

---

# **PROBLEMARIO DE TERMODINÁMICA CLÁSICA**

---

30 de mayo de 2019

Dr. José Adrián Martínez González  
Departamento de Física  
Universidad Autónoma de San Luis Potosí

# Índice general

<b>Prefacio</b>	<b>3</b>
<b>1. Ecuación de Estado</b>	<b>4</b>
1.1. Estado Termodinámico de un Sistema en Equilibrio . . . . .	5
1.2. Ecuación de Estado para un Fluido . . . . .	5
1.3. Ecuación de Estado para una Cuerda Elástica . . . . .	8
1.4. Ejercicios Propuestos . . . . .	10
<b>2. Primera Ley de la Termodinámica</b>	<b>12</b>
2.1. Trabajo y Calor en Termodinámica . . . . .	13
2.2. Aplicaciones de la Primera Ley . . . . .	18
2.3. Ciclos Termodinámicos . . . . .	21
2.4. Ejercicios Propuestos . . . . .	22
<b>3. Segunda Ley de la Termodinámica</b>	<b>24</b>
3.1. Enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck . . . . .	25
3.2. Ejercicios Propuestos . . . . .	30
<b>4. Potenciales Termodinámicos</b>	<b>32</b>
4.1. Representación de la Entropía ( $S(U, V, N)$ ) . . . . .	33
4.2. Representación de la Energía Interna ( $U(S, V, N)$ ) . . . . .	39
4.3. Representación de la Energía Libre de Helmholtz ( $F(T, V, N)$ ) . . . . .	43
4.4. Representación de la Entalpía ( $H(S, p, N)$ ) . . . . .	46
4.5. Ejercicios Propuestos . . . . .	50
<b>5. Cambios de Entropía</b>	<b>53</b>
5.1. Cambio de Entropía para $S(V, T)$ , $S(p, T)$ y $S(V, p)$ . . . . .	54
5.2. Ejercicios Propuestos . . . . .	59

Bibliografía . . . . . 61

## **Prefacio**

El presente trabajo constituye un documento de apoyo para los estudiantes del curso de Termodinámica impartido en la Licenciatura en Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

Este documento se encuentra dividido en cinco capítulos que abarcan temas que, debido a su abstracción, suelen ser considerados los mayor dificultad del curso. Para cada tema, se presenta un desarrollo teórico breve, seguido de una serie de problemas resueltos de manera detallada. El presente material fue escrito con el fin de ser auto-consistente; es decir, los problemas expuestos y propuestos, pueden resolverse con la teoría previamente presentada. Sin embargo, para que su lectura sea efectiva, se requiere tener conocimiento de cálculo multivariable y mecánica clásica. También es deseable que el lector se encuentre familiarizado con las definiciones de sistema termodinámico y sus alrededores, variables intensivas y extensivas, tipos de restricciones (paredes aislantes, diatérmicas, etc.), equilibrio termodinámico y que conozca el modelo del gas ideal. No debe olvidarse que este documento es un material auxiliar, que contiene algunos de los temas que se abarcan en el curso de Termodinámica, y para lograr una formación completa y satisfactoria, el alumno debe apoyarse en otros textos, así como en su profesor.

José A. Martínez G.

Octubre, 2018.

# Capítulo 1

## Ecuación de Estado

### Objetivos

1. Comprender el concepto de Ecuación de Estado.
2. Identificar las ecuaciones de estado como funciones cuyas formas diferenciales son exactas.
3. Para un sistema termodinámico dado, identificar la formas funcionales de las ecuaciones de estado y describir sus cambios infinitesimales en términos de parámetros que pueden obtenerse experimentalmente; tales como, el coeficiente de dilatación, la compresibilidad isotérmica, el módulo de Young, la susceptibilidad magnética, entre otros.
4. Obtener ecuaciones de estado de diferentes sistemas termodinámicos, a partir de los parámetros referidos en el punto anterior. En otras palabras, en este capítulo se estudian ejemplos que muestran cómo obtener ecuaciones de estado a partir de información dada por los experimentos.
5. Al final se espera que el estudiante pueda aplicar los conceptos y desarrollos estudiados, a otros sistemas termodinámicos.

## 1.1. Estado Termodinámico de un Sistema en Equilibrio

El estado termodinámico de un sistema en equilibrio puede representarse matemáticamente mediante una función  $f(T, X_1, X_2, \dots, X_n) = 0$  donde  $T$  es la temperatura y las  $X_i$ 's son las otras variables termodinámicas independientes, necesarias para describir el sistema. A  $f$  se le conoce como ecuación de estado, y con frecuencia es preferible escribir,  $X_k = X_k(T, X_1, X_2, \dots, X_{k-1}, X_{k+1}, \dots, X_n)$ . Dicho estado, depende de las condiciones termodinámicas y no de la trayectoria (o proceso) recorrida para llegar a él; por ejemplo, si un vaso de agua se encuentra en equilibrio termodinámico, para describir su estado necesitamos conocer, entre otras cosas, su temperatura de equilibrio, no se requiere saber cómo fue que el agua alcanzó esa temperatura. Lo anterior implica que las ecuaciones de estado producen formas diferenciales exactas, para las cuales, las derivadas cruzadas son iguales.

Algunos ejemplos de ecuaciones de estado son:

1.  $p(N, V, T) = \frac{Nk_B T}{V}$ . Gas ideal, donde  $p$  es la presión,  $V$  es el volumen y  $k_B$  la constante de Boltzmann.
2.  $\tau(T, L) = aT(L - L_0)$ . Banda elástica ideal, con  $\tau$  la tensión,  $L$  es la longitud,  $a$  una constante.
3.  $\mathcal{E}(T, \mathcal{P}) = \frac{\mathcal{P}T}{aT+b}$ . Sólido dieléctrico, donde  $\mathcal{E}$  es la intensidad del campo eléctrico aplicado,  $\mathcal{P}$  la polarización y,  $a$  y  $b$  son constantes.

Las ecuaciones anteriores corresponden, en cada caso, a sistemas bien específicos; así, la primera de ellas sólo es válida para un gas ideal. En general, es conveniente expresar las formas diferenciales de las ecuaciones de estado, en términos de parámetros que puedan medirse experimentalmente.

## 1.2. Ecuación de Estado para un Fluido

Considérese, por ejemplo, un fluido cuyo volumen,  $V$ , depende de la temperatura,  $T$ , y de la presión,  $p$ , es decir,  $V = V(T, p)$ . En este caso, podemos escribir,

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.1)$$

Analicemos cada parte de esta ecuación. En primer lugar, consideremos el término  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ , el cual, se refiere a la manera como cambia el volumen del fluido ante variaciones en la

temperatura cuando la presión se mantiene constante; en otras palabras, esta derivada es una medida de cómo se dilata el sistema ante incrementos de su temperatura. A partir de dicho término se define el *coeficiente de dilatación volumétrica*,  $\beta$ , como,

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.2)$$

El segundo término,  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ , se refiere a la manera como se contrae el fluido ante cambios en la presión, durante un proceso isotérmico. Dado que el volumen disminuye al aumentar la presión, se tiene que,  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \leq 0$ . Así, se define la *compresibilidad isotérmica*,  $\kappa_T$ , como

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.3)$$

Tanto  $\beta$  como  $\kappa_T$  pueden determinarse experimentalmente. Finalmente, podemos escribir,

$$dV = \beta V dT - \kappa_T V dp \quad (1.4)$$

#### PROBLEMA 1

Para un gas ideal,  $\beta = \frac{1}{T}$  y  $\kappa_T = \frac{1}{p}$ . Obtener la ecuación de estado  $p = p(V, T)$ .

**Solución.** De la ecuación 1.4 se tiene,

$$\begin{aligned} \frac{dV}{V} &= \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \Rightarrow \ln V = \ln \frac{T}{p} + c_1 \Rightarrow V = \frac{c_2 T}{p} \\ \therefore pV &= c_2 T \end{aligned}$$

Donde  $c_1$  y  $c_2$  son constantes. Es decir, en procesos donde el volumen de un gas ideal varía como función de  $T$  y  $p$ , se cumple que  $pV = c_2 T$ ; en particular, se sabe que  $c_2 = Nk_B$ , con  $N$  el número de partículas y  $k_B$  la constante de Boltzmann, o bien,  $c_2 = nR$ , con  $n$  el número de moles y  $R$  la constante de los gases ideales.

#### PROBLEMA 2

Para un fluido con  $\beta = cte$  en el intervalo  $[0, T]$ , analice la dependencia del volumen con la temperatura en procesos a presión constante. ¿Qué ocurre cuando  $\beta T < 1$ ?

**Solución.** En un proceso con  $dp = 0$ , de la Ec. 1.4 se obtiene que:

$$\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \beta \int_0^T dT \Rightarrow V = V_0 e^{\beta T}$$

Si  $0 < \beta T < 1$ , el resultado anterior puede aproximarse como:  $V \approx V_0(1 + \beta T + \dots)$ .

### PROBLEMA 3

Un gas ideal es una idealización de un gas real, en la que se asume, entre otras cosas, que consta de partículas puntuales *i.e.* sin volumen. Consideremos ahora, un gas de partículas esféricas duras; para este gas se tiene que,

$$\beta = \frac{V-b}{TV}, \quad \kappa_T = \frac{V-b}{pV}$$

Nótese que, a diferencia del gas ideal, el volumen del sistema está corregido por el término  $b$ , el cual, corresponde al volumen que ocupan las moléculas o partículas que lo conforman. Encuentre la ecuación de estado para este gas de esferas duras.

**Solución.** Una vez más usamos la Ec. 1.4, para obtener,

$$\frac{dV}{V-b} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p} \Rightarrow \ln(V-b) = \ln \frac{T}{p} + c_1 \Rightarrow V-b = \frac{c_2 T}{p}$$

donde la constante de integración puede obtenerse sabiendo que si  $b = 0$ , entonces obtenemos el gas ideal. Es decir,  $c_2 = nR$  o  $Nk_B$ . Finalmente,

$$p(V-b) = Nk_B T$$

### 1.3. Ecuación de Estado para una Cuerda Elástica

En los ejemplos anteriores, se empleó  $V = V(T, p)$ ; de igual manera, es posible escribir las formas diferenciales para  $T = T(p, V)$  y  $p = p(T, V)$ , en términos de los parámetros  $\beta$  y  $\kappa_T$ . Esta manera de obtener la ecuación de estado, también se aplica para otros sistemas. Consideremos ahora, un sistema termodinámico que consiste de una banda elástica sujeta a una tensión –cabe mencionar que el tratamiento que sigue también es válido para un alambre o una barra sólida. Es de esperarse que bandas elásticas hechas de materiales distintos, se comporten de manera diferente; es decir, algunas serán más fáciles de estirar, además se dilatarán de manera distinta ante un incremento de la temperatura. Para describir lo anterior, usamos una ecuación de estado. Primero identificamos las variables termodinámicas, en este caso, la temperatura,  $T$ , la longitud de la banda,  $L$ , y la tensión,  $\tau$ , a la que está sujeta. Podemos preguntarnos acerca de la dependencia de  $\tau$  con respecto a las variables  $T$  y  $L$ ; es decir,  $\tau = \tau(L, T)$ . Para  $\tau = \tau(L, T)$ , podemos escribir,

$$d\tau = \left(\frac{\partial\tau}{\partial L}\right)_T dL + \left(\frac{\partial\tau}{\partial T}\right)_L dT \quad (1.5)$$

Experimentalmente, las bandas elásticas se caracterizan por su módulo de Young,  $Y$ , y por su coeficiente de expansión térmica,  $\alpha$ . El primero está dado por:

$$Y = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial\tau}{\partial L}\right)_T, \quad (1.6)$$

donde  $A$  es la sección transversal de la banda elástica. Como puede apreciarse, el módulo de Young es una medida de la factibilidad para que el material se estire/comprima ante cambios en la tensión durante un proceso isotérmico. En otras palabras, un módulo de Young alto corresponde a materiales difíciles de estirar o comprimir.

Por otro lado, el coeficiente de expansión térmica está dado por:

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau, \quad (1.7)$$

el cual es una medida de la manera cómo el material se dilata ante cambios en la temperatura durante un proceso a tensión constante. Podemos asociar el primer término de la Ec. 1.5 con el módulo de Young, para el segundo término usamos la relación cíclica<sup>1</sup>, tenemos,

$$\left(\frac{\partial\tau}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_\tau \left(\frac{\partial L}{\partial\tau}\right)_T = -1 \quad (1.8)$$

<sup>1</sup>Recuerde que si  $x = x(y, z)$ ,  $y = y(x, z)$  y  $z = z(x, y)$ , entonces se cumple que  $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$ .

de donde,

$$\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L = -\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_\tau \left(\frac{\partial \tau}{\partial L}\right)_T = -L\alpha \left(\frac{YA}{L}\right) = -YA\alpha \quad (1.9)$$

Por lo tanto, la Ec. 1.5 puede reescribirse como,

$$d\tau = \frac{YA}{L}dL - YA\alpha dT \quad (1.10)$$

#### PROBLEMA 4

Experimentalmente se encuentra que para un alambre de sección transversal  $A$ , sujeto a una tensión  $\tau$ , el módulo de Young y el coeficiente de dilatación están dados por <sup>2</sup>:

$$Y = \frac{cLT^2}{A}, \quad \alpha = -\frac{2(L-L_0)}{LT},$$

donde  $c$  es una constante y  $L_0$  es la longitud del alambre a  $\tau = 0$ . Obtener la ecuación de estado.

