

Termodinámica, Tarea 5

A entregar: Viernes 3 de noviembre de 2017.

Prob. 28 Máximos y mínimos de una función.

Sea $f = f(x, y)$. f es máximo en x_0, y_0 .

a) Mostrar que las primeras derivadas son tales que:

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{x_0, y_0} = 0$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x_0, y_0} = 0$$

b) Mostrar que las segundas derivadas obedecen las siguientes desigualdades:

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x_0, y_0} < 0$$

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right|_{x_0, y_0} - \frac{\left(\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \right|_{x_0, y_0} \right)^2}{\left. \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \right|_{x_0, y_0}} < 0$$

c) Muestre que las desigualdades anteriores implican:

$$\left. \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} \right|_{x_0, y_0} < 0$$

d) Arguya que si f es mínimo en x_0, y_0 , las desigualdades se invierten.

Prob. 29 Potenciales Termodinámicos ... El gas ideal.

En su curso de Física Estadística mostrarán que, en la aproximación clásica, la entropía S de un gas ideal de N átomos con masa m , contenidos en un volumen V y con energía E , está dada por:

$$S(E, N, V) = k \left\{ \ln \left[\frac{V}{N} \left(\frac{4\pi m E}{3hN} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} \right\} \quad (1)$$

donde k y h son las constantes de Boltzmann y Planck.

(a) Calcule la temperatura T , la presión p y el potencial químico μ , como función de (E, N, V)

(b) Expresé la energía E como función de (S, N, V) . ¡Cuidado! Esta no se obtiene con una transformación de Legendre, tan sólo tiene que invertir $S = S(E, V, N)$ en términos

de $E = E(S, V, N)$. Calcule la entropía S y la presión p y compruebe que tienen el mismo valor que en el inciso (a).

(b) Considere a la energía libre de Helmholtz F , definida con la siguiente transformación de Legendre

$$F = E - TS \quad (2)$$

Encuentre F como función explícita de (T, V, N) . Muestre que F es extensiva. Calcule la entropía S y la presión p y verifique que tienen los mismos valores que en alguno de los incisos anteriores.

(c) Considere a la entalpía H , definida con la siguiente transformación de Legendre

$$H = E + pV \quad (3)$$

Encuentre H como función explícita de (S, p, N) . Muestre que H es extensiva. Calcule la temperatura T y el volumen V y verifique que tienen los mismos valores que en alguno de los incisos anteriores.

(d) Considere a la energía libre de Gibbs G , definida con la siguiente transformación de Legendre

$$G = E - TS + pV \quad (4)$$

Encuentre G como función explícita de (T, p, N) . Muestre que H es extensiva. Calcule la entropía S y el potencial químico μ y verifique que tienen los mismos valores que en el inciso (a).

(e) Considere al gran potencial Ω , definido con la siguiente transformación de Legendre

$$\Omega = E - TS - \mu N \quad (5)$$

Encuentre Ω como función explícita de (T, V, μ) . Muestre que Ω es extensiva. Calcule la entropía S y la presión p y verifique que tienen los mismos valores que en los incisos anteriores.

Prob. 30 Relaciones de Maxwell.

Muestre las siguientes relaciones de Maxwell:

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

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

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

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

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

NOTA: Las relaciones de Maxwell son muy útiles y este problema tiene como finalidad practicar cómo hallarlas sin recurrir a una tabla. ... Cada quien puede desarrollar sus “trucos” para hallarlas. La siguiente es sólo una sugerencia:

Supongamos que necesitamos hallar una relación de Maxwell de

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

Lo primero que notamos es que las *variables* son V , T y N ; es decir, todas las demás variables termodinámicas deben depender de estas tres variables y, por lo tanto, necesitamos conocer el potencial termodinámico que dependa de esas variables. Segundo, usamos la Primera Ley que nos da la relación fundamental de la energía interna como función de sus variables naturales, $E = E(S, V, N)$, es decir

$$dE = TdS - pdV + \mu dN.$$

Entonces, si queremos un potencial termodinámico que dependa de V , T y N , necesitamos hacer una transformada de Legendre de $E(S, V, N)$ tal que reemplacemos T por S (... siempre es una variable canónica conjugada por la otra). El potencial termodinámico correspondiente es

$$F = E - TS$$

... que éste se llame Energía Libre de Helmholtz es irrelevante, pero bueno, le damos su crédito a Helmholtz. De estas ecuaciones se sigue que

