

Guía 1, problema 8

Física Teórica 3 - Primer Cuatrimestre de 2020

Juan Herrera Mateos¹ (jdh.1@msn.com)

Enunciado

Considere un sistema de un único componente constituido por N moles de materia. Escriba en función de cantidades medibles en el laboratorio:

(a) La variación de entropía y energía interna del sistema en una compresión isotérmica cuasiestática, si se lo lleva desde una presión p hasta una presión $p + dp$.

(b) La variación de la temperatura y el potencial químico del sistema, cuando el mismo se encuentra aislado adiabáticamente y se lo lleva desde una presión p hasta una presión $p + dp$ de manera reversible.

(c) La variación de la temperatura ante un incremento pequeño de volumen en una expansión libre.

Aclaraciones previas

Si bien estas cantidades ya fueron definidas en el ejercicio anterior, es conveniente mencionar aquí desde el principio cuáles son las cantidades que se consideran medibles en el laboratorio. Las mismas no son más que las funciones de respuesta del sistema frente a variaciones de un parámetro de control. A saber²:

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{V,N} \underbrace{=}_{\delta Q = TdS} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \underbrace{=}_{dU = TdS \text{ si } dV=0} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,N}, \quad (1)$$

es la **capacidad calorífica³ a volumen constante**, relacionada con el calor intercambiado para variar la temperatura del sistema en una dada cantidad de manera isocórica;

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_{p,N} \underbrace{=}_{\delta Q = TdS} T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}, \quad (2)$$

la **capacidad calorífica a presión constante**;

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (3)$$

el **coeficiente de dilatación térmica** o tasa de cambio del volumen al variar la temperatura a presión constante, y

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (4)$$

¹La autoría está explícita por cualquier comentario y/o consulta que pueda surgir.

²Utilizo la letra griega δ para denotar cantidades que no son diferenciales exactos sino que dependen del proceso realizado, no solamente de los estados inicial y final.

³La capacidad calorífica depende de la cantidad de sustancia (en masa, moles o número de partículas); el calor específico, no.

el **módulo de compresibilidad isotérmica** que da cuenta de la variación de volumen ante cambios de presión, donde el signo antepuesto es negativo porque aumento de presión produce siempre una disminución del volumen.

Aún cuando no se conozca la ecuación de estado de una sustancia o no pueda expresársela de forma analítica simple, las derivadas parciales anteriores podrían obtenerse a partir de valores tabulados para diversos materiales o bien de mediciones. Para conseguirlo nos basaremos en el método general que se presenta en la sección 7-3 del libro de Callen⁴, *A procedure for the reduction of derivates in single-component systems*; p. 186 de la segunda edición en inglés.

Volvamos ahora a la resolución del problema.

Resolución

(a) Debemos notar primero que, puesto que la transformación es cuasiestática, las variables termodinámicas están bien definidas punto a punto y el proceso puede considerarse reversible. Esto nos habilita a escribir el primer principio tanto de forma finita como diferencial.

En este caso la compresión es infinitesimal a temperatura constante, T , y la presión aumenta desde p hasta $p + dp$. El número de moles está definido. Si describimos a la entropía como una función de la temperatura, la presión y el número de moles (notar que no sería una ecuación fundamental pues las variables naturales de S son U , V y N), se tiene

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} \underbrace{dT}_{=0} + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,N} \underbrace{dN}_{=0} + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} dp = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} dp. \quad (5)$$

La derivada parcial que aparece en (5) no es una cantidad medible en el laboratorio pero podemos vincularla con alguna por medio de las relaciones de Maxwell. Podríamos apelar a lo calculado en el ejercicio anterior, pero hay una manera menos memorística de determinar la relación útil. En la derivada parcial aparecen las variables p , T y N ; ¿algún potencial termodinámico las tiene como variables naturales? Sí, la energía libre de Gibbs, $G(T, p, N)$. Al escribir su diferencial, obtenemos:

$$dG = d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp + \mu dN.$$

Como éste es un diferencial exacto pues G es una función de estado, las derivadas cruzadas deben ser iguales de a pares, es decir:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T}\right)_N = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p}\right)_N \iff -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \underbrace{=}_{(3)} V\alpha, \quad (6)$$

donde se ha identificado el coeficiente de dilatación térmica (3). Finalmente, para la compresión isotérmica infinitesimal:

$$\boxed{dS = -V\alpha dp}. \quad (7)$$

Por otro lado, para calcular la variación de energía interna nos conviene escribir la forma diferencial de

⁴H. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, segunda edición, Wiley, 1985

la primera ley en combinación con la segunda (recordar que la transformación es reversible):

$$dU = \delta Q + \underbrace{\delta W}_{\text{Trabajo externo}} = TdS - pdV. \quad (8)$$

La variación de entropía ya fue calculada; debemos ahora escribir el diferencial de volumen que aparece en (7) como función de los diferenciales de temperatura, presión y número de moles, para obtener:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - p \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,N} \underbrace{dT}_{=0} + \left(\frac{\partial V}{\partial N} \right)_{T,N} \underbrace{dN}_{=0} + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} dp \right] \\ dU &= TdS - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} dp \stackrel{(4)}{=} TdS + pV\kappa_T dp \end{aligned}$$

$$\boxed{dU = (pV\kappa_T - TV\alpha)dp} \quad (9)$$

(b) Nos piden la variación de temperatura y del potencial químico ante una compresión adiabática reversible que lleva al sistema desde una presión p hasta una presión $p + dp$. Puesto que el sistema se encuentra aislado adiabáticamente y la evolución es reversible, en cada punto se verifica que

$$\delta Q = TdS = 0 \Rightarrow dS = 0.$$

Sabemos que las variables naturales de la energía interna U son S , V y N . En esta representación tanto T , p , como μ también serían funciones de estas variables, pero podríamos invertir la expresión $p(S, V, N)$ para tener una función $V(S, p, N)$. De esta manera tanto T como μ se representan como funciones de S , p y N . Para la variación de temperatura ante esta transformación infinitesimal tenemos entonces:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_{p,N} \underbrace{dS}_{=0} + \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S,p} \underbrace{dN}_{=0} + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} dp = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} dp. \quad (10)$$

