

1. (**2 pts**) Considere un sistema que es descrito con las variables de estado: V , P y T , que corresponden respectivamente al volumen, presión y temperatura del sistema. A partir de la ecuación de balance de energía (primera ley de la termodinámica) exprese el cambio infinitesimal de entropía dS que sufre el sistema cuando se expande reversiblemente una cantidad infinitesimal dV y recibe, también de manera reversible, una cantidad de calor dQ de una fuente de calor de temperatura uniforme T .
2. (**6 pts**) Considere ahora n moles de un gas ideal. Encuentre la expresión para la entropía S como función de la temperatura T y el volumen V .
3. (**2 pts**) Verifique que la expresión encontrada en 2 es extensiva, si no es el caso, de un argumento para corregirla.

1 Solución

1. Dado que el proceso es reversible $dQ = TdS = dU + PdV$ y por tanto

$$dS = \frac{1}{T} (dU + PdV) \quad (1)$$

2. Si escribimos $S = S(T, V)$ de la expresión (1) se tiene

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V + P\right] dV,$$

para un gas ideal $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = \frac{3}{2}nR$ y $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ y por tanto

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= \frac{3}{2} \frac{nR}{T} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \frac{P}{T} = \frac{nR}{V} \end{aligned}$$

integrando la primera ecuación se tiene que $S(T, V) = \frac{3}{2}nR \ln T + f(V)$ con $f(V)$ una función que solo depende de V . Sustituyendo en la segunda ecuación y después de integrar respecto de V , obtenemos

$$S(T, V) = \frac{3}{2}nR \ln T + nR \ln V + S_0$$

con $S_0 = -\frac{3}{2}nR \ln T_0 - nR \ln V_0$, definida en un estado de referencia arbitrario.

3. Evidentemente la expresión encontrada no es extensiva, esto se corrige si se considera $S(T, V) = \frac{3}{2}nR \ln T + nR \ln(V/n) + S_0'$ donde el término adicional $-nR \ln n$ que aparece en $nR \ln(V/n) = nR \ln V - nR \ln n$ es compensado en la definición de $S_0' = nR \ln n + S_0$.