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN,$$

esto es, $F = F(T, N, V)$ es una función de las variables buscadas y, por lo tanto,

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial}{\partial N} \frac{\partial F}{\partial V}.$$

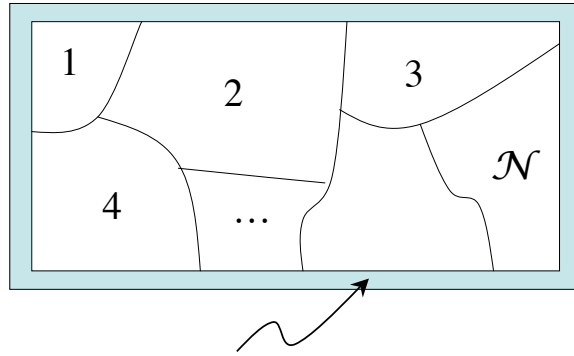
Usando ahora la expresión de dF se obtiene, entonces, la relación buscada:

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

Prob. 31 La energía libre de Helmholtz F es mínima en equilibrio para un sistema a temperatura constante

Considere un sistema “grande” compuesto por $\mathcal{N}$ subsistemas macroscópicos que interactúan entre sí (i.e. las paredes que separan a los subsistemas permiten la transferencia de energía debido a que son ó diatérmicas ó permeables ó no rígidas). El sistema grande está separado de su alrededores por paredes rígidas e impermeables, pero *diatérmicas* y se encuentra en contacto con un baño térmico a temperatura T .

Baño térmico a temperatura T



paredes rígidas, impermeables y diatérmicas

Figura 1: Sistema en contacto diatérmico con un baño a temperatura T , compuesto por $\mathcal{N}$ subsistemas.

La energía libre de Helmholtz se define como

$$F = E - TS. \quad (6)$$

a) Muestre que en el estado de equilibrio termodinámico todos los subsistemas tienen la misma temperatura T .

b) Muestre que en el estado de equilibrio termodinámico, la energía libre de Helmholtz F del sistema “grande” alcanza su *mínimo* valor. (Sugerencia: Recuerde que el cambio de la energía de un baño térmico es igual a su calor absorbido o cedido).

c) Usando el hecho que F es mínima, y suponiendo por simplicidad que $\mathcal{N} = 2$, muestre

que si la pared que separa a los subsistemas es no rígida, entonces los subsistemas tienen la misma presión.

d) Usando el hecho que F es mínima, y suponiendo por simplicidad que $\mathcal{N} = 2$, muestre que si la pared que separa a los subsistemas es permeable, entonces los subsistemas tienen el mismo potencial químico.

e) Usando el hecho que F es mínima, muestre que la compresibilidad isotérmica es positiva (i.e. este es el criterio de estabilidad a T constante).

Prob. 32 Expansión libre de un gas ... de nuevo.

Expansión libre de un gas (no necesariamente ideal). Suponga que un gas se encuentra encerrado en un recipiente de volumen V_i con paredes aislantes, rígidas e impermeables. El recipiente se encuentra contenido en otro volumen $V_f > V_i$. Este otro volumen, a su vez, se encuentra separado del exterior, también, por paredes aislantes, rígidas e impermeables. Las paredes del volumen V_i “desaparecen” (i.e. se remueven mucho más rápido que la velocidad del sonido en el gas).

(a) Muestre que la energía del gas permanece constante en este proceso.

(b) Muestre que en una expansión libre “infinitesimal”, se cumple que

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

(c) Es este proceso irreversible? de un argumento usando la entropía. (Considere el caso “infinitesimal”).