El ejercicio 6 muestra que para tres variables x , y , z relacionadas por la ecuación $z = z(x, y)$, se tiene:

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

Como la temperatura es $T = T(S, p, N = cte)$, podemos escribir entonces:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S,N} = \frac{- \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{p,N}} \stackrel{(2),(6)}{=} \frac{VT\alpha}{C_p}, \quad (11)$$

y por lo tanto

$$\boxed{dT = \frac{VT\alpha}{C_p} dp}. \quad (12)$$

La variación del potencial químico está dada por:

$$d\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial S}\right)_{p,N} \underbrace{dS}_{=0} + \left(\frac{\partial\mu}{\partial N}\right)_{S,p} \underbrace{dN}_{=0} + \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{S,N} dp = \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{S,N} dp. \quad (13)$$

Una manera directa de calcular esta derivada es partir de la relación de Gibbs-Duhem⁵ (entre diferenciales de las variables intensivas del sistema):

$$\begin{aligned} S dT - V dp + N d\mu &= 0 \Rightarrow d\mu = -\frac{S}{N} dT + \frac{V}{N} dp \Rightarrow \\ \left(\frac{\partial\mu}{\partial p}\right)_{S,N} &= -s \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N} + v, \end{aligned} \quad (14)$$

donde $s = S/V$ y $v = V/N$ son la entropía específica y el volumen específico, respectivamente. La derivada parcial en (14) ya la hemos calculado en (11), por lo que reemplazando hallamos que

$$\boxed{d\mu = \left[-s \frac{VT\alpha}{C_p} + v\right] dp}. \quad (15)$$

La variación del potencial químico se ha determinado en función de cantidades mensurables en el laboratorio a menos de una constante, la entropía molar.

(c) En una expansión libre, el sistema, inicialmente confinado, se expande de manera adiabática (sin intercambio de calor) contra una presión externa nula (en el exterior hay vacío). La transformación no puede ser cuasiestática; es brusca y por lo tanto irreversible, lo que significa que las variables de estado del sistema no están definidas entre el estado inicial, i , y el final, f .

¿Cuál es la variación de energía interna? A partir de la primera ley:

$$\Delta U = U_f - U_i = Q + W. \quad (16)$$

Ahora bien, $Q = 0$ porque el sistema se encuentra aislado adiabáticamente, y además $W = -\int_{V_i}^{V_f} \underbrace{p_{ext}}_{=0} dV = 0$ pues el sistema no realiza trabajo para expandirse en este caso. La energía interna se mantiene entonces constante durante el proceso:

$$U_f = U_i \equiv U. \quad (17)$$

Si expresamos la temperatura en función de la energía interna, el volumen y el número de moles, notando que tanto U como N no cambian, la variación de T durante la expansión es

$$\Delta T = T_f - T_i = T(U_f, V_f, N_f) - T(U_i, V_i, N_i) = T(U, V_f, N) - T(U, V_i, N) \quad (18)$$

El enunciado nos indica que la variación de volumen es muy pequeña. Esto implica que $\Delta V \approx dV$, y en (18):

$$\Delta T = \frac{\Delta T}{\Delta V} \Delta V \approx \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} dV = dT. \quad (19)$$

⁵Esta relación se obtiene diferenciando la de Euler $U = TS - pV + \mu N$ (V. ejercicio 5).

Esta derivada parcial puede calcularse observando que la temperatura es una función $T(U, V, N)$, por lo que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U,N} = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}} \stackrel{(1)}{=} -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}}{C_V} \quad (20)$$

Para calcular la derivada parcial $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}$ apelamos a la primera y a la segunda ley⁶, y expresamos U en términos de T y V (ignoremos N , que se mantiene constante en este inciso):

$$dU = TdS - pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} dV \quad (21)$$

Si T es constante, $dT = 0$, y de (21) resulta:

$$\begin{aligned} TdS - pdV &= \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} dV \Rightarrow \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - p. \end{aligned} \quad (22)$$

Pero $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}$ por la primera relación de Maxwell que queda como ejercicio (inmediato si se encuentra un potencial termodinámico que tiene como variables naturales a T , V y N). La última derivada parcial no está relacionada con (14) directamente porque ésta se calcula bajo la condición S constante. Si representamos la presión como función de T , V y N :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}}{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}} \stackrel{(3),(4)}{=} \frac{\alpha}{\kappa_T}, \quad (23)$$

y reemplazamos (22) y (23) en (20), obtenemos finalmente:

$$\boxed{\Delta T \approx \frac{p - \frac{\alpha}{\kappa_T} T}{C_V} dV = dT} \quad (24)$$

En este ejercicio expresamos algunas cantidades en función de otras mensurables. No dedujimos una ecuación de estado o alguna forma funcional para la energía interna. La termodinámica no nos permite deducirlas, sólo nos provee un marco para relacionar magnitudes macroscópicas. Para conseguirlo de manera teórica, el camino que seguiremos será el de la mecánica estadística, la cual nos permitirá hacer una conexión entre la microfísica y la macrofísica de diversos sistemas... pero para eso tendremos que esperar un poco.

⁶Estos son resultados generales.