**Solución.** Sustituyendo los parámetros dados en la Ec. 1.10, se tiene,

$$\begin{aligned} d\tau &= \frac{cLT^2}{A} \frac{A}{L} dL - \frac{cLT^2}{A} A \left(-\frac{2(L-L_0)}{LT}\right) dT \\ &= cT^2 dL + 2cT(L-L_0) dT \\ &= c d(T^2(L-L_0)) \\ \therefore \tau(L, T) &= cT^2(L-L_0) \end{aligned}$$

#### PROBLEMA 5

Para un sólido dieléctrico la ecuación de estado puede adquirir la forma,  $\mathcal{P} = \mathcal{P}(\mathcal{E}, T)$ . Encuentre la forma diferencial  $d\mathcal{P}(\mathcal{E}, T)$ , y muestre que es exacta en un sistema para el cual<sup>3</sup>,

$$\mathcal{P}(\mathcal{E}, T) = \left(a + \frac{b}{T}\right)\mathcal{E}$$

**Solución.** Dado que  $\mathcal{P} = \mathcal{P}(\mathcal{E}, T)$ , se tiene,

<sup>2</sup>García Colín, 2008.

<sup>3</sup>*idem*.

$$d\mathcal{P}(\mathcal{E}, T) = \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}} dT + \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathcal{E}} \right)_T d\mathcal{E}$$

Para que  $d\mathcal{P}$  sea exacta, debe cumplirse que  $\frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial T \partial \mathcal{E}} = \frac{\partial^2 \mathcal{P}}{\partial \mathcal{E} \partial T}$ . De la ecuación de estado se sigue que,

$$\left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial \mathcal{E}} \right)_T \right)_{\mathcal{E}} = \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( a + \frac{b}{T} \right) \right)_{\mathcal{E}} = -\frac{b}{T^2},$$

por otro lado,

$$\left( \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \left( \frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{\mathcal{E}} \right)_T = \left( \frac{\partial}{\partial \mathcal{E}} \left( -\frac{b\mathcal{E}}{T^2} \right) \right)_T = -\frac{b}{T^2}.$$

Las parciales cruzadas son iguales, por lo tanto, la diferencial  $d\mathcal{P}$  es exacta.

---

## 1.4. Ejercicios Propuestos

1. Obtenga los coeficiente de dilatación térmica isobárica,  $\beta$ , y de compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , para un gas de Van der Waals, el cual obedece la siguiente ecuación,

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2},$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes.

2. Obtenga la ecuación de estado de un gas de  $n$  moles, para el cual,

$$\beta = \frac{nR}{p} f(V), \quad \kappa_T = \frac{V + pa}{pV}$$

Donde  $f(V)$  es una función que depende únicamente del volumen,  $R$  y  $a$  son constantes, la primera corresponde a la constante de los gases ideales. Use el hecho de que las formas diferenciales de las ecuaciones de estado son exactas, para obtener explícitamente  $f(V)$ .

3. Para un sistema magnético se definen los siguientes coeficientes:

$$\chi_T = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T, \quad \alpha_{\mathcal{H}} = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}},$$

Un experimental obtiene que  $\chi_T = \frac{c}{T}$  y  $\alpha_{\mathcal{H}} = -\frac{c\mathcal{H}}{T^2}$ , donde  $c$  es una constante. Obtenga la ecuación de estado para este sistema.

4. Consideremos un recipiente vacío de materia, cuyas paredes se encuentran en equilibrio a una temperatura  $T$ . En este caso, esta cavidad alberga ondas electromagnéticas; en otras palabras, decimos que el sistema contiene radiación electromagnética en equilibrio a una temperatura  $T$ . Las ecuaciones de estado están dadas por,

$$U = bVT^4 \quad \text{y} \quad p = \frac{U}{3V}.$$

La primera de estas ecuaciones se conoce como la Ley de Stefan-Boltzmann, donde  $b = 7.56 \times 10^{-16} \text{ J/m}^3 \text{ K}^4$ . La segunda ecuación proporciona la presión de la radiación electromagnética.

Encuentre la presión de radiación presente en el universo, suponga que ésta se encuentra en equilibrio a  $T = 2.7 \text{ K}$ .

# Capítulo 2

## Primera Ley de la Termodinámica

### Objetivos

1. Comprender los conceptos de Calor, Trabajo y Energía Interna y cómo se relacionan por medio de la Primera Ley de la Termodinámica.
2. Poder expresar la energía interna en su forma diferencial, para diferentes sistemas termodinámicos.
3. Obtener el trabajo, calor y cambios de energía interna para diversos procesos quasistáticos reversibles.
4. Identificar los procesos involucrados en el ciclo de Carnot y obtener la eficiencia del mismo.
5. Obtener la eficiencia para diferentes ciclos termodinámicos.

## 2.1. Trabajo y Calor en Termodinámica

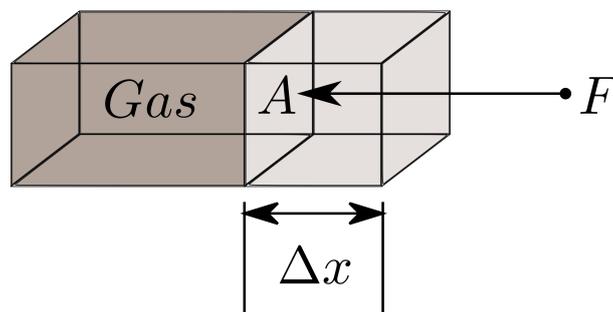
De los cursos de Mecánica Clásica, aprendimos que si  $\mathbf{F}$  es el vector fuerza y  $\mathbf{r}$  es el vector posición, el trabajo,  $W$ , está dado por,

$$W = \int \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r}. \quad (2.1)$$

Consideremos el caso en que una fuerza de magnitud  $F$  se aplica sobre un pistón de área  $A$ , con el propósito de comprimir el gas contenido en un recipiente, tal y como se ilustra en la figura 2.1. En este caso, el **trabajo** está dado por,

$$W = \int F dx = \int \frac{F}{A} A dx = - \int p dV. \quad (2.2)$$

Dado que para una compresión  $dV < 0$ , se coloca el signo menos para que el trabajo dado por la ecuación anterior sea positivo; de esta manera, se toma en cuenta que el gas aumenta su energía cuando una fuerza externa lo comprime. En contraste, el gas realiza trabajo y pierde energía, al expandirse y mover el pistón.



**Figura 2.1:** Esquema de una fuerza actuando sobre un área para comprimir un gas.

Otra manera de incrementar (disminuir) la energía de un sistema consiste en ponerlo en presencia de un sistema con mayor (menor) temperatura. Si las paredes que dividen a ambos sistemas son diatérmicas, entonces, existirá una transferencia de energía del sistema de mayor temperatura hacia el de menor temperatura, hasta que las temperaturas de ambos sistemas se igualen *i.e.*, se alcance el equilibrio térmico. Se llama **calor**,  $Q$ , a la transferencia de energía que existe entre sistemas con diferente temperatura; el calor, es la energía que se transmite por medios no mecánicos.

A nivel microscópico, la **energía interna**,  $U$ , se refiere a la suma de todas las energías de cada una de las partículas que forman al sistema. La energía interna de un sistema en equilibrio, puede cambiarse mediante diversos procesos termodinámicos. Supongamos que

un gas aislado se comprime cuasiestáticamente<sup>1</sup> hasta que su volumen se reduce a la mitad; al final del proceso, el gas habrá incrementado su energía interna debida al trabajo que se realizó sobre él. Supongamos, ahora, que ponemos el gas en contacto con un sistema de mayor temperatura, para ello sustituimos las paredes aislantes por unas diatérmicas; entonces, debido a la diferencia de temperatura existirá una transferencia de calor,  $Q$ , hacia el gas, lo cual incrementará su energía interna en  $Q$ . En el estado final de equilibrio del gas, ya no existe más flujo de calor, ya no hay más trabajo realizándose sobre él, y podemos afirmar que el cambio de energía interna, respecto de la condición inicial, está dado por  $\Delta U = Q + W$ .

Existen otras maneras de provocar cambios en la energía interna de un sistema; en el caso del gas, por ejemplo, es posible incrementarla (disminuirla) al añadir (extraer) moléculas al sistema. Si suponemos que el gas está compuesto por  $r$  componentes químicos, el hecho de añadir o remover partículas o moléculas, tiene un costo energético que depende del potencial químico,  $\mu_i$ , y del número,  $N_i$ , del componente  $i$ , con  $1 \leq i \leq r$ . Lo anterior se conoce como trabajo químico,  $W_q$ , y sus cambios están dados por  $\mu_i dN_i$ .

Si consideramos que los cambios de energía interna de un sistema dado, dependen del calor, el trabajo mecánico y del trabajo químico, entonces,

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W + \delta W_q \\ &= \delta Q - pdV + \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Para un sistema de un solo componente,

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q + \delta W + \delta W_q \\ &= \delta Q - pdV + \mu dN. \end{aligned} \quad (2.4)$$

Las ecuaciones anteriores representan la Primera Ley de la Termodinámica, la cual refleja el principio de conservación de la energía. Existen muchos tipos de sistemas termodinámicos, entre los cuales encontramos a la materia en sus distintos estados de agregación, cuyas propiedades dependen del material en cuestión y del tipo de restricciones impuestas al sistema (confinamiento, paredes diatérmicas, porosas, aislantes, etcétera). En cada caso,  $dU$  debe contener cada una de las contribuciones energéticas infinitesimales que influyen sobre el sistema.

<sup>1</sup>En termodinámica clásica se trabaja con sistemas en equilibrio. Un proceso cuasiestático hace referencia a los casos puramente hipotéticos, en el que dicho proceso se realiza de manera infinitesimal, lo que permite pensarlos como una sucesión de estados de equilibrio.

A continuación se presentan algunos ejemplos de la forma que adopta la primera ley, según el sistema que se trate.

1. Para un cable de longitud  $L$  y sección transversal  $A$ , sujeto a una tensión  $\tau$ .

$$dU = \delta Q + \tau dL. \quad (2.5)$$

2. Sólido paramagnético cuya magnetización es  $\mathcal{M}$ , y se encuentra en presencia de un campo magnético externo,  $\mathcal{H}$ .

$$dU = \delta Q + \mathcal{H}dM. \quad (2.6)$$

3. Sólido dieléctrico cuya polarización es  $\mathcal{P}$ , y se encuentra en presencia de un campo eléctrico externo,  $\mathcal{E}$ .

$$dU = \delta Q + \mathcal{E}d\mathcal{P}. \quad (2.7)$$

En este caso  $U = U(S, \mathcal{P})$ .

4. Fluido ferroeléctrico en presencia de un campo eléctrico externo,  $\mathcal{E}$ , y de un campo magnético externo,  $\mathcal{H}$ .

$$dU = \delta Q - pdV + \mu dN + \mathcal{P}d\mathcal{E} + \mathcal{H}dM. \quad (2.8)$$

### PROBLEMA 1

Para  $n$  moles de gas ideal,  $p = nRT/V$  y  $U = 3/2 nRT$ , donde  $R = 8.314472 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$  es la constante universal de los gases ideales. Encuentre,

1. El cambio de energía interna durante un proceso isotérmico. ¿Cuál es la relación entre calor y trabajo en este tipo de procesos?
2. El trabajo necesario para comprimir el gas en un 10% durante un proceso isotérmico a  $T = 30^\circ\text{C}$ . ¿Se absorbió o se emitió calor durante este proceso?

**Solución.** Dado que  $U = 3/2nRT$ , entonces  $dU = 3/2nRdT$ , de donde se sigue que para cualquier proceso isotérmico, el cambio en la energía interna del gas ideal es cero.

El trabajo durante un proceso isotérmico para el cual  $V_0 \rightarrow 0.9V_0$ , está dado por,

$$W = - \int_{V_0}^{0.9V_0} p dV = -nRT \int_{V_0}^{0.9V_0} \frac{dV}{V} = -nRT \ln \frac{0.9V_0}{V_0} = nRT \ln \frac{1}{0.9} > 0.$$

Como  $W > 0$ , entonces se realizó trabajo sobre el sistema. Dado que,  $\Delta U = 0 = W + Q \Rightarrow W = -Q$ , entonces  $Q < 0$ . De manera que el sistema emitió calor hacia sus alrededores.

## PROBLEMA 2

Para un gas ideal monoatómico, se tiene que para un proceso adiabático el producto  $pV^{5/3} = c$ , donde  $c$  es una constante.

1. Suponga que 5 moles de gas ideal a una temperatura  $T = 320\text{K}$ , se comprimen cuasiestáticamente y adiabáticamente hasta que la temperatura se incrementa en 1 grado. Encontrar el trabajo realizado durante la compresión.
2. Encuentre el trabajo necesario para que un mol de gas ideal se expanda cuasiestáticamente y adiabáticamente hasta duplicar su volumen. ¿En cuanto cambia su temperatura?

**Solución.** Durante un proceso adiabático  $Q = 0$ , de manera que,  $\Delta U = W$ . Para un gas ideal,  $\Delta U = 3/2nR\Delta T$ , y como  $\Delta T = 1\text{K}$ , entonces el trabajo realizado durante la compresión es,  $W = (3/2nR)(1\text{K})$ .

