

Guia 2

Tomas Ferreira Chase

Julio 2020

1 Ejercicio 9

Nos dan un gas ideal diatómico sometido al siguiente proceso

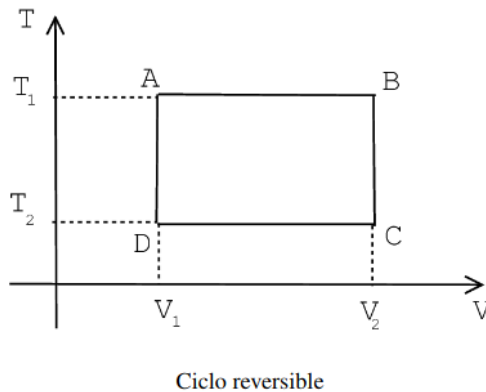


Figure 1: Proceso reversible

a) Nos piden que calculemos $\int \frac{dQ}{T}$ para cada tramo del proceso. Vamos a despejar esta integral del primer principio,

$$dU = dQ + dW \quad (1)$$

Recordemos que para un gas ideal, la energía es una función solo de la temperatura $E = E(T)$. Además, el diferencial de energía lo podemos desarrollar como

$$dU = c_v dT \quad (2)$$

Tramo AB: como $T = T_1 = cte$, tenemos que $dU = 0$. Luego, el primer principio resulta $dQ = -dW$. Vamos a dividir por T_1 a ambos lados y a integrar en el tramo

$$\int \frac{dQ}{T_1} = - \int \frac{dW}{T_1} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV = nR \log \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad (3)$$

Tramo BC: como $V = V_2 = cte$, tenemos que $dW = 0$. Luego, $dQ = dU$, por lo que dividiendo a ambos lados por T e integrando en dT tenemos que

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_v}{T} dT = c_v \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (4)$$

Tramo CD: como $T = T_2 = cte$, tenemos que $dU = 0$. Luego, el primer principio resulta $dQ = -dW$. Vamos a dividir por T_2 a ambos lados y a integrar en el tramo

$$\int \frac{dQ}{T_2} = - \int \frac{dW}{T_2} = \int_{V_2}^{V_1} \frac{nR}{V} dV = nR \log\left(\frac{V_1}{V_2}\right) = -nR \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (5)$$

Tramo DA: como $V = V_1 = cte$, tenemos que $dW = 0$. Luego, $dQ = dU$, por lo que dividiendo a ambos lados por T e integrando en dT tenemos que

$$\int \frac{dQ}{T} = \int \frac{dU}{T} = \int_{T_2}^{T_1} \frac{c_v}{T} dT = c_v \log\left(\frac{T_1}{T_2}\right) = -c_v \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) \quad (6)$$

Podemos ver que la suma de todos los tramos es 0.

b) Nos piden $S(C) - S(A)$. Sabemos que $\Delta S = \int \frac{dQ}{T}$ para algún camino. Vamos a integrar utilizando el camino $AB + CD$ con los resultados del ejercicio anterior, por lo que

$$S(C) - S(A) = \int_A^C \frac{dQ}{T} = c_v \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (7)$$

Otra forma de resolver este punto es con la entropía del gas ideal,

$$S(T, V) = S_0 + c_v \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \log\left(\frac{V}{V_0}\right) \quad (8)$$

Luego, tenemos que

$$S(C) - S(A) = S(T_2, V_2) - S(T_1, V_1) = c_v \log\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + R \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (9)$$

c) Nos preguntan si podemos pasar del estado $(5l, 500K)$ a $(30l, 300K)$ de forma adiabática ($dQ = 0$). Si el proceso es reversible y la transformación adiabática, sabemos que $\Delta S = 0$. Veamos cuanto da con estos datos

$$S(300K, 30l) - S(500K, 5l) = c_v \log\left(\frac{300}{500}\right) + R \log\left(\frac{30}{5}\right) \quad (10)$$

$$= R \left[\frac{7}{2} \log\left(\frac{500}{300}\right) + \log\left(\frac{30}{5}\right) \right] \quad (11)$$

$$= 0,0017R \neq 0 \quad (12)$$

2 Ejercicio 13

Tenemos un gas de van der Waals que se comprime isobáricamente ($P = P_0 = cte$) de V_A a V_B . Nos dicen que los valores (P_0, T_A, V_A, V_B) son datos. Recordemos que para un gas de van der