Prob. 33 El efecto Joule-Thomson

En los 1850's James Joule y William Thomson (Lord Kelvin) descubrieron una ingeniosa manera de enfriar un gas (no necesariamente ideal). La idea es hacer pasar un gas, inicialmente a presión p_1 en un volumen V_1 , a través de una pared porosa (i.e. permeable), tal que al atravesarla, la presión sea reducida a $p_2 < p_1$, y una vez que todo el gas pasó la pared su volumen es $V_2 > V_1$. La suposición o idealización importante es que todo el sistema se encuentra térmicamente aislado del exterior. Vea la figura.

a) Muestre que la entalpía es la misma al inicio y al final del proceso.

b) Si el cambio de la presión es muy pequeño (“infinitesimal”), muestre que el coeficiente de Joule-Thomson está dado por, (N constante)

$$\kappa_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p} \left(V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right). \quad (7)$$

(c) Es este proceso irreversible? de un argumento usando la entropía. (Considere el caso “infinitesimal”).

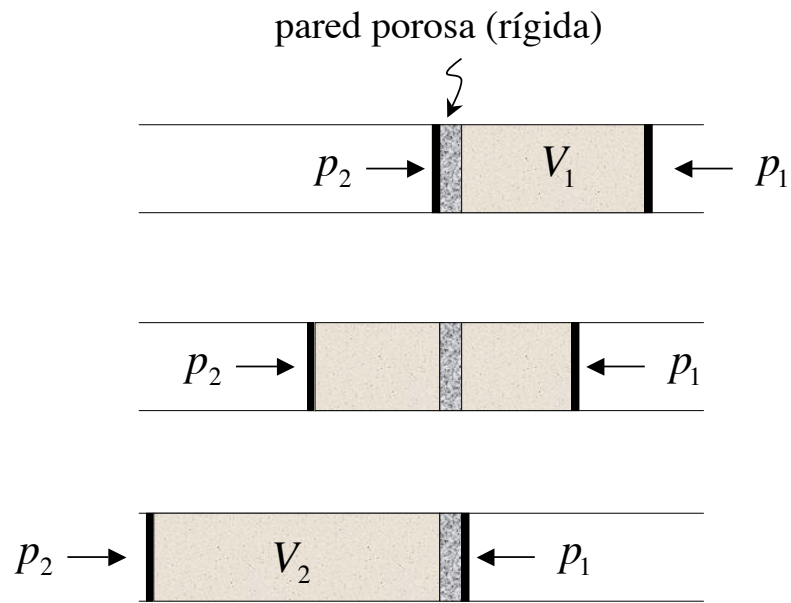


Figura 2: Efecto Joule-Thomson. $p_1 > p_2$ y $V_1 < V_2$. Todo el sistema está térmicamente aislado de sus alrededores.

Prob. 34 Trabajo externo.

Un gas ideal monoatómico se encuentra separado en dos volúmenes V_1 y V_2 por medio de un pistón diatérmico, tal que cada volumen contiene N átomos y las dos partes se encuentran a la misma temperatura T_0 . El sistema completo se encuentra aislado del exterior por medio de paredes aislantes.

El pistón se manipula externamente de manera *reversible* hasta que los dos gases se encuentran en equilibrio termodinámico uno con el otro.

El propósito es encontrar la temperatura final y el trabajo hecho, o por el sistema, o por los alrededores.

Para contestar este problema siga los pasos que a continuación se describen y conteste las preguntas que se le hacen:

a) ¿Cómo se le llama al tipo de proceso descrito? Muestre que

$$\Delta S_1 = -\Delta S_2$$

donde ΔS_1 y ΔS_2 son los cambios en las entropías de los dos gases.

b) Escriba las condiciones de equilibrio en el estado final y encuentre los volúmenes finales de cada lado.

c) Encuentre la temperatura final. (Sugerencia: Use la Primera Ley en cada lado y el resultado del inciso a)).

d) Encuentre el trabajo total debido a la manipulación del pistón. ¿El sistema hace trabajo o el agente externo hace trabajo sobre el sistema? Explique.