m} \approx -6\,\text{cm}$. El signe ens indica que el pistó ha caigut.

Per calcular el canvi d'energia interna fem servir $\Delta U = \Delta W = -(Ap_{\text{atm}} + F)\Delta h$ i resulta $\Delta U = 14.3\,\text{J}$.

— * —

A continuació el gas perd calor lentament a través del pistó fins a arribar a una nova posició d'equilbri. Arribarà a l'equilibri quan la seva temperatura sigui la de l'exterior, que sabem que és $T_{\text{ext}} = 20\,°\text{C} = 293\,\text{K}$. Per tant, com que coneixem l'equació d'estat dels gasos ideals podem escriure

$$\left(p_{\text{atm}} + \frac{F}{A}\right)V_f = nRT_{\text{ext}} = p_{\text{atm}}V_i.$$

I per tant

$$V_f = \frac{p_{\text{atm}}V_i}{p_{\text{atm}} + \frac{F}{A}} = 8.35 \times 10^{-4}\,\text{m}^3.$$

Així doncs, l'alçada final és $h_f = V_f/A = 0.417\,\text{m} = 41.7\,\text{cm}$.

Per calcular el canvi d'energia del gas en aquest procés podem fer servir que l'energia d'un gas ideal és només funció de la temperatura. Com que el gas ha retornat a la temperatura que tenia inicialment, podem concloure que ha perdut l'energia que ha guanyat durant la compressió, és a dir $\Delta U = -14.3\,\text{J}$.

Problema 43

Hem de veure la versió generalitzada de la relació de Mayer, és a dir

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

on

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

és el coeficient de dilatació i

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{2}$$

és la compressibilitat isoterma.

En general, la capacitat calorífica C d'un procés és

$$C = \frac{đQ}{dT}.$$

Si tenim un sistema que queda descrit pel seu volum i la temperatura podem escriure

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \tag{3}$$

Però per la segona llei sabem

$$dS = \frac{đQ}{T} = \frac{CdT}{T}.$$

Per tant, per un procés a volum constant tenim $dV = 0$ i resulta

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT = \frac{C_V}{T}dT.$$

D'això deduïm

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

Similarment, si escrivim

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

podem deduir que per un procés a pressió constant es verifica

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.$$

I per tant

$$C_P - C_V = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right].$$

Podem reescriure $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ si fem servir

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

i substituïm a l'equació (3). Així resulta

$$dS = \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP.$$

I d'aquí deduïm

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P .$$

Per tant, fent servir la definició del coeficient de dilatació, equació (1),

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = TV\alpha \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T .$$

Només hem de calcular $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$. Fent servir una relació de Maxwell i la regla de la cadena obtenim

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V\alpha}{V\kappa_T}$$

on hem fet servir les definicions del coeficient de dilatació i de la compressibilitat, equacions (1) i (2). I per tant obtenim

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T},$$

com voliem.