Para la segunda parte del ejercicio, se tiene que durante una expansión adiabática en la que se duplica el volumen inicial,  $V_0$ . En este caso, el trabajo está dado por,

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_0}^{2V_0} p dV = - \int_{V_0}^{2V_0} \frac{c}{V^{5/3}} dV = -c \left[ \frac{V^{1-5/3}}{1-5/3} \right]_{V_0}^{2V_0} = \frac{3c}{2} \left[ \frac{1}{V^{2/3}} \right]_{V_0}^{2V_0} = \frac{3c}{2} \left( \frac{1}{(2V_0)^{2/3}} - \frac{1}{V_0^{2/3}} \right) \\ &= \frac{3c}{2V_0^{2/3}} \left( \frac{1}{2^{2/3}} - 1 \right) < 0. \end{aligned}$$

La constante  $c$  puede conocerse a partir de la condición inicial *i.e.*  $c = p_0 V_0^{5/3}$ . Y dado que,  $\Delta U = 3/2 nR\Delta T = W$ , entonces,

$$\Delta T = \frac{p_0}{nR} \left( \frac{1}{2^{2/3}} - 1 \right) = T_0 \left( \frac{1}{2^{2/3}} - 1 \right),$$

donde se usó que  $p_0 = nRT_0$ .

### PROBLEMA 3

Encuentre el trabajo necesario para estirar en un 10% una banda elástica de longitud  $L_0$ , suponga que la temperatura se mantiene constante a  $T = T_0$ . Considere que la ecuación de estado está dada por,

$$\tau = cT^2(L - L_0),$$

donde  $\tau$  es la tensión,  $c$  una constante y  $L$  es la longitud de la banda<sup>2</sup>.

**Solución.** En este caso, el trabajo está dado por,

$$W = \int_{L_0}^{1,1L_0} \tau dL = cT_0^2 \int_{L_0}^{1,1L_0} (L - L_0) dL = \frac{cT_0^2}{2} [(L - L_0)^2]_{L_0}^{1,1L_0} = 5 \times 10^{-3} cT_0^2 L_0^2.$$

### PROBLEMA 4

Para un medio magnético,

$$\mathcal{M}(\mathcal{H}, T) = c \frac{\mathcal{H}}{T}$$

Encontrar el trabajo de magnetización efectuado por el campo, para incrementar la magnetización del material de  $\mathcal{M}_0$  a  $2\mathcal{M}_0$  durante un proceso en el cual  $T = aT_0/\sqrt{\mathcal{M}}$ , donde  $a$  es una constante positiva.

**Solución.** El trabajo hecho por el campo magnético está dado por:

<sup>2</sup>Note que a diferencia de la ecuación de estado para la banda elástica ideal, en este caso la dependencia en  $T$  es cuadrática.

$$\begin{aligned}
 W &= \int_{\mathcal{M}_0}^{2\mathcal{M}_0} \mathcal{H} \, d\mathcal{M} = \frac{1}{c} \int_{\mathcal{M}_0}^{2\mathcal{M}_0} \mathcal{M} T \, d\mathcal{M} = \frac{aT_0}{c} \int_{\mathcal{M}_0}^{2\mathcal{M}_0} \mathcal{M}^{3/2} \, d\mathcal{M} \\
 &= \frac{2aT_0}{5c} \mathcal{M}_0^{5/2} (2^{5/2} - 1).
 \end{aligned}$$

## 2.2. Aplicaciones de la Primera Ley

La primera ley de la termodinámica nos dice,

$$dU = \delta Q + \sum_{i=1}^n \delta W_i, \quad (2.9)$$

donde  $W_i$  representa cada uno de los trabajos posibles (mecánico, químico, eléctrico, etc.). Consideremos un sistema para el cual solo un tipo de trabajo contribuye en la energía interna (*i.e.* un sistema simple donde  $n = 1$  en la ecuación anterior); por ejemplo,  $\delta W = -pdV$ . Entonces, al derivar respecto a  $T$  manteniendo la variable  $x$  constante, tenemos,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_x - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_x, \quad (2.10)$$

$x$  puede ser cualquier variable de estado, en este caso  $V$  o  $p$ . La capacidad calorífica a  $x$  constante, se define por,

$$C_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_x, \quad (2.11)$$

y se refiere a la razón de cambio entre la cantidad de calor transferido y el cambio en la temperatura del sistema, durante un proceso a  $x$  constante. De las ecuaciones 2.10 y 2.11, tenemos que para un proceso isocórico ( $V = cte$ ),

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V, \quad (2.12)$$

donde puede observarse que  $C_V = C_V(V, T)$ . Para un proceso isobárico ( $p = cte$ ),

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (2.13)$$

y dado que  $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ , entonces,

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + pV\beta, \quad (2.14)$$

donde  $C_p = C_p(p, T)$ . Puede observarse, de igual manera, que en la Ec. 4.22 aparece  $U = U(V, T)$ , mientras que en la Ec. 4.23 tenemos  $U = U(p, T)$ . Lo anterior es de gran utilidad para obtener relaciones entre diferentes parámetros que pueden medirse experimentalmente.

### PROBLEMA 5

Demuestre que para un sistema que experimenta un proceso infinitesimal donde  $T \rightarrow T + dT$  y  $p \rightarrow p + dp$ , el calor transferido/absorbido por el sistema está dado por:

$$\delta Q = C_p dT - \frac{\kappa_T}{\beta} (C_p - C_V) dp,$$

donde  $\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  y  $\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ , son los coeficientes de expansión térmica-isobárica y la compresibilidad isotérmica, respectivamente.

**Solución.** De la primera ley tenemos que,

$$\delta Q = dU + p dV$$

Tomando en cuenta que la forma diferencial de  $Q$  a la que queremos llegar, tiene como variables independientes  $T$  y  $p$ , conviene considerar las ecuaciones de estado,  $U = U(T, p)$  y  $V = V(T, p)$ . De aquí se sigue,

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp; \quad dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp.$$

Sustituyendo estas expresiones en la ecuación para  $\delta Q$ , tenemos,

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp + p \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \right] \\ &= \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp. \end{aligned}$$

Si derivamos esta ecuación respecto a  $T$  en un proceso isobárico, se obtiene,

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_p = C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

sustituyendo este resultado en la ecuación para  $\delta Q$  tenemos,

$$\delta Q = C_p dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] dp,$$

que al derivar respecto a  $T$  a  $V$  constante, resulta en,

$$\left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_V = C_p + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right] \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

al usar la relación cíclica:  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$ , obtenemos que,  $\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\beta}{\kappa_T}$ . De manera que, de la ecuación anterior, obtenemos,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + p \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = (C_V - C_p) \frac{\kappa_T}{\beta},$$

por lo tanto, los cambios infinitesimales de  $Q$ , están dados por:

$$\delta Q = C_p dT + (C_V - C_p) \frac{\kappa_T}{\beta} dp.$$

### PROBLEMA 6

Demuestre que para un proceso adiabático en un gas ideal, se cumple que  $pV^\gamma = \text{cte}$ , donde  $\gamma = C_p/C_V$ .

**Solución.** Se usa la ecuación de estado del gas ideal para encontrar que  $\beta = \frac{1}{T}$  y  $\kappa_T = \frac{1}{p}$ . Por otro lado, en un proceso adiabático  $\delta Q = 0$ , usando el resultado del PROBLEMA 5, tenemos,

$$\begin{aligned} 0 &= C_p dT + (C_V - C_p) \frac{\kappa_T}{\beta} dp \\ &= C_p dT + (C_V - C_p) \frac{T}{p} dp. \end{aligned}$$

Al separar variables e integrar, se obtiene<sup>3</sup>,

$$\int \frac{dT}{T} = \frac{C_p - C_V}{C_p} \int \frac{dp}{p}$$

<sup>3</sup>Como se demostrará más adelante, para un gas ideal  $C_p$  y  $C_V$  son constantes.

$$\Rightarrow \ln T = \ln p^{(1-\gamma^{-1})} + c \quad \therefore T p^{(\gamma^{-1}-1)} = \frac{pV}{Nk_B} p^{(\gamma^{-1}-1)} = \frac{V p^{1/\gamma}}{Nk_B} = \text{cte.}$$

Por lo tanto,  $pV^\gamma = \text{cte.}$

## 2.3. Ciclos Termodinámicos

Un ciclo termodinámico es un proceso en el cual los estados de equilibrio final e inicial son los mismos; por lo tanto,  $\Delta U = 0$ , o bien,  $W + Q = 0$ . Este tipo de procesos son de utilidad para diseñar y modelar el comportamiento de máquinas térmicas.

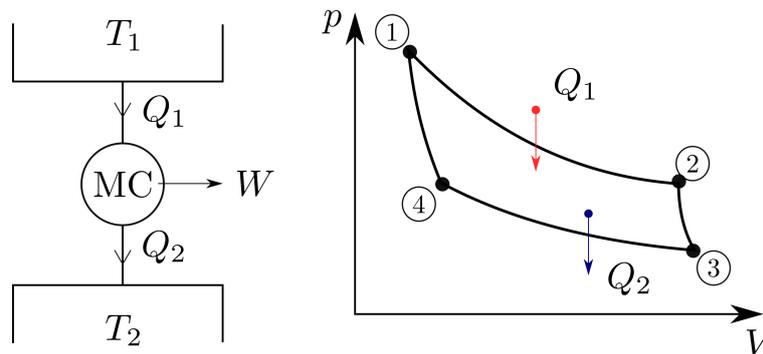
El ciclo de Carnot, es de particular interés, debido a que es el de mayor eficiencia y a que da lugar a la formulación de la Segunda Ley de la Termodinámica. Este ciclo consiste en efectuar, sobre un sistema dado –que puede tratarse de un fluido, una banda elástica, un sistema magnético, en fin, cualquier sistema termodinámico– los siguientes procesos cuasiestáticos reversibles, que para el caso de un fluido son:

1. Expansión isotérmica a una temperatura  $T_1$ . El estado del sistema pasa de  $(p_1, V_1, T_1)$  a  $(p_2, V_2, T_1)$ , con  $V_2 > V_1$  y  $p_1 > p_2$ .
2. Expansión adiabática. El estado del sistema pasa de  $(p_2, V_2, T_1)$  a  $(p_3, V_3, T_2)$ , con  $V_3 > V_2$ ,  $p_2 > p_3$  y  $T_1 > T_2$ .
3. Compresión isotérmica a  $T_2$ . El estado del sistema pasa de  $(p_3, V_3, T_2)$  a  $(p_4, V_4, T_2)$ , con  $V_3 > V_4$  y  $p_4 > p_3$ .
4. Compresión adiabática. El estado del sistema pasa de  $(p_4, V_4, T_2)$  a  $(p_1, V_1, T_1)$ , con  $V_4 > V_1$  y  $p_1 > p_4$ .

El ciclo de Carnot puede representarse en un diagrama  $p$  vs  $V$  como se muestra en la figura 2.2. Este ciclo, modela el caso de una máquina que opera gracias a la presencia de dos reservas de energía, una a temperatura  $T_1$  y la otra a  $T_2$ , con  $T_1 > T_2$ . Para que ocurra el primer proceso, el sistema absorbe calor,  $Q_1$ , de la fuente de alta temperatura, mientras que durante la compresión isotérmica el sistema libera calor,  $Q_2$ , hacia la reserva de baja temperatura. Dichas reservas son consideradas suficientemente grandes, de manera que su temperatura no se ve afectada por el funcionamiento de la máquina térmica. La eficiencia se define como la razón entre el trabajo realizado durante el ciclo, entre el calor absorbido por el sistema; es decir,

$$\eta = \frac{|W|}{Q_1} \quad (2.15)$$

Cuando el ciclo de Carnot opera sobre un sistema magnético, intercambiamos  $p$  por  $\mathcal{H}$  y  $V$  por  $\mathcal{M}$  en los procesos descritos; en este caso, el ciclo puede representarse en un diagrama  $\mathcal{H}$  vs  $\mathcal{M}$  donde, en vez de expansiones, tenemos magnetizaciones. ¿Cómo esperarías que se comporten las curvas adiabáticas e isotérmicas en este caso? Si el sistema incrementa su magnetización durante un proceso isotérmico, ¿el campo aumenta o disminuye?



**Figura 2.2:** A la izquierda, una representación esquemática de una máquina de Carnot (MC), la cual extrae  $Q_1$  de la fuente de alta temperatura  $T_1$ , realiza un trabajo  $W$ , y finalmente libera energía  $Q_2$  a la reserva de baja temperatura  $T_2$ . A la derecha, se muestra el diagrama  $p$  vs.  $V$  del ciclo de Carnot, indicando los pasos descritos.

## 2.4. Ejercicios Propuestos

1. Use el resultado del PROBLEMA 5 para demostrar que para un gas ideal  $C_p - C_v = pV\beta$ . Recuerde que en un gas ideal,  $U$  es solo función de  $T$ .
2. Para una banda elástica encuentre el resultado análogo a  $\delta Q$  del PROBLEMA 5. Escriba el resultado en términos del módulo de Young,  $Y = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T$ , y el coeficiente de dilatación  $\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau$ .
3.  $pV^\gamma = \text{cte}$ , defina las ecuaciones de las adiabáticas para un gas ideal. Encuentre las ecuaciones de las adiabáticas para una banda elástica para la cual  $\tau = cT^2(L - L_0)$ , donde  $c$  es una constante.
4. Describa y dibuje en un diagrama  $\tau$  vs.  $L$ , un ciclo de Carnot operando sobre la banda elástica del ejercicio anterior.

5. Demuestre que la eficiencia de un ciclo de Carnot que opera sobre un gas ideal, sobre una banda elástica, sobre radiación electromagnética o sobre un sólido paramagnético, está dada por:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

6. Demuestre que para un ciclo de Carnot que opera sobre un gas ideal, sobre una banda elástica, sobre radiación electromagnética o sobre un sólido paramagnético, se cumple que:

$$\sum_{i=1}^2 \frac{Q_i}{T_i} = 0.$$

7. Encuentre el trabajo realizado y la eficiencia de una máquina hipotética que opera sobre un gas de esferas duras a través del ciclo mostrado en la figura. Considere que para este gas  $C_v = 3/2Nk_B$ .