Waals la ecuación de estados y el diferencial de energía están dados por

$$\begin{cases} (P + \frac{n^2 a}{V^2})(V - nb) = nRT \\ dU = c_v dT + \frac{n^2 a}{V^2} dV \end{cases} \quad (13)$$

donde a y b son constantes.

a) Nos piden la temperatura final T_B . Dado que conocemos V_B y $P_B = P_0$, podemos despejar la temperatura final de la ecuación de estados,

$$T_B = \frac{1}{nR} (P_0 + \frac{n^2 a}{V_B^2})(V_B - nb) \quad (14)$$

b) Nos piden la variación de energía interna en el proceso. Usando la forma diferencial de la energía del gas de van der Waals, tenemos que

$$\begin{cases} \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = c_v \longrightarrow \Delta U = c_v \Delta T + f(V) \\ \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_T = \frac{n^2 a}{V^2} \longrightarrow \Delta U = -n^2 a \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) + g(T) \end{cases} \quad (15)$$

Como las dos expresiones deben coincidir, llegamos a que

$$\Delta U_{AB} = c_v (T_B - T_A) - n^2 a \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) \quad (16)$$

c) Nos piden el calor absorbido. Vamos a calcularlo con el primer principio. Ya tenemos la variación de energía, nos falta la variación de trabajo. Como el proceso es isobárico, tenemos que

$$\Delta W = P_{ext} \Delta V = P_0 \Delta V \quad (17)$$

Luego, el calor absorbido resulta

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = c_v (T_B - T_A) - n^2 a \left(\frac{1}{V_B} - \frac{1}{V_A} \right) - P_0 \Delta V \quad (18)$$

d) Nos piden la variación de entropía. Del primer principio y de $dS = \frac{dQ}{T}$ sabemos que

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{P}{T}dV \quad (19)$$

$$= \frac{c_v}{T}dT + \frac{n^2 a}{V^2}dV - \frac{P}{T}dV \quad (20)$$

$$= \frac{c_v}{T}dT + \left(\frac{n^2 a}{V^2} - \frac{nR}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV \quad (21)$$

Haciendo un razonamiento totalmente análogo al punto b), llegamos a

$$\Delta S_{AB} = c_v \log\left(\frac{T_B}{T_A}\right) - nR \log\left(\frac{V_B - nb}{V_A - nb}\right) \quad (22)$$

3 Ejercicio 15 - Gas de fotones

Este ejercicio está muy bueno para ver lo que decía Carlos la clase pasada acerca de la termodinámica: que tanto podemos decir de un sistema sin conocer en detalle lo que esta pasando dentro.

El único *galerazo* que vamos a dar acerca del gas de fotones es la expresión que nos da el enunciado para la presión,

$$P = \frac{u(T)}{3} \quad (23)$$

donde $u = \frac{U}{V}$.

Vamos a calcular la ecuación de las adiabáticas para este gas. Vamos a utilizar que $dQ = 0$ junto con el primer principio

$$dU = dW \quad (24)$$

$$d(3PV) = -PdV \quad (25)$$

$$3PdV + 3VdP = -PdV \quad (26)$$

$$-\frac{3}{4} \frac{dP}{P} = \frac{dV}{V} \quad (27)$$

Luego, integrando a ambos lados tenemos que

$$PV^{\frac{4}{3}} = cte \quad (28)$$

Para calcular la relación entre la energía interna del gas y la temperatura, vamos a considerar un *ciclo de Carnot infinitesimal*. Es decir, un ciclo de Carnot que funciona entre dos reservorios de temperatura, uno a T y otro a $T+dT$. Además, vamos a considerar que el gas en las isothermas se expande de un volumen 0 a un volumen V, y que en las adiabáticas lo hace desde V hasta $V + dV$.

