

TEMA 7 Epíleg.

1. Termodinàmica amb el gas de van der Waals

Problema 5 Tema 2 modificat: (a) Un mol gas de van der Waals, per al qual $C_v = 4.14 + 0.006 T$ cal/mol K, presenta inicialment una pressió P_0 i ocupa un volum $V=1$ L a la temperatura de 298 K. Aleshores, s'expansiona adiabàticament contra una pressió exterior constant, p_e , fins l'equilibri amb aquesta pressió exterior, on assoleix un volum de 3 L. Trobeu la temperatura final. (b) Si l'expansió adiabàtica s'hagués fet de manera reversible, des del mateix estat inicial fins un altre estat final amb el mateix volum 3 L (però diferent pressió i temperatura), quina seria la temperatura? Dades: considerem que el gas és CO_2 ($a=3.59$ at/L mol, $b=0.0427$ L/mol)

Caldrà obtenir primer una sèrie d'equacions per a aquest gas.

1. Expressió per a la diferencial total d'energia interna d'un gas de van der Waals

De la formulació conjunta de 1er i 2on principi: $dU = TdS - PdV$. Expressant $S(T, V)$:

$$dU = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] - PdV$$

Atès que: $\left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_V = c_v$, amb la relació de Maxwell, $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, tenim:

$$dU = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

Des de $P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ tenim que: $\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{v-b}$, i.e., $T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - P = \frac{RT}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}$,

$$dU = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

2. Expressió per a la diferencial total d'entalpia d'un gas de van der Waals

Des de: $dH = TdS + VdP$. Expressant $S(T, P)$, amb la relació de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$dH = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \right] + VdP = c_p dT - \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V \right] dP$$

$$dH = c_p dT - \left[\frac{RT}{P - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}} + V \right] dP$$

3. Expressió del treball adiabàtic reversible d'un gas de van der Waals

$$d'W = dU = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$$

4. Relació entre T i V en un procés adiabàtic reversible d'un gas de van der Waals

$$d'W = dU = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv = -PdV = - \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dV$$

$$\rightarrow c_v dT = - \frac{RT}{v-b} dV \rightarrow c_v \frac{dT}{T} = - \frac{RdV}{v-b}$$

Si és c_v ct., aleshores $c_v \ln \frac{T_2}{T_1} = R \ln \frac{v_1-b}{v_2-b}$. És a dir: $\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1-b}{v_2-b} \right)^{R/c_v}$.

5. Resolució problema 5

(a) $W_{ad} = p_e \Delta v = p_e(3 - 1) = 2p_e$; també $W_{ad} = -\Delta U$

Adés hem vist que per a un gas de van der Waals, $dU = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$. Per tant,

$$\int_{T_0}^{T_f} c_v dT + \int_{v_0}^{v_f} \frac{a}{v^2} dv = -2p_e = -2 \left(\frac{RT_f}{v_f - b} - \frac{a}{v_f^2} \right)$$

$$\text{Solve} \left[\int_{t_0}^{t_f} c_v[t] dt + \int_{v_0}^{v_f} \frac{a}{v^2} dv + 2 \left(\frac{R t_f}{v_f - b} - \frac{a}{v_f^2} \right) = 0, t_f \right]$$

$$\{\{t_f \rightarrow -2069.32\}, \{t_f \rightarrow 241.389\}\}$$

Per tant, $T_f = 241.4 \text{ K}$

(b) $dU = -Pdv$, des de $dU = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$ i l'eq. de van der Waals: $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$

$$c_v dT + \frac{a}{v^2} dv = - \left(\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \right) dv \rightarrow c_v dT = - \frac{RT}{v-b} dv$$

$$\int_{T_0}^{T_f} \frac{c_v}{RT} dT = - \int_{v_0}^{v_f} \frac{dv}{v-b}$$

$$\text{eq} = \text{Refine} \left[\int_{t_0}^{t_f} \frac{c_v[t]}{R t} dt + \int_{v_0}^{v_f} \frac{1}{v-b} dv, t_f > 0 \right]$$

$$-11.6421 + 0.00301963 t_f + 2.08354 \text{Log}[t_f]$$

$$\text{FindRoot}[\text{eq} = 0, \{t_f, 240\}]$$

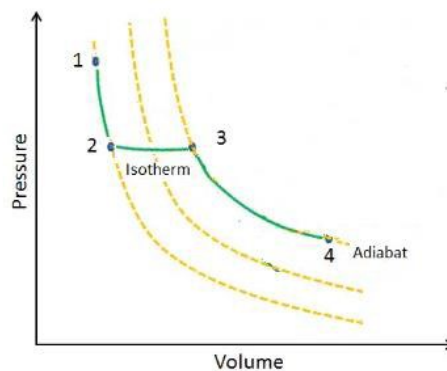
$$\{t_f \rightarrow 199.916\}$$

Per tant, $T_f = 199.9 \text{ K}$

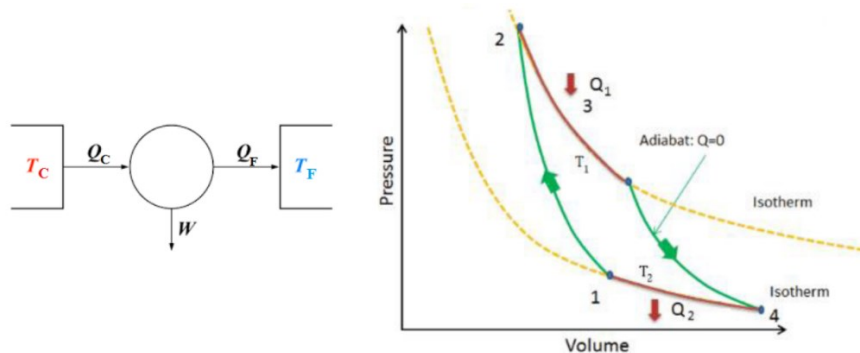
2. Tercer principi de la termodinàmica

La tercera llei de la termodinàmica se presenta de vegades com la impossibilitat d'assolir el zero absolut de temperatura.

Aquest resultat però es pot inferir de la segona llei de la termodinàmica, formulada aquesta com la impossibilitat de construir un dispositiu d'operació cíclica que absorbeix energia neta en forma de calor d'un únic dipòsit tèrmic i lliura una quantitat equivalent de treball a l'exterior. En la figura hi ha representat un procés cíclic reversible monoterm (entenent per monoterm aquell cicle en el qual el sistema torna a l'estat inicial i al llarg del procés sols bescanvia calor amb únic focus de calor a la temperatura T . En la figura es bescanvia calor des de 2 a 3). Aleshores, considerem el camí 1-2-3-4. Una volta en 4, l'única manera de tornar a 1 i que el cicle siga monoterm és desfent el camí (no podem transitar adiabàticament entre dues adiabàtiques!). Aleshores, concloem que l'àrea que tanca el cicle (és a dir el treball net del cicle) és zero.



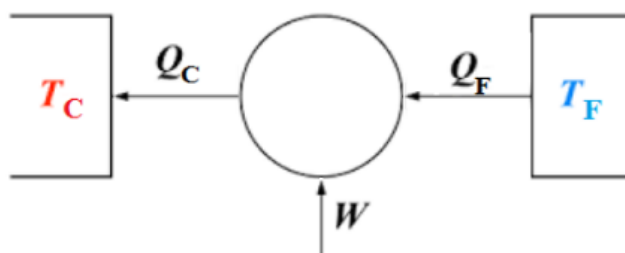
Cal doncs considerar almenys un cicle entre dos focus. El cicle de major rendiment entre dos focus és el cicle de Carnot:



Aquesta màquina tèrmica ideal funciona amb un rendiment $\eta = \frac{W}{Q_C} = 1 - \frac{T_F}{T_C}$. Si imaginem que pot existir un focus fred a la temperatura $T_F = 0K$, aleshores resulta que $\eta = 1$, cosa que vol dir que el calor que es transfereix al dipòsit de baixa temperatura és zero (si $\eta = 1$ aleshores $W = Q_C$ i, en conseqüència, $Q_F = 0$). Això implica, de facto, que la màquina tèrmica absorbeix una energia finita en forma de calor d'una única font de calor i proporciona una quantitat equivalent de treball a l'exterior, cosa que definitivament viola la segona llei de la termodinàmica.¹

¹ Com hem esmentat adés, si el procés és monoterm, el treball, que és l'àrea tancada pel cicle, és zero.

Com a resultat d'açò, la suposició feta sobre que pot existir un focus a la temperatura $T_F = 0K$ no pot ser certa. Per tant, tot pareix indicar que és impossible assolir el zero absolut de temperatura.²



La inversa termodinàmica del motor tèrmic és la nevera (figura anterior). En aquest cas ens interessa extreure calor del dipòsit fred. De nou, la màxima eficiència s'aconsegueix amb la màquina de Carnot. Ara però l'eficiència és: $\eta = \frac{Q_F}{W} = \frac{T_F}{T_C - T_F}$, que tendeix a zero a mesura que T_F s'aproxima a zero Kelvin. En conseqüència, no podem construir un dispositiu que permeti refrigerar fins a zero Kelvin, atès que a mesura que ens acostem a $T_F = 0$ l'eficiència de la nevera se fa zero, $\eta \rightarrow 0$. Si l'eficiència se fa zero caldrà un treball infinit per aconseguir extreure una quantitat finita de calor del focus fred que permeti reduir en una quantitat finita la seua temperatura quan el sistema està en les rodalies del zero absolut.

Alternativament, ens podem aproximar al tercer principi des de l'equació de Gibbs-Helmholtz,³ $G = H + T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$, que pot ser escrita en el límit de temperatura zero en la forma:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{G - H}{T}$$

Atès que $G = H + TS \rightarrow G - H = TS$. Per tant, acceptant que S no pot ser infinita, el límit de la dreta és de tipus $\frac{0}{0}$. Apliquem doncs la regla de l'Hopital, i.e., derivem numerador i denominador per T (a P constant):

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{G - H}{T} = \lim_{T \rightarrow 0} \frac{d(G - H)}{dT} = \lim_{T \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \right] \rightarrow \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = 0$$

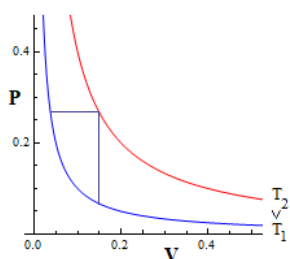
Com $c_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P$, concloem que $\lim_{T \rightarrow 0} c_p = 0$. De manera anàloga, a partir de $F = U + T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V$, podem demostrar, seguint els mateixos passos, que: $\lim_{T \rightarrow 0} c_v = 0$

Si escrivim $dS = \frac{d'Q_r}{T}$, aleshores, en processos a P ct., tenim $dS = c_p d\ln T$. Anàlogament, si és V ct., aleshores $dS = c_v d\ln T$. En qualsevol dels dos casos, si $T \rightarrow 0$ les capacitats calorífiques se fan zero, cosa que implica $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$. És a dir, que la isoterma $T = 0$ és també adiabàtica. Per calcular aquest $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$ integrem per exemple al llarg d'una isòbara: $\Delta S = \bar{c}_p \Delta(\ln T)$, on $\bar{c}_p$

² Aquest argument que fou presentat per Nernst en 1912, fou qüestionat més tard per Einstein pel fet que la isoterma a $0K$ és també adiabàtica, cosa que fa difícil dissenyar, de facto, aquest experiment (veure més detalls en M. L. Boas, Am. J. Phys. 28 (1960) 675).

³ Més detalls en el capítol 7 de M. Criado-Sancho & J. Casas-Vázquez, Termodinámica Química i de los procesos irreversibles, Addison-Wesley Iberoamericana Madrid 1988.

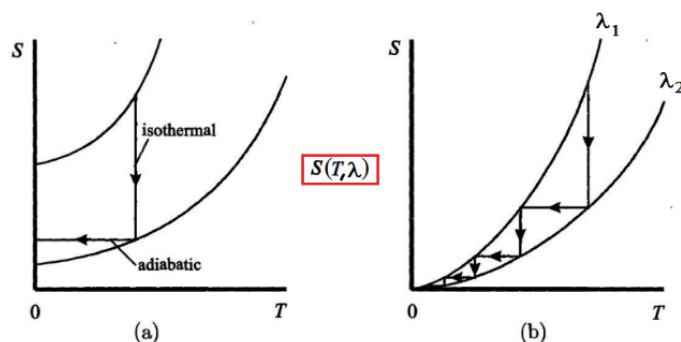
és la mitjana de la c_p en l'interval d'integració. Atès que si $T \rightarrow 0$ aleshores $\bar{c}_p \rightarrow 0$ açò implica $\Delta S \rightarrow 0$. Una alternativa d'arribar a aquest resultat la podem veure en la figura següent:



En la figura representem dues isoterms a baixes temperatures. La de color blau té menor temperatura que la de color roig. En el límit $T \rightarrow 0$ aquesta línia blava s'apegaria als eixos i tindria forma angular, mentre que la de temperatura un poc superior seria suau.

Aleshores podem calcular ΔS en la isoterma inferior com la suma $dS_p = c_p d\ln T$ al llarg de la línia horitzontal més $dS_v = -c_v d\ln T$ al llarg de la vertical⁴: $dS = (c_p - c_v) d\ln T$. Si mantenim fix $d\ln T \neq 0$ a la vegada que fem que $T_1 \rightarrow 0$, aleshores $c_p \rightarrow 0$, $c_v \rightarrow 0$ i per tant $dS \rightarrow 0$.

Si la isoterma $T = 0$ és també adiabàtica és impossible refredar un sistema fins a 0 Kelvin amb un nombre finit d'etapes, com mostrem en la figura següent:



En la figura representem l'entropia com una funció $S(T, \lambda)$, on λ representa l'altra o altres coordenades termodinàmiques ($P, V, \dots$) necessàries per