# Capítulo 3

## Segunda Ley de la Termodinámica

### Objetivos

1. Estudiar la diferencia entre procesos reversibles e irreversibles.
2. Estudiar el concepto de entropía y algunas de sus propiedades.
3. Identificar a la entropía como una variable de estado.
4. Abordar la Segunda Ley de la Termodinámica y estudiar algunas de sus implicaciones.
5. Ser capaz de obtener los cambios de entropía en algunos procesos reversibles e irreversibles.

### 3.1. Enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck

La Primera Ley de la Termodinámica establece el principio de conservación de la energía,  $\Delta U = Q + W$ , nos indica que no pueden existir procesos o máquinas cuyo único fin sea el de crear o destruir energía. Sin embargo, la Primera Ley no da información acerca de la dirección en que ocurrirá un proceso.

A lo largo del texto se ha hecho énfasis en que los procesos considerados son cuasiestáticos y reversibles. Supongamos que el sistema,  $S$ , y sus alrededores,  $A$ , pasan de un estado  $(S_1, A_1)$ , a otro dado por  $(S_2, A_2)$ , mediante un proceso arbitrario; si el proceso es reversible, entonces es posible restaurar tanto al sistema como a sus alrededores a su condición inicial, es decir, existe al menos un proceso que vaya de  $(S_2, A_2)$  a  $(S_1, A_1)$ . Un proceso irreversible es aquel que no es reversible. En la naturaleza, los procesos son irreversibles, pues ocurren de manera espontánea o escalas de tiempo tales que estos no pueden considerarse *infinitesimales*; además, existen pérdidas de energía durante estos procesos debido al contacto entre superficies, a que los fluidos son viscosos, etcétera, lo que provoca disipación adicional de energía en forma de calor. Y aunque, en algunos casos, es posible restaurar el sistema a su condición inicial, esto implica actuar sobre el sistema y modificar sus alrededores.

Aunado al hecho de que en la naturaleza los procesos ocurren de manera irreversible, estos también ocurren en una dirección específica. Por ejemplo, siempre se observa que el calor fluye del cuerpo de mayor temperatura al de menor temperatura ¡nunca vemos que en nuestra bebida el hielo se enfríe más para que el líquido se caliente!; en una cavidad el gas se expande hasta ocupar el volumen del contenedor, nunca se observa que espontáneamente el gas se contriga hasta ocupar un pequeño espacio. Los enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck sirvieron para entender por qué en la naturaleza los procesos ocurren en un dirección específica y no en otro.

**Enunciado de Clausius.** *Es imposible realizar un proceso, o construir un máquina, cuyo único resultado sea la transferencia de calor de un cuerpo de menor temperatura a otro de mayor temperatura.*

**Enunciado de Kelvin-Planck.** *Es imposible construir una máquina que, operando en ciclos, tenga como único fin transformar íntegramente en trabajo el calor extraído de una fuente.*

Los enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck son equivalentes, y a partir de ellos es posible demostrar los siguientes teoremas <sup>1</sup>.

<sup>1</sup>La demostración de estos teoremas puede encontrarse en (García-Colín, 1990), (Carmona, 2007).

**Teorema de Carnot** *Ninguna máquina térmica que funcione operando entre dos fuentes con temperaturas fijas (baños o reservas), tiene una eficiencia mayor a la de una máquina de Carnot operando entre las mismas fuentes.*

**Teorema de Clausius** *Considere un sistema que opera en ciclos intercambiando calor entre  $n$  fuentes de temperaturas  $T_1, T_2, \dots, T_n$ . Sea  $Q_i$  el calor intercambiado entre el sistema y la fuente a temperatura  $T_i$  en un ciclo, entonces,*

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

*Si la distribución de fuentes es continua, entonces,  $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ ; cuando los ciclos son reversibles se cumple la igualdad.*

Del teorema de Carnot se desprende el siguiente resultado: todas las máquinas reversibles que operan entre dos fuentes de temperatura dadas tienen la misma eficiencia. En otras palabras, todas las máquinas de Carnot que operan entre dos fuentes a temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , con  $T_2 > T_1$ , tienen la misma eficiencia sin importar el tipo de sustancia (gas ideal, radiación electromagnética, fluido de Van der Waals, etc.) con la cual opera la máquina. Dado que la eficiencia se puede escribir como  $\eta = 1 - \frac{|Q_1|}{|Q_2|}$ , el hecho de que las eficiencias de estas máquinas sean iguales, independientemente de la sustancia con la que operan, implica que  $\frac{|Q_1|}{|Q_2|}$  es únicamente función de  $\frac{T_1}{T_2}$ ; este hecho permite establecer una escala universal de la temperatura.

### PROBLEMA 1

Use el teorema de Clausius para demostrar que si A y B son dos estados de equilibrio de un sistema termodinámico arbitrario; entonces, para cualquier proceso reversible que conecte los estados A y B, se tiene que el valor de la integral

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$$

es el mismo, es decir, esta integral no depende de la trayectoria. Nótese que se ha puesto  $\delta Q_{rev}$  para enfatizar que este resultado es válido sólo en procesos reversibles.

**Solución.** Del teorema de Clausius se tiene que para un proceso reversible,

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0.$$

Consideremos un ciclo A-B-A compuesto por dos trayectorias distintas. Es decir, mediante el proceso reversible (I) se lleva al sistema del estado A al estado B, y mediante otro proceso reversible (II), se lleva al sistema del estado B al estado A. De manera que:

$$\begin{aligned}\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} &= {}^{(I)} \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} + {}^{(II)} \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} \\ &= {}^{(I)} \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} - {}^{(II)} \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} \\ &= 0.\end{aligned}$$

Por lo tanto,  ${}^{(I)} \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} = {}^{(II)} \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ .

El integrando del Problema I es una función que no depende de la trayectoria, en otras palabras, es una diferencial exacta. Veamos un ejemplo, de la primera ley es claro que,

$$\frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{\delta W}{T},$$

consideremos un gas ideal monoatómico, entonces,

$$\begin{aligned}\frac{\delta Q_{rev}}{T} &= \frac{C_v dT}{T} - \frac{pdV}{T} \\ &= \frac{3nRdT}{2T} - \frac{nRdV}{V} \\ &= d\left(\frac{3nR}{2} \ln(TV^{2/3})\right).\end{aligned}$$

Por lo tanto,  $1/T$  es un factor tal que al multiplicarlo por  $\delta Q_{rev}$  nos da una diferencial exacta; es decir,  $1/T$  es un factor integrante de exactitud.

**Definición de Entropía.** *La entropía, S, es una variable de estado cuya diferencial exacta esta dada por,*

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T}. \quad (3.1)$$

En otras palabras, si A y B son dos estados de equilibrio de un sistema termodinámico arbitrario, entonces,

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T}, \quad (3.2)$$

donde  $S(A)$  y  $S(B)$  denotan la entropía en el estado A y B, respectivamente. Y este valor es independiente de la trayectoria del proceso reversible que se considere para conectar los estados (A y B) de equilibrio. Es importante recalcar que para obtener los cambios de entropía entre estados de equilibrio basta con encontrar un proceso, o serie de procesos que los conecten, y no importa el proceso o procesos que se usen, todos llevarán al mismo resultado (pues  $S$  es función de estado), siempre y cuando sean todos ellos procesos reversibles.

---

### PROBLEMA 2

Un gas ideal en contacto con un baño térmico a temperatura  $T_0$ , realiza un trabajo al expandirse cuasiestáticamente hasta duplicar su volumen. Determine el cambio en la entropía del gas considerando que el volumen inicial es  $V_0$ .

**Solución.** Este es un proceso reversible. La primera ley nos dice que para un gas,

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W = \delta Q_{rev} - p dV.$$

En un proceso isotérmico  $dU = 0$ , de manera que,

$$\delta Q_{rev} = p dV \Rightarrow \Delta S = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{p}{T_0} dV = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{nR}{V} dV$$
$$\therefore \Delta S = nR \ln 2$$

---

### PROBLEMA 3

Un gas ideal a temperatura  $T_0$  se expande en el vacío hasta duplicar su volumen inicial,  $V_0$ . Encuentre el cambio en la entropía (considere que el sistema está aislado).

**Solución.** La expansión libre de un gas es un proceso irreversible y como el sistema está aislado,  $\delta Q = 0$ , esto se refiere a la transferencia de calor en el proceso irreversible por lo que no podemos usar este valor para hallar el cambio de entropía. Sin embargo, busquemos un proceso reversible, aunque no sea el proceso realmente seguido por el sistema, que conecte los estados de equilibrio iniciales y finales. Al tratarse de una expansión libre, sabemos que no hay trabajo y, al ser un gas ideal, sabemos que las partículas del gas no interactúan entre sí, de manera que durante la expansión la temperatura se mantiene constante. Por lo tanto, los

estados de equilibrio del gas, antes y después de la expansión, pueden conectarse mediante un proceso isotérmico, y el problema es equivalente a encontrar el cambio de entropía de una expansión isotérmica (ver PROBLEMA anterior).

Consideremos ahora que un sistema termodinámico experimenta un ciclo irreversible A-B-A, de tal manera que el trayecto A-B se da mediante un proceso irreversible, mientras que el regreso, B-A, se efectúa mediante uno reversible. Del teorema de Clausius sabemos que,

$$\begin{aligned} \oint \frac{\delta Q}{T} &= \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_{rev}}{T} \\ &= \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - \int_A^B \frac{\delta Q_{rev}}{T} \\ &= \int_A^B \frac{\delta Q}{T} - (S(B) - S(A)) \leq 0. \\ \therefore \int_A^B \frac{\delta Q}{T} &\leq S(B) - S(A) = \Delta S. \end{aligned} \quad (3.3)$$

La Ec. 3.3 se conoce como la "Desigualdad de Clausius", y a partir de ella se desprende el siguiente resultado: En un sistema termodinámico aislado, cualquier proceso lleva a un incremento de la entropía. En otras palabras, **en un sistema aislado la entropía nunca puede disminuir**. En efecto, si el sistema está aislado, entonces  $\delta Q = 0$ , de manera que para un proceso que vaya del estado de equilibrio A al estado de equilibrio B, la ecuación 3.3 nos dice que  $S(B) > S(A)$ , y por lo tanto  $\Delta S \geq 0$ . Si el sistema no está aislado, el resultado anterior no se cumple, en este caso existe una interacción con los alrededores. Cuando el universo termodinámico está compuesto por el sistema y sus alrededores, se tiene que  $\Delta S = \Delta S_{\text{Sistema}} + \Delta S_{\text{Alrededores}} \geq 0$ .

Como puede apreciarse, todos estos resultados se desprenden de los enunciados de Clausius y de Kelvin-Planck, los cuales representa dos maneras de expresar la **Segunda Ley de la Termodinámica**. Otra manera de enunciar esta ley es la siguiente<sup>2</sup>: *Es imposible que existan procesos que, en un sistema aislado, resulten en una disminución de la entropía.*

El hecho de que en un sistema aislado la entropía no pueda disminuir, implica que en los sistemas fuera de equilibrio la entropía continuará aumentando hasta que el sistema alcance su estado de equilibrio, en ese momento la entropía alcanzará su máximo valor. Otra consecuencia de la Segunda Ley es que, en sistemas cerrado, los procesos posibles ocurren en

<sup>2</sup>García-Colín, 1990.

la dirección en que aumenta la entropía y en este sentido hay una conexión con la dirección en que avanza el tiempo. En el siguiente capítulo se abordará otro enfoque, más reciente, en el cual se postula que toda la información sobre la termodinámica de un sistema se encuentra contenida en la entropía, la cual, es tratada como una función de las variables extensivas del sistema.

### 3.2. Ejercicios Propuestos

1. Obtener los cambios de entropía de un mol de gas ideal monoatómico, para los siguientes casos:
  - a) Un proceso de compresión isotérmica. Durante el proceso el gas reduce su volumen en un 37% manteniendo  $T = 315$  K.
  - b) Un proceso de expansión isobárica. Durante el proceso el gas aumenta su volumen en un 40% manteniendo  $p = 150$  KPa, la temperatura inicial es  $T = 330$  K. Hint: para un gas ideal monoatómico,  $C_p = \frac{5}{2}nR$ .
  - c) Un proceso isocórico en el cual su presión aumenta en un 75%, la temperatura inicial es  $T = 350$  K. Hint: para un gas ideal monoatómico,  $C_V = \frac{3}{2}nR$ .
2. El cuerpo humano emite energía en forma de calor, consideremos que una persona sentada emite calor con una potencia de 85 W. Supongamos que el aire de una recámara (de 4 m  $\times$  5 m  $\times$  2 m) se comporta como un gas ideal y se encuentra en equilibrio a 300 K y  $p = 100$  KPa. En seguida entra una persona y permanece sentada 30 min, luego sale rápidamente de la habitación (no sale ni entra aire con la persona), cierra la puerta y después de un rato el aire se equilibra a una temperatura final. Encuentre el cambio de entropía del aire en la habitación, considere que la habitación es un recipiente cerrado y aislado.
3. Suponga que 10 moles de un gas ideal monoatómico se encuentra a una temperatura de 310 K, y ocupa un volumen de 100 cm<sup>3</sup>. El gas experimenta un proceso irreversible, después de cual, el gas se equilibra a una temperatura de 330 K y ocupa un volumen de 50 m<sup>3</sup>. a) En un diagrama presión-volumen esboce un esquema del proceso, b) obtenga el cambio de entropía del gas conectando los estados de equilibrio inicial y final mediante los procesos reversibles que más le convenga.

4. Una habitación cerrada y aislada, contiene 3000 moles de aire en equilibrio a una presión de 100 KPa y una temperatura de 300 K. De manera espontánea, dentro de la habitación se rompe un frasco que contenía 2 moles de un gas volátil realmente apestoso, a una presión de 400 KPa y una temperatura de 330 K. El apestoso gas gradualmente se diluye hasta quedar disperso en toda la habitación y en equilibrio con el aire, a una presión y temperatura finales. Obtenga el cambio de entropía de la mezcla. Suponga que, tanto el aire como el gas volátil, se comportan como gases monoatómicos ideales. Hint: ya sabe el volumen final de cada gas, obtenga la temperatura y presión de equilibrio, después, represente los estados de equilibrio iniciales y finales del aire en un diagrama presión-volumen, conecte los puntos con la trayectoria que mejor le convenga, calcule el cambio de entropía; haga lo mismo con el apestoso gas; sume al final cada contribución para obtener el cambio de entropía total.

# Capítulo 4

## Potenciales Termodinámicos

### Objetivos

1. Identificar a la entropía,  $S = S(U, V, N)$ , y a la Energía Interna,  $U = U(S, V, N)$ , como relaciones fundamentales y estudiar sus propiedades.
2. Aplicar las transformadas de Legendre a  $U(S, V, N)$ , para obtener potenciales termodinámicos en otras representaciones; a saber: la Energía Libre de Helmholtz, la Entalpía y la Energía Libre de Gibbs.
3. Obtener las ecuaciones de estado a partir de los potenciales termodinámicos.
4. Usar el hecho de que los potenciales termodinámicos son funciones de estado y que, por lo tanto, sus diferenciales son exactas, para obtener relaciones entre las variables de estado. Dichas relaciones se conocen como Relaciones de Maxwell.
5. Resolver problemas en la diferentes representaciones de la termodinámica.

## 4.1. Representación de la Entropía ( $S(U, V, N)$ )

Los estados macroscópicos de equilibrio de un sistema de  $r$  componentes químicos, están completamente caracterizados por la energía interna,  $U$ , el volumen,  $V$  y el número de partículas (o número de moles),  $N_1, N_2, \dots, N_r$  de cada componente. Supongamos por simplicidad, que el sistema en cuestión consta de un sólo componente químico. Entonces, toda la información acerca de la termodinámica de este sistema en equilibrio está contenida en la función entropía<sup>1</sup>,  $S = S(U, V, N)$ ; la cual, tiene las propiedades siguientes:

1.  $S$  es máxima en el estado de equilibrio. Es decir, en el equilibrio los valores que adquieren  $U$ ,  $V$  y  $N$ , son tales que maximizan la entropía. Si las restricciones del sistema cambian –por ejemplo, si aumenta el volumen del recipiente que contiene al sistema– el sistema evoluciona a otro estado de equilibrio donde  $S$  es máxima en esas condiciones.
2.  $S$  es una función continuamente diferenciable y es monótona creciente como función de la energía interna.
3.  $S$  es una función homogénea de primer orden en sus variables extensivas; es decir, para  $\lambda \in \mathbb{R}$ ,  $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(U, V, N)$ . Lo anterior implica que  $S$  es una función aditiva.
4. La entropía de cualquier sistema es cero cuando  $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = 0$ .

$S(U, V, N)$  se conoce como relación fundamental o potencial termodinámico. Cuando el estado de un sistema se determina por medio de las variables  $U$ ,  $V$  y  $N$ , decimos que el sistema se describe en la representación de la entropía. Aunque sea redundante, debe resaltarse que la función entropía contiene toda la información termodinámica del sistema en equilibrio, si y solo si, es función de  $U$ ,  $V$  y  $N$ ; cuando tenemos  $S(T, p)$ ,  $S(L, \tau)$ , etc., la entropía aparece como una ecuación de estado y no como un potencial termodinámico. Las ecuaciones de estado contienen solo una información parcial del sistema en equilibrio. En el caso del gas ideal, por ejemplo, la función  $P(N, V, T) = Nk_B T/V$ , es una ecuación que relaciona las variables de estado  $P$ ,  $V$ ,  $T$  y  $N$ , y nos describe el estado de equilibrio del gas cuando dichas variables adquieren valores bien definidos; pero, no proporciona información acerca de la entropía del gas, o de su potencial químico. No obstante, es posible obtener la información completa, salvo constantes de integración, cuando se conocen todas la ecuaciones de estado.

<sup>1</sup>Para un análisis más detallado del tratamiento teórico de este capítulo, ver (H. Callen, (1985)) y (De Pablo, J., & Schieber, J. (2014)).

La forma diferencial de  $S(U, V, N)$ , puede obtenerse a partir de la primera ley, de donde al escribir  $\delta Q = TdS$  (ver Ec. 3.1),

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN. \quad (4.1)$$

Por otro lado, dado que  $S = S(U, V, N)$ , entonces,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} dU + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} dV - \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} dN. \quad (4.2)$$

Al comparar las ecuaciones 4.1 y 4.2, encontramos que  $1/T$ ,  $p/T$  y  $\mu/T$ , son todas ellas funciones de  $U$ ,  $V$  y  $N$ ; es decir,

$$\frac{1}{T}(U, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} \quad (4.3a)$$

$$\frac{p}{T}(U, V, N) = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} \quad (4.3b)$$

$$\frac{\mu}{T}(U, V, N) = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,U} \quad (4.3c)$$

Las expresiones dadas en 4.3 corresponden a las ecuaciones de estado en la representación de la entropía<sup>2</sup>. Puede demostrarse que las ecuaciones de estados son funciones homogéneas de orden cero en las variables extensivas; es decir, si  $f$  es una ecuación de estado en  $S(U, V, N)$ , entonces,  $f(\lambda U, \lambda V, \lambda N) = \lambda^0 f(U, V, N) = f(U, V, N)$ . También, puede observarse que la propiedad 4 del potencial termodinámico,  $S$ , nos dice que un sistema tiene entropía nula cuando  $T = 0$ .

Al ser  $S(U, V, N)$  una función de estado, su diferencial es exacta; por lo tanto, las derivadas cruzadas son iguales, esta propiedad es de gran utilidad para obtener relaciones entre las ecuaciones de estado. En  $S(U, V, N)$ , usando las ecuaciones 4.3, tenemos:

<sup>2</sup>Como se verá más adelante, existen diferentes potenciales termodinámicos. De hecho, cada una de las ecuaciones de estado tratadas en el Capítulo 1, corresponden a derivadas de potenciales termodinámicos.

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial U}\right) \Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T}\right)\right]_{V,N} = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T}\right)\right]_{U,N} \quad (4.4a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial N}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial N \partial V}\right) \Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\mu}{T}\right)\right]_{U,N} = - \left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{p}{T}\right)\right]_{U,V} \quad (4.4b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial N \partial U}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U \partial N}\right) \Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial N} \left(\frac{1}{T}\right)\right]_{V,U} = - \left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{\mu}{T}\right)\right]_{V,N} \quad (4.4c)$$

A las ecuaciones 4.4 se les conoce como **relaciones de Maxwell** en la representación de la entropía.

Volviendo a la propiedad de homogeneidad,  $\lambda S(U, V, N) = S(\lambda U, \lambda V, \lambda N)$ , tenemos que al derivar ambos lados de esta ecuación respecto de  $\lambda$ , se obtiene que,

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda U}\right)_{\lambda V, \lambda N} \left(\frac{d\lambda U}{d\lambda}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda V}\right)_{\lambda U, \lambda N} \left(\frac{d\lambda V}{d\lambda}\right) + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda N}\right)_{\lambda V, \lambda U} \left(\frac{d\lambda N}{d\lambda}\right) \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda U}\right)_{\lambda V, \lambda N} U + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda V}\right)_{\lambda U, \lambda N} V + \left(\frac{\partial S}{\partial \lambda N}\right)_{\lambda V, \lambda U} N, \end{aligned} \quad (4.5)$$

la cual es válida para cualquier  $\lambda \in \mathbb{R}$ ; en particular, para  $\lambda = 1$ , la ecuación anterior se reduce a,

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{\lambda V, \lambda N} U + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{\lambda U, \lambda N} V + \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{\lambda V, \lambda U} N \\ &= \frac{1}{T}(U, V, N) U + \frac{p}{T}(U, V, N) V - \frac{\mu}{T}(U, V, N) N, \end{aligned} \quad (4.6)$$

donde las funciones  $\frac{1}{T}(U, V, N)$ ,  $\frac{p}{T}(U, V, N)$  y  $-\frac{\mu}{T}(U, V, N)$  son las ecuaciones de estado (ver Ec. 4.3). A la Ec. 4.6 se conoce como **Relación de Euler de la entropía**.

## PROBLEMA 1

Para un gas monoatómico ideal, la relación fundamental está dada por:

$$S(U, V, N) = Ns_0 + Nk_B \ln \left[ \left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-5/2} \right],$$

donde  $s_0$ ,  $U_0$ ,  $V_0$  y  $N_0$  son constantes. Verifique que  $S$  es una función homogénea de

primer orden en sus variables extensivas y, de ser así, encuentre las ecuaciones de estado.

**Solución.** Sea  $\lambda \in \mathbb{R}$ , entonces,

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N) &= \lambda N s_0 + \lambda N k_B \ln \left[ \left( \frac{\lambda U}{U_0} \right)^{3/2} \left( \frac{\lambda V}{V_0} \right) \left( \frac{\lambda N}{N_0} \right)^{-5/2} \right] \\ &= \lambda \left\{ N s_0 + N k_B \ln \left[ \lambda^{3/2+1-5/2} \left( \frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \left( \frac{N}{N_0} \right)^{-5/2} \right] \right\} \\ &= \lambda S(U, V, N). \end{aligned}$$

Por lo tanto,  $S$  es homogénea de primer orden. Las ecuaciones de estado son las derivadas de  $S$  respecto de cada una de sus variables; de manera que,

$$\begin{aligned} \frac{1}{T}(U, V, N) &= \left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, N} = \frac{3}{2} N k_B U^{-1} \\ \frac{p}{T}(U, V, N) &= \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, N} = N k_B V^{-1} \\ \frac{\mu}{T}(U, V, N) &= - \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V, U} = -s_0 - k_B \ln \left[ \left( \frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \left( \frac{N}{N_0} \right)^{-5/2} \right] + \frac{5}{2} k_B \end{aligned}$$

Esto termina el ejercicio. De manera adicional, podemos ver que la primera de las ecuaciones nos dice que, para un gas monoatómico ideal,  $U = \frac{3}{2} N k_B T$ ; mientras que de la segunda ecuación tenemos,  $P = N k_B T / V$ ; finalmente, combinando la primera ecuación de estado con la última, nos da  $\mu = -T s_0 + k_B T \left\{ 5/2 - \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \left( \frac{N}{N_0} \right)^{-5/2} \right] \right\}$ . Como podemos apreciar, a partir de la relación fundamental  $S = S(U, V, N)$ , es posible encontrar las ecuaciones de estado  $U$ ,  $p$  y  $\mu$  en términos de las variables  $N$ ,  $V$ , y  $T$ .

## PROBLEMA 2

Un gas ideal a  $p_0$  y  $T_0$  experimenta un proceso isocórico con  $N = cte$  donde la energía interna aumenta al doble ( $U_0 \rightarrow 2U_0$ ). Hallar la presión y temperatura final.

**Solución.** Para un gas ideal  $p/T = N k_B / V$ , si  $N$  y  $V$  son constantes, entonces  $p/T = cte$ . Como,

$$\frac{1}{T} = \frac{3Nk_B}{2U},$$

entonces,

$$\frac{1}{T_0} = \frac{3Nk_B}{2U_0} \quad \text{y} \quad \frac{1}{T_f} = \frac{3Nk_B}{2U_f},$$

de donde se sigue que  $T_f = 2T_0$  cuando  $U_f = 2U_0$ . Entonces,

$$\frac{p_0}{T_0} = \frac{p_{final}}{T_{final}} = \frac{p_{final}}{2T_0},$$

por lo tanto,  $p_{final} = 2p_0$ .

### PROBLEMA 3

Para un gas hipotético,  $\frac{1}{T} = \frac{aN^2}{UV}$ , donde  $a$  es una constante. Determinar  $\frac{p}{T}(U, V, N)$ . ¿Cuánto vale la temperatura y la presión final si este gas experimenta un proceso isocórico con  $N_0 = cte$ , donde la energía interna aumenta al doble? Considere que las condiciones iniciales están dadas por  $(U_0, V_0, N_0)$ .

**Solución.** La relación de Maxwell 4.4a nos dice que  $\left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T}\right)\right]_{V,N} = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T}\right)\right]_{U,N}$ . Resolviendo la derivada de la derecha, tenemos,

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T}\right)\right]_{U,N} = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{aN^2}{UV}\right)\right]_{U,N} = -\frac{aN^2}{UV^2}.$$

Por lo tanto,

$$\left[\frac{\partial}{\partial U} \left(\frac{p}{T}\right)\right]_{V,N} = -\frac{aN^2}{UV^2}.$$

De donde se sigue que,

$$d\left(\frac{p}{T}\right) = -\frac{aN^2}{UV^2}dU \Rightarrow \Delta\left(\frac{p}{T}\right) = -\int_{U_0}^{2U_0} \frac{aN^2}{UV^2}dU = -\frac{aN^2}{V^2} \ln 2$$

$$\therefore \Delta\left(\frac{p}{T}\right) = -\frac{aN^2}{V^2} \ln 2,$$

Como el proceso es con volumen y número de partículas constantes ( $V = V_0$  y  $N = N_0$ ), la temperatura inicial es  $T_0 = \frac{U_0, V_0}{aN_0^2}$ , y la final (cuando  $U_f = 2U_0$ ) está dada por,

$$T_f = T(2U_0, V_0, N_0) = \frac{2U_0, V_0}{aN_0^2} = 2T_0.$$

De manera que,

$$\begin{aligned}\Delta\left(\frac{p}{T}\right) &= \frac{p_f}{T_f} - \frac{p_0}{T_0} \\ &= \frac{p_f}{2T_0} - \frac{p_0}{T_0} \\ &= -\frac{aN_0^2}{V_0^2} \ln 2.\end{aligned}$$

De donde la presión final, queda dada por,

$$\begin{aligned}p_f &= 2p_0 - 2T_0 \frac{aN_0^2}{V_0^2} \ln 2 \\ &= 2p_0 - \frac{2U_0}{V_0} \ln 2.\end{aligned}$$

#### PROBLEMA 4

Las ecuaciones de estado para radiación electromagnética en una cavidad cuyas paredes se mantienen en equilibrio a una temperatura  $T$ , están dadas por,

$$U = bVT^4 \quad \text{y} \quad p = \frac{U}{3V},$$

donde  $b$  es una constante. Encuentre la relación fundamental  $S = S(U, V)$ .

**Solución.** De la ley de Stefan-Boltzmann despejamos  $1/T$ , entonces,

$$\frac{1}{T} = \frac{b^{1/4}V^{1/4}}{U^{1/4}},$$

de donde se sigue que,

$$\frac{p}{T} = \frac{b^{1/4}V^{1/4}U}{U^{1/4}3V} = \frac{b^{1/4}U^{3/4}}{3V^{3/4}}.$$

Sustituyendo estas ecuaciones en la relación de Euler de la entropía, tenemos,

$$\begin{aligned}S(U, V) &= \frac{1}{T}(U, V, N) U + \frac{p}{T}(U, V, N) V \\ &= \frac{b^{1/4}V^{1/4}}{U^{1/4}} U + \frac{b^{1/4}U^{3/4}}{3V^{3/4}} V \\ &= \frac{4}{3} b^{1/4} V^{1/4} U^{3/4}.\end{aligned}$$

## 4.2. Representación de la Energía Interna ( $U(S, V, N)$ )

De acuerdo a la primera ley de la termodinámica, para un sistema simple de un sólo componente, la energía interna está dada por,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN. \quad (4.7)$$

De esta ecuación podemos observar que  $U = U(S, V, N)$ , lo que a su vez implica que,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} dN. \quad (4.8)$$

Al comparar las ecuaciones 4.7 y 4.8, obtenemos las ecuaciones de estado en la representación de la energía libre ( $U(S, V, N)$ ); es decir,

$$T(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (4.9a)$$

$$p(S, V, N) = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \quad (4.9b)$$

$$\mu(S, V, N) = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{V,S} \quad (4.9c)$$

Dado que  $U(S, V, N)$  es una función de estado, su diferencial es exacta, de manera que la derivadas cruzadas son iguales. Esto nos permite obtener las siguiente **relaciones de Maxwell en la representación de la energía interna**,

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (4.10a)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial N}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial N \partial V}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N} = -\left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{V,S} \quad (4.10b)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial N \partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial N}\right) \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} \quad (4.10c)$$

Es fácil obtener  $U(S, V, N)$  a partir de  $S(U, V, N)$ , basta con despejar una de la otra –como puede observarse de las ecuaciones 4.1 y 4.7– y al igual que en el caso de la representación de la entropía,  $U(S, V, N)$  es una función continuamente diferenciable, monótona creciente de  $S$  y homogénea de primer orden en sus variables extensivas. Las ecuaciones de estado, por

su parte, son homogéneas de orden cero en las variables extensivas; es decir, son funciones intensivas.

Al igual que en el caso de la Entropía, usamos la propiedad de homogeneidad,  $\lambda U(S, V, N) = U(\lambda S, \lambda V, \lambda N)$ , para obtener la **Relación de Euler de la Energía Interna**. Al derivar ambos lados de esta ecuación respecto de  $\lambda$ , se obtiene que,

$$\begin{aligned} U(S, V, N) &= \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda S} \right)_{\lambda V, \lambda N} \left( \frac{d\lambda S}{d\lambda} \right) + \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda V} \right)_{\lambda S, \lambda N} \left( \frac{d\lambda V}{d\lambda} \right) + \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda N} \right)_{\lambda V, \lambda S} \left( \frac{d\lambda N}{d\lambda} \right) \\ &= \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda S} \right)_{\lambda V, \lambda N} S + \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda V} \right)_{\lambda S, \lambda N} V + \left( \frac{\partial U}{\partial \lambda N} \right)_{\lambda V, \lambda S} N. \end{aligned} \quad (4.11)$$

Tomando  $\lambda = 1$  y usando las Ecs. 4.9, obtenemos la relación de Euler correspondiente,

$$U(S, V, N) = T(S, V, N) S - p(S, V, N) V + \mu(S, V, N) N.$$

#### PROBLEMA 5

Para un gas monoatómico ideal, la relación fundamental en la representación de la entropía está dada por:

$$S(U, V, N) = N s_0 + N k_B \ln \left[ \left( \frac{U}{U_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \left( \frac{N}{N_0} \right)^{-5/2} \right],$$

donde  $s_0$ ,  $U_0$ ,  $V_0$  y  $N_0$  son constantes. Obtener  $U(S, V, N)$  y sus ecuaciones de estado. Verifique que las ecuaciones de estado sean funciones intensivas.

**Solución.** Para obtener el potencial termodinámico  $U(S, V, N)$ , simplemente lo despejamos del  $S(U, V, N)$ , pues esto nos permite pasar de unas variables a otras sin pérdida de información. Entonces, tenemos que,

$$U(S, V, N) = U_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left( \frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \exp \left[ \frac{2(S - N s_0)}{3 N k_B} \right].$$

Las ecuaciones de estado corresponden a las derivadas del potencial termodinámico  $U(S, V, N)$  respecto de cada una de sus variables; es decir,

$$\begin{aligned}
T(S, V, N) &= \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = \frac{2U_0}{3Nk_B} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left( \frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \exp \left[ \frac{2(S - Ns_0)}{3Nk_B} \right] \\
&= \frac{2U}{3Nk_B}, \\
p(S, V, N) &= - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} = \frac{2U_0}{3} \left( \frac{V^{-5/3}}{V_0^{-2/3}} \right) \left( \frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \exp \left[ \frac{2(S - Ns_0)}{3Nk_B} \right] \\
&= \frac{Nk_B T}{V}, \\
\mu(S, V, N) &= \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V, S} = \frac{5U_0}{3} \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left( \frac{N^{2/3}}{N_0^{5/3}} \right) \exp \left[ \frac{2(S - Ns_0)}{3Nk_B} \right] \\
&= \frac{5U}{3N}.
\end{aligned}$$

Para verificar que las ecuaciones de estado sean funciones intensivas, basta con demostrar que son homogéneas de orden cero. Sea  $\lambda \in \mathbb{R}$ , entonces para  $T(S, V, N)$ , tenemos,

$$\begin{aligned}
T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) &= \frac{2\lambda U}{3\lambda Nk_B} \\
&= \lambda^0 \frac{2U}{3Nk_B} \\
&= \lambda^0 T(S, V, N) = T(S, V, N).
\end{aligned}$$

por lo tanto,  $T(S, V, N)$  no depende del tamaño del sistema, es decir, es una función intensiva.

## PROBLEMA 6

El estado de equilibrio de un gas cuyas moléculas son esféricas y pueden atraerse entre sí, puede modelarse por medio de la ecuación de Van der Waals, la cual está dada por:

$$p = \frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2},$$

donde  $a$  y  $b$  son constantes, la primera depende de qué tan atractivo sea el potencial de interacción molecular y la segunda está asociada al volumen de las moléculas que constituyen el gas.

Encuentre la temperatura final de un gas de Van der Waals que se expande adiabáticamente hasta duplicar su volumen. Suponga que  $C_V = \frac{3}{2}Nk_B$  y que las condiciones iniciales

están dadas por  $T_0$ ,  $V_0$ , y que  $N$  se mantiene constante.

**Solución.** Nos preguntan por  $T$  cuando  $V$  cambia, con la restricción de que  $S$  y  $N$  se mantengan fijas<sup>3</sup>; es decir, las variables independientes son  $S$ ,  $V$  y  $N$ . De manera que necesitamos determinar  $T(S, V, N)$ , la cual, es una de las ecuaciones de estado en la representación de la energía interna (ver Ec. 4.9a). En esta representación, la presión también es una ecuación de estado,  $p(S, V, N)$ , misma que se relaciona con  $T(S, V, N)$  por medio de la ecuación de Van der Waals.

En la representación de la energía interna, la relación de Maxwell dada por Ec. 4.21a nos dice que, los cambios de temperatura con respecto a cambios en el volumen durante un proceso adiabático (a  $S$  constante), son proporcionales a los cambios de presión respecto a cambios en la entropía durante un proceso isocórico; es decir,

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N} &= \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} \\ &= \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{Nk_B T}{V - Nb} - \frac{aN^2}{V^2}\right)\right]_{V,N} \\ &= \frac{Nk_B}{V - Nb} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} \\ &= \frac{Nk_B T}{(V - Nb)C_V}. \end{aligned}$$

Separando variables e integrando, tenemos que para un proceso a  $N$  y  $S$  constantes,

$$\begin{aligned} C_V \int \frac{dT}{T} &= -Nk_B \int \frac{dV}{V - Nb} \\ C_V \ln T &= -Nk_B \ln(V - Nb) + f(S) \\ \therefore T^{3/2}(V - Nb) &= g(S), \end{aligned}$$

donde  $g(S, N) = \exp[f(S, N)]$ . Nótese que la constante de integración es, estrictamente, una función de  $S$  y  $N$ ; dicha función es, por supuesto, constante durante un proceso adiabático con  $N$  fijo. Finalmente, del resultado anterior tenemos que,

$$T_0^{3/2}(V_0 - Nb) = T_f^{3/2}(V_f - Nb),$$

<sup>3</sup>En un proceso adiabático  $S$  se mantiene constante, pues  $\delta Q = TdS$  y si  $\delta Q = 0$  entonces  $dS = 0$ .

y como  $V_f = 2V_0$ , entonces,

$$T_f = T_0 \left( \frac{V_0 - Nb}{2V_0 - Nb} \right)^{2/3}$$

### 4.3. Representación de la Energía Libre de Helmholtz ( $F(T, V, N)$ )

Dada  $S = S(U, V, N)$  podemos despejar la energía interna para obtener  $U = U(S, V, N)$ , y viceversa, de esta manera podemos pasar de una representación a la otra sin pérdida de información. Supongamos, ahora, que deseamos obtener un potencial termodinámico cuyas variables sean más acordes a lo que podemos medir y controlar en el laboratorio; digamos que queremos obtener una representación donde las variables independientes sean  $T$ ,  $V$  y  $N$ .

A partir de  $U(S, V, N)$  podemos construir una función,  $F(T, V, N)$ ; para llegar a esta representación se requiere cambiar  $S$  por  $T$ . La manera de hacerlo, es por medio de una Transformación de Legendre, la cual permite conservar toda la información termodinámica del sistema. En este caso, dicha transformación está dada por,

$$F = U - TS, \quad (4.12)$$

de donde se sigue que,

$$\begin{aligned} dF &= dU - d(TS) \\ &= TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT \\ &= -SdT - pdV + \mu dN. \end{aligned} \quad (4.13)$$

Como puede apreciarse,  $F$  depende de  $T$ ,  $V$  y  $N$ . A la función  $F = F(T, V, N)$  se le conoce como **Energía Libre de Helmholtz**. La forma funcional de  $F$  implica que,

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V,T} dN. \quad (4.14)$$

Al igual que en las representaciones de la entropía y la energía interna, en la representación de la energía libre de Helmholtz, las ecuaciones de estado están dadas por las derivadas de  $F$  respecto de cada una de sus variables. Al comparar las ecuaciones 4.13 y 4.14 tenemos,

$$S(T, V, N) = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (4.15a)$$

$$p(T, V, N) = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N} \quad (4.15b)$$

$$\mu(T, V, N) = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, T} \quad (4.15c)$$

$dF$  es exacta, de manera que sus parciales cruzadas son iguales, lo que nos lleva a las siguientes relaciones de Maxwell,

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right) = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T, N} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (4.16a)$$

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial N} \right) = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial V} \right) \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{T, N} = - \left( \frac{\partial p}{\partial N} \right)_{V, T} \quad (4.16b)$$

$$\left( \frac{\partial^2 F}{\partial N \partial T} \right) = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial N} \right) \Rightarrow \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T, V} = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V, N} \quad (4.16c)$$

Cabe mencionar que  $F$  es también una función homogénea de primer orden en sus variables extensivas, mientras que las ecuaciones de estado  $p(T, V, N)$  y  $\mu(T, V, N)$  son homogéneas de orden cero. Al igual que en el caso de las otras representaciones, derivamos  $\lambda F(T, V, N) = F(T, \lambda V, \lambda N)$  respecto de  $\lambda$  para encontrar la **Relación de Euler de la Energía Libre de Helmholtz**. Entonces,

$$\begin{aligned} F(T, V, N) &= \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{\lambda V, \lambda N} \left( \frac{d\lambda}{d\lambda} \right) + \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda V} \right)_{T, \lambda N} \left( \frac{d\lambda V}{d\lambda} \right) + \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda N} \right)_{\lambda V, T} \left( \frac{d\lambda N}{d\lambda} \right) \\ &= \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda V} \right)_{T, \lambda N} V + \left( \frac{\partial F}{\partial \lambda N} \right)_{\lambda V, T} N. \end{aligned} \quad (4.17)$$

Tomando  $\lambda = 1$  y usando las Ecs. 4.9, obtenemos la relación de Euler correspondiente,

$$F(T, V, N) = -p(T, V, N) V + \mu(T, V, N) N.$$

Que coincide con,  $F = U - TS = (TS - PV + \mu N) - TS$ , si usamos la relación de Euler de la energía interna.

Para un gas ideal, el potencial termodinámico de la energía interna, está dada por:

$$U(S, V, N) = U_0 \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-2/3} \left( \frac{N}{N_0} \right)^{5/3} \exp \left[ \frac{2(S - Ns_0)}{3Nk_B} \right].$$

Encontrar la energía libre de Helmholtz y verificar que sea homogénea de primer orden en sus variables extensivas.

**Solución.** Del PROBLEMA 4 tenemos que  $T(S, V, N) = \frac{2U}{3Nk_B}$ , lo que permite escribir,  $U(T, V, N) = \frac{3}{2}Nk_B T$ , así como,  $U_0 = U(T_0, V_0, N_0) = \frac{3}{2}N_0k_B T_0$ . Con esta forma de  $T$ , la entropía del gas ideal dada en el PROBLEMA 4, pasa a ser,

$$S(T, V, N) = Ns_0 + Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \left( \frac{N_0}{N} \right) \right],$$

De manera que  $F(T, V, N) = U(T, V, N) - TS(T, V, N)$ ; es decir,

$$F(T, V, N) = \frac{3}{2}Nk_B T - Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{V}{V_0} \right) \left( \frac{N_0}{N} \right) \right] - Ns_0.$$

Para  $\lambda \in \mathbb{R}$ , se tiene que,

$$\begin{aligned} F(T, \lambda V, \lambda N) &= \frac{3}{2}\lambda Nk_B T - \lambda Nk_B \ln \left[ \left( \frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left( \frac{\lambda V}{V_0} \right) \left( \frac{N_0}{\lambda N} \right) \right] - \lambda Ns_0 \\ &= \lambda F(T, V, N). \end{aligned}$$

Por lo tanto,  $F$  es una función homogénea de primer orden en sus variables extensivas.

### PROBLEMA 8

Muestre que,

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{T, N} = \frac{T\beta}{\kappa_T} - p$$

¿Cuánto vale esta derivada para un gas ideal y para un gas de Van der Waals?

**Solución.** Partimos de la primera ley de la termodinámica,

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

Derivando respecto de  $V$  en un proceso a  $T$ , y  $N$  constantes, tenemos,

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - p\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_{T,N} + \mu\left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,N} \\ &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - p.\end{aligned}$$

Las variables independientes que aparecen en las derivadas son  $N$ ,  $V$  y  $T$ , es decir, son aquellas de la representación de la energía libre de Helmholtz, de donde podemos usar la relación de Maxwell 4.16a para obtener  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}$ , tenemos,

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

Si usamos la relación cíclica,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{p,N} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N} = -1,$$

así como las definiciones del coeficiente de expansión volumétrica,  $\beta$ , y de la compresibilidad isotérmica,  $\kappa_T$ , dadas por,

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{y} \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

podemos reescribir,

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

Por lo tanto,

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

Para un gas ideal,  $p = Nk_B T/V$ , de donde se obtiene,  $\beta = 1/T$  y  $\kappa = 1/p$ . Finalmente,  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = p - p = 0$ ; por lo tanto,  $U$  no depende del volumen. Se deja al lector, el caso del gas de Van der Waals.

#### 4.4. Representación de la Entalpía ( $H(S, p, N)$ )

La entalpía,  $H$ , es el potencial termodinámico que se obtiene a partir de la transformación de Legendre dada por,

$$H = U + pV. \quad (4.18)$$

De esta relación se obtiene que,

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) \\ &= TdS - pdV + \mu dN + pdV + Vdp \\ &= TdS - Vdp + \mu dN, \end{aligned} \quad (4.19)$$

donde puede apreciarse que  $H = H(S, p, N)$ . Las derivadas de la entalpía proporcionan las ecuaciones de estado en la representación donde las variables independientes son  $S$ ,  $p$  y  $N$ , las cuales son,

$$T(S, p, N) = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N} \quad (4.20a)$$

$$V(S, p, N) = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N} \quad (4.20b)$$

$$\mu(S, p, N) = \left( \frac{\partial H}{\partial N} \right)_{p, S} \quad (4.20c)$$

$dH$  es exacta, de manera que sus parciales cruzadas son iguales, lo que nos lleva a las siguientes relaciones de Maxwell,

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \right) = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \right) \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_{S, N} = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p, N} \quad (4.21a)$$

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial N} \right) = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial p} \right) \Rightarrow \left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_{S, N} = \left( \frac{\partial V}{\partial N} \right)_{p, S} \quad (4.21b)$$

$$\left( \frac{\partial^2 H}{\partial N \partial S} \right) = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial N} \right) \Rightarrow \left( \frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S, p} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{p, N} \quad (4.21c)$$

$H$  es una función homogénea de primer orden en sus variables extensivas, sus ecuaciones de estado  $T$  y  $\mu$ , son funciones intensivas – que equivale a decir que son homogéneas de orden cero en las variables extensivas.

Consideremos un fluido contenido en un recipiente ( $N = cte$ ). Si a este sistema le aplicamos un proceso isocórico, de la primera ley obtenemos que  $dU = \delta Q$ ; entonces, el cambio en la energía interna durante un proceso isocórico es igual al calor absorbido o emitido por el

sistema durante dicho proceso. De manera que,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{V,N} = C_V. \quad (4.22)$$

Por otra parte, si efectuamos un proceso isobárico, entonces, de la forma diferencial de la entalpía, Ec. 4.19, tenemos  $dH = \delta Q$ ; entonces, el cambio en la entalpía durante un proceso isobárico es igual al calor absorbido o emitido por el sistema durante dicho proceso. En este caso,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_{p,N} = C_p. \quad (4.23)$$

### PROBLEMA 9

Para un gas ideal, el potencial termodinámico de la energía interna, está dada por:

$$U(S, V, N) = U_0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/3} \exp\left[\frac{2(S - Ns_0)}{3Nk_B}\right].$$

Encontrar la entalpía y verificar que sea homogénea de primer orden en sus variables extensivas.

**Solución.** Del PROBLEMA 5, tenemos que  $p = \frac{Nk_B T}{V}$  y  $T = \frac{2U}{3Nk_B}$ , esto permite escribir  $V = \frac{2U}{3p}$ . De manera que,

$$\begin{aligned} U &= U_0 \left(\frac{Up_0}{pU_0}\right)^{-2/3} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/3} \exp\left[\frac{2(S - Ns_0)}{3Nk_B}\right]. \\ \Rightarrow U(S, p, N) &= U_0 \left(\frac{p_0}{p}\right)^{-2/5} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/3} \exp\left[\frac{2(S - Ns_0)}{5Nk_B}\right]. \end{aligned}$$

Y como  $pV = 2U/3$ , entonces,

$$H(S, p, N) = U + pV = U(S, p, N) + \frac{2}{3}U(S, p, N) = \frac{5}{3}U(S, p, N),$$

por lo tanto,

$$H(S, p, N) = \frac{5}{3}U_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \left(\frac{N}{N_0}\right)^{5/3} \exp\left[\frac{2(S - Ns_0)}{5Nk_B}\right].$$

La cual cumple con la propiedad de homogeneidad de primer orden en las variables extensivas; es decir, para  $\lambda \in \mathbb{R}$ , tenemos que,  $H(\lambda S, p, \lambda N) = \lambda H(S, p, N)$ .

## PROBLEMA 10

Demuestre que,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{1}{\kappa} (T\beta - 1)$$

¿Cuánto vale esta derivada para un gas ideal y para un gas de Van der Waals?

**Solución.** Partimos de la forma diferencial de la entalpía,

$$dH = TdS + Vdp + \mu dN.$$

Derivando respecto de  $V$  en un proceso a  $T$ , y  $N$  constantes, tenemos,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,N} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} + V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N} + \mu \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,N} \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - \frac{1}{\kappa_T} \\ &= \frac{1}{\kappa} (T\beta - 1). \end{aligned}$$

Para un gas ideal  $\beta = 1/T$ , de manera que en este caso  $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,N} = 0$ . El caso de un fluido de Van der Waals se deja al lector.

## PROBLEMA 11

Considere un gas ideal, muestre que para un proceso isobárico con  $N$  constante,

$$H = \frac{5}{2} N k_B T \quad \text{y, por lo tanto,} \quad C_p = \frac{5}{2} N k_B$$

**Solución.** Dado que  $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N}$ , al considerar  $H(S, p, N)$  del PROBLEMA 9, tenemos,

$$\begin{aligned}
 C_p &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} \\
 &= \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{5}{3} U_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \left(\frac{N}{N_0}\right) e^{\left(\frac{2(S-Ns_0)}{5Nk_B}\right)} \right) \right\}_{p,N} \\
 &= \frac{5}{3} U_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \left(\frac{N}{N_0}\right) e^{\left(\frac{2(S-Ns_0)}{5Nk_B}\right)} \left( \frac{2}{5Nk_B} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,N} \right) \\
 &= \frac{5}{3} U_0 \left(\frac{p}{p_0}\right)^{2/5} \left(\frac{N}{N_0}\right) e^{\left(\frac{2(S-Ns_0)}{5Nk_B}\right)} \left( \frac{2}{5Nk_B} \right) \left( \frac{C_p}{T} \right) \\
 &= H \left( \frac{2C_p}{5Nk_B T} \right),
 \end{aligned}$$

de donde se sigue que

$$1 = \frac{2H}{5Nk_B T},$$

por lo tanto,

$$H = \frac{5}{2} Nk_B T \Rightarrow C_p = \frac{5}{2} Nk_B.$$

## 4.5. Ejercicios Propuestos

1. Compruebe que las ecuaciones de estado  $T = T(S, p, N)$ ,  $\mu = \mu(S, V, N)$  son intensivas, mientras que  $V = V(S, p, N)$  es extensiva.
2. Demuestre que,

$$\left(\frac{\partial F}{\partial p}\right)_{T,N} = pV\kappa_T$$

3. La energía libre de Gibbs,  $G$ , es un potencial termodinámico en la representación donde las variables independientes son  $T$ ,  $p$  y  $N$ . Encuentre la transformación de Legendre que debe hacerse a la energía interna para obtener  $G = G(T, p, N)$ , obtenga las ecuaciones de estado correspondientes.
4. Demuestre que,

$$\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{1}{\kappa_T}$$

5. Considere una barra para la cual la primera ley es de la forma,

$$dU = dS + \tau dL,$$

donde  $\tau$  es la tensión y  $L$  es la longitud de la barra. Encuentre las ecuaciones de estado en la representación de la energía libre de Helmholtz,  $F(T, L)$ .

6. Para un sólido magnético se tiene que,

$$dU = TdS + \mathcal{H}d\mathcal{M},$$

Encuentre la entalpía,  $H(S, \mathcal{H})$  y sus ecuaciones de estado.

7. Suponga que un sistema magnético satisface la ecuación de Curie  $\mathcal{M} = c\mathcal{H}/T$ , donde  $\mathcal{M}$  es la magnetización,  $\mathcal{H}$  es la intensidad del campo magnético y  $c$  es una constante.

Muestre que para la entalpía,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{M}}\right)_T = -\frac{1}{c}\mathcal{M}T$$

8. Para un medio dieléctrico se tiene que,

$$dU = TdS + \mathcal{E}d\mathcal{P},$$

donde  $\mathcal{P}$  es la polarización y  $\mathcal{E}$  es la intensidad del campo eléctrico externo. Encuentre la energía libre de Gibbs y sus ecuaciones de estado.

9. Para un medio dieléctrico se tiene que,

$$\mathcal{P} = \frac{a\mathcal{E}}{T} + b\mathcal{E},$$

donde  $\mathcal{P}$  es la polarización,  $\mathcal{E}$  es la intensidad del campo eléctrico externo y  $a, b$  son constantes que dependen del material. Encuentre el calor absorbido por el sistema durante un proceso a  $\mathcal{E}$  constante, en el cual la temperatura aumenta al doble.

10. Para un sistema de  $N$  osciladores armónicos clásicos e indistinguibles, la energía libre de Helmholtz está dada por,

$$F = Nk_B T \ln \left( \frac{\hbar\omega}{k_B T} \right),$$

donde  $\omega$  es la frecuencia de los osciladores y  $\hbar$  es la constante de Plank. Encuentre las ecuaciones de estado, y muestre que  $U = Nk_B T$ .

# Capítulo 5

## Cambios de Entropía

### Objetivos

1. Expresar los cambios infinitesimales de la entropía en función de las variables independientes.
2. Usar las formas diferenciales apropiadas de la entropía para obtener relaciones entre los parámetros  $\beta$ ,  $\kappa_T$ ,  $C_V$  y  $C_p$ .
3. Obtener resultados análogos a los referidos en el punto anterior, para otro tipo de sistemas, como sistemas magnéticos, cuerdas elásticas y medios dieléctricos.
4. Obtener cambios de entropía en diferentes procesos cuasiestáticos reversibles.

## 5.1. Cambio de Entropía para $S(V, T)$ , $S(p, T)$ y $S(V, p)$

En termodinámica clásica lo que se determina son cambios en la entropía y no la entropía por sí sola. Como vimos en el Capítulo 3, el cambio de entropía,  $\Delta S$ , en un proceso reversible está dado por,

$$\Delta S = \int \frac{Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (5.1)$$

donde  $Q_{\text{rev}}$  es el calor transferido/cedido durante el proceso. En la práctica los procesos son irreversibles, afortunadamente la entropía es una función de estado; es decir, el valor de  $\Delta S$  depende únicamente de los estados de equilibrio iniciales y finales, y no de la trayectoria que los une. Por lo tanto, para determinar el cambio de entropía de un proceso irreversible, basta con tener los estados inicial y final, encontrar un proceso reversible que los conecte y usar la ecuación 5.1, de ahí la importancia de estudiar diversas maneras de encontrar cambios de entropía de procesos reversibles.

En procesos infinitesimales y reversibles, la forma funcional de la entropía, vista como una ecuación de estado es de gran utilidad. Supongamos que las variables independientes son  $V$  y  $T$ , por lo tanto,  $S = S(V, T)$ , entonces<sup>1</sup>,

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \quad (5.2)$$

De las relaciones de Maxwell en la representación  $(N, V, T)$  (energía libre de Helmholtz), se sabe que  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ . Por otro lado, de la ecuación 5.1 se tiene que  $\delta Q = T dS$ , y dado que la capacidad caorífica en un proceso a  $V$  constante está dada por,  $C_V = \left(\frac{\delta Q}{\delta T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ , entonces, la ecuación anterior toma la forma<sup>2</sup>,

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa_T} dV. \quad (5.3)$$

Lo cual proporciona una manera de determinar los cambios de entropía en términos de parámetros que dependen de las propiedades del sistema, mismos que pueden determinarse experimentalmente, tales como,  $C_V$ ,  $\beta$  y  $\kappa_T$ . Lo anterior, nos recuerda el caso en que escribíamos las formas diferenciales de las ecuaciones de estado en términos de susceptibilidades, calores específicos, módulos de elasticidad, etc.

<sup>1</sup>Para los propósitos de este documento, se trabaja con sistemas simples, homogéneos y, en la mayoría de los casos, se consideran dos o tres variables independientes para facilitar los cálculos.

<sup>2</sup>Se usan las definiciones  $\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  y  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$ , así como la relación cíclica para obtener  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ .

## PROBLEMA 1

Use la ecuación 5.3 para determinar el cambio de entropía del PROBLEMA 2 del Capítulo 3.

**Solución.** Como la temperatura es constante, la ecuación 5.3 se reduce a,

$$dS = \frac{\beta}{\kappa_T} dV$$

Para el gas ideal,  $\beta = 1/T$  y  $\kappa_T = 1/p$ , estos se obtienen a partir de la ecuación  $PV = nRT$ . Por lo tanto,

$$\Delta S = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{p}{T_0} dV = \int_{V_0}^{2V_0} \frac{nR}{V} dV = nR \ln 2.$$

Supongamos, ahora,  $S = S(T, P)$ . Entonces,

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (5.4)$$

La primera derivada puede identificarse como  $C_p/T$ , y para el otro término usamos la relación de Maxwell correspondiente, en este caso, obtenida a partir de la representación  $(N, p, T)$  (de la energía libre de Gibbs); es decir,  $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\beta V$ . De manera que,

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \beta V dp. \quad (5.5)$$

En cuanto a  $S = S(p, V)$ , procediendo de la misma manera, se tiene,

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp. \quad (5.6)$$

En este caso, no contamos con potenciales termodinámicos que sean función de  $p$  y  $V$ , las cuales son variables canónicas conjugadas; por lo tanto, no hay relaciones de Maxwell para las derivadas parciales en Ec. 5.6. Usar relaciones cíclicas tampoco es conveniente. Sin embargo, podemos usar las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \frac{1}{\beta V}, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V \kappa_T}{T \beta}.\end{aligned}\tag{5.7}$$

Con base en lo anterior, la Ec. 5.6 puede escribirse como,

$$dS = \frac{C_p}{T\beta V} dV + \frac{C_V \kappa_T}{T\beta} dp.\tag{5.8}$$

Las ecuaciones 5.3, 5.5 y 5.8, son de gran utilidad para encontrar los cambios de entropía en procesos cuasiestáticos (infinitesimales) y reversibles entre dos estados de equilibrio; en cada caso, se consideraron fluidos donde las variables independientes fueron  $V$  y  $T$ ,  $p$  y  $T$ , o bien,  $p$  y  $V$ . Si consideramos, ahora, otros sistemas termodinámicos, podemos proceder de manera similar para obtener los cambios de entropía; procurando, en cada caso, escribir las formas diferenciales en términos de variables de estado y parámetros que pueden determinarse experimentalmente. Cabe mencionar, que las formas diferenciales de la entropía resultan de gran utilidad para estudiar procesos adiabáticos, pues en esos casos  $\delta Q = TdS = 0$ ; así como para obtener varias identidades de gran utilidad.

## PROBLEMA 2

Obtener el cambio de entropía de un gas de esferas duras cuya presión aumenta al doble durante un proceso isocórico. La ecuación de estado para este gas es  $p = \frac{Nk_B T}{V-b}$ , donde  $b$  es una constante. ¿Cuánto vale la temperatura final?

**Solución.** El problema sugiere que consideremos a  $p$  y  $V$  como variables independientes, de manera que los cambios de entropía pueden obtenerse a partir de la Ec. 5.8. Dado que, a partir de la ecuación de estado para este gas se obtiene,

$$\beta = \frac{V-b}{TV}, \quad \kappa_T = \frac{V-b}{pV},$$

la Ec. 5.8 toma la siguiente forma,

$$dS = \frac{C_p}{V-b} dV + \frac{C_V}{p} dp.$$

Para un proceso isocórico  $dV = 0$ ; por lo tanto,

$$\Delta S = \int_{p_0}^{2p_0} \frac{C_V}{p} dp.$$

Al igual que para un gas ideal, tenemos que  $C_V = \text{cte}$ . Por lo tanto,

$$\Delta S = C_V \ln 2$$

Finalmente, de la ecuación de estado del gas de esferas duras, vemos que si la presión aumenta al doble, manteniendo el volumen constante, entonces la temperatura final también será el doble de la inicial, *i.e.*,  $T = \frac{2p_0(V-b)}{Nk_B}$ .

### PROBLEMA 3

Para un sistema magnético, obtener las formas diferenciales para  $S(\mathcal{H}, T)$ ,  $S(\mathcal{M}, T)$  y  $S(\mathcal{H}, \mathcal{M})$ . Donde  $\mathcal{H}$  es la intensidad del campo magnético externo,  $\mathcal{M}$ , es la magnetización y  $T$  la temperatura. En cada caso, exprese los resultados en términos de los parámetros siguientes:

$$\chi_T = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}} \right)_T, \quad \alpha_{\mathcal{H}} = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}, \quad C_{\mathcal{M}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}}, \quad C_{\mathcal{H}} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}.$$

**Solución.** Sea  $S = S(\mathcal{H}, T)$ , entonces,

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T d\mathcal{H} = \frac{C_{\mathcal{H}}}{T} dT + \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{H} = \frac{C_{\mathcal{H}}}{T} dT + \alpha_{\mathcal{H}} d\mathcal{H}.$$

Donde se usó la relación de Maxwell,  $\left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}} \right)_T = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}}$ , la cual se obtiene en la representación de la energía libre de Gibbs ( $G = G(T, \mathcal{H})$ ).

Sea  $S = S(\mathcal{M}, T)$ , entonces,

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} dT + \left( \frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}} \right)_T d\mathcal{M} = \frac{C_{\mathcal{M}}}{T} dT - \left( \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right)_{\mathcal{M}} d\mathcal{M} = \frac{C_{\mathcal{M}}}{T} dT + \frac{\alpha_{\mathcal{H}}}{\chi_T} d\mathcal{M}.$$

Donde se usó la relación de Maxwell,  $\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_T = -\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}}$ , la cual se obtiene en la representación de la energía libre de Helmholtz ( $F = F(T, \mathcal{M})$ ); también, se usó la relación cíclica  $\left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{M}}\right)_{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial \mathcal{H}}\right)_T = -1$ .

Sea  $S = S(\mathcal{M}, \mathcal{H})$ , entonces,

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{M}}\right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{M} + \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{\mathcal{M}} d\mathcal{H} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{M}}\right)_{\mathcal{H}} d\mathcal{M} + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{\mathcal{M}} d\mathcal{H} \\ &= \frac{C_{\mathcal{H}}}{T\alpha_{\mathcal{H}}} d\mathcal{M} - \frac{C_{\mathcal{M}}\chi_T}{T\alpha_{\mathcal{H}}} d\mathcal{H}. \end{aligned}$$

#### PROBLEMA 4

Considere un gas ideal. Demuestre que para un proceso adiabático reversible  $PV^\gamma = cte$ , donde  $\gamma = C_p/C_V$ .

**Solución.** La ecuación  $PV^\gamma = cte$ , junto con el hecho de que en un proceso adiabático  $dS = 0$ , sugiere que consideremos la ecuación 5.8, a partir de la cual se obtiene,

$$TdS = \frac{C_p}{\beta V} dV + \frac{C_V \kappa_T}{\beta} dp = 0,$$

de donde,

$$\frac{C_p}{C_V} \frac{1}{V} dV = -\kappa_T dp.$$

Para un gas ideal,  $\kappa_T = 1/p$ , entonces, de la ecuación anterior tenemos,

$$\gamma \frac{1}{V} dV = -\frac{1}{p} dp \Rightarrow \ln V^\gamma = -\ln p + c_1,$$

donde  $c_1$  es una constante de integración. Finalmente, lo anterior implica que,

$$\ln V^\gamma = \ln \frac{1}{p} + c_1 \therefore pV^\gamma = c_2.$$

Claramente,  $c_2 = \exp(c_1) = cte$ .

## PROBLEMA 5

Un material magnético obedece la ecuación de Curie  $\mathcal{M} = c\mathcal{H}/T$ , donde  $c$  es una constante que depende del material. Muestre que para un proceso adiabático se tiene,

$$dT = \frac{c\mathcal{H}}{C_{\mathcal{H}}T} d\mathcal{H}$$

**Solución.** De esta ecuación, identificamos a  $T$  y  $\mathcal{H}$  como variables independientes. Para un proceso adiabático tenemos  $TdS = 0$ , en este caso, con  $S(\mathcal{H}, T)$ . De la primera parte del PROBLEMA 3, tenemos,

$$TdS = C_{\mathcal{H}}dT + T\alpha_{\mathcal{H}}d\mathcal{H} = 0.$$

Para un sólido que obedece la ecuación de Curie,

$$\alpha_{\mathcal{H}} = \left( \frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{\mathcal{H}} = -\frac{c\mathcal{H}}{T^2} \therefore dT = \frac{c\mathcal{H}}{C_{\mathcal{H}}T} d\mathcal{H}.$$

## 5.2. Ejercicios Propuestos

1. Obtenga los cambios infinitesimales de la entropía, para una barra cuyas variables son la tensión,  $\tau$ , la longitud,  $L$  y la temperatura  $T$ . Considere los casos donde  $S(\tau, L)$ ,  $S(\tau, T)$  y  $S(L, T)$ . Escriba sus resultados en términos de las variables de estado, las capacidades caloríficas  $C_L$  y  $C_\tau$ , el coeficiente de dilatación lineal,  $\alpha = \frac{1}{L} \left( \frac{\partial L}{\partial T} \right)_\tau$ , y el módulo de Young,  $Y = \frac{L}{A} \left( \frac{\partial \tau}{\partial L} \right)_T$ .
2. En el espacio  $\tau$  vs.  $L$ , dibuje y describa un ciclo de Carnot operando en una banda elástica ideal, donde  $U = U(T)$  y la ecuación de estado está dada por  $\tau = kT(L - L_0)$ . Necesitará dibujar isotermas y adiabáticas, ya cuenta con la ecuación para dibujar unas, encuentre la ecuación para dibujar las otras.
3. Para un medio dieléctrico se tiene una ecuación de estado dada por<sup>3</sup>:

$$\mathcal{P} = \left( a + \frac{b}{T} \right) \mathcal{E},$$

<sup>3</sup>García Colín, 2008.

donde  $\mathcal{P}$  es la polarización,  $\mathcal{E}$  es la intensidad del campo eléctrico,  $a$  y  $b$  son constantes. Obtenga: (a) El calor transferido por el sistema cuando el campo cambia de  $\mathcal{E}_1$  a  $\mathcal{E}_2$ , durante un proceso reversible e isotérmico; (b) El cambio en la temperatura si, en vez del proceso isotérmico, se tiene uno adiabático.

4. Demuestre que para un fluido:

$$C_p(\kappa_T - \kappa_S) = TV\beta^2, \quad \kappa_T(C_p - C_v) = TV\beta^2$$

5. Demuestre que para un sistema magnético:

$$C_{\mathcal{H}}(\chi_T - \chi_S) = T\alpha_{\mathcal{H}}^2, \quad \chi_T(C_{\mathcal{H}} - C_{\mathcal{M}}) = T\alpha_{\mathcal{H}}^2$$

# Bibliografía

- [1] García-Colín, L. & Ponce-Ramírez L., (1984). Problemario de termodinámica clásica. Trillas, México.
- [2] De Pablo, J., & Schieber, J. (2014). Molecular Engineering Thermodynamics (Cambridge Series in Chemical Engineering). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9781139028325
- [3] Callen, Herbert B. (1985). Thermodynamics and an introduction to thermostatistics. New York: Wiley.