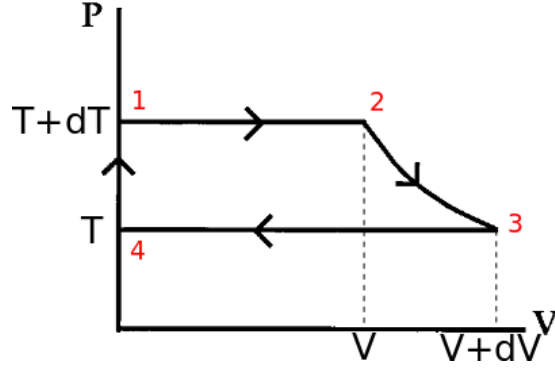


Figure 2: Diagrama P-V del ciclo de Carnot para el gas de fotones. Notemos que las isotermas son también isobaras, que la expansión isotérmica se da desde un volumen nulo, y que la adiabática se da solo en dV .

Vamos a calcular la variación de entropía en cada tramo. Para esto, empecemos calculando el calor en cada tramo

$$\Delta Q_{12} = \Delta U_{12} - \Delta W_{12} = u(T + dT)V + \frac{1}{3}PV = \frac{4}{3}u(T + dT)V \quad (29)$$

donde usamos la ecuación de estados para escribir a P en términos de u. Para el tramo 3-4 se tiene algo similar,

$$\Delta Q_{34} = -u(T)(V + dV) - P(V + dV) = -\frac{4}{3}u(T)(V + dV) \quad (30)$$

Como los tramos 2-3 y 4-1 son adiabáticas, tenemos que

$$\Delta Q_{23} = \Delta Q_{41} = 0 \quad (31)$$

Ahora vamos a usar que el proceso es un ciclo reversible, por lo que $\Delta S_{total} = 0$

$$\Delta S = 0 = \frac{4}{3} \frac{u(T + dT)V}{T + dT} - \frac{4}{3} \frac{u(T)}{T}(V + dV) \quad (32)$$

Ahora vamos a hacer un desarrollo en Taylor para el diferencial $dT \sim 0$, por lo que vamos a tener que

$$\begin{cases} u(T + dT) \sim u(T) + \frac{du}{dT}dT \\ \frac{1}{T+dT} \sim \frac{1}{T} - \frac{dT}{T^2} \end{cases} \quad (33)$$

Reemplazando estas aproximaciones en la variación de la entropía total tenemos que

$$0 = \frac{4}{3} \left[V(u(T) + du) \left(\frac{1}{T} - \frac{dT}{T^2} \right) - \frac{u(T)}{T}(V + dV) \right] \quad (34)$$

$$0 = \cancel{\frac{u(T)}{T}}V - V \frac{u(T)}{T^2}dT + V \frac{du}{T} - \cancel{\frac{u(T)}{T}}V - \frac{u(T)}{T}dV + \mathcal{O}(2) \quad (35)$$

donde el $\mathcal{O}(2)$ quiere decir todos los términos de orden superior en el desarrollo de Taylor (dT^2 ,

etc.), o los términos $dT \cdot dV$, etc. Vamos a despreciar estos términos frente al resto de la ecuación, por lo que llegamos a que

$$0 = -\frac{u(T)}{T}dT + du - u(T)\frac{dV}{V} \quad (36)$$

Ahora nos falta escribir a uno de los diferenciales en términos de los otros para llegar a una ecuación diferencial que sepamos resolver. Para esto, vamos a usar que $\Delta U_{total} = 0$ en todo el ciclo, y con esta ecuación vamos a despejar dV .

$$0 = u(T + dT)V - \frac{1}{3} \int_V^{V+dV} u(T)dV - u(T)(V + dV) \quad (37)$$

$$0 = u(T + dT)V - \frac{u(T)}{3}dV - u(T)V - u(T)dV \quad (38)$$

$$-V(u(T + dT) - u(T)) = -\frac{4}{3}u(T)dV \quad (39)$$

$$\frac{du}{u(T)} = \frac{4}{3} \frac{dV}{V} \quad (40)$$

por lo que despejando dV tenemos que $\frac{dV}{V} = \frac{3}{4} \frac{du}{u(T)}$. Luego, metiendo este resultado en la ecuación de la variación de entropía total, tenemos que

$$\frac{1}{4}du = \frac{u(T)}{T}dT \quad (41)$$

Resolviendo la ecuación diferencial, llegamos a que

$$u(T) = \sigma \cdot T^4 \quad (42)$$

con σ una constante¹.

¹Esta constante es conocida como la *constante de Stephan-Boltzmann*, y su valor numérico se puede deducir a partir de otras constantes de la física haciendo mecánica estadística, resultando en

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15c^3 h^3} \quad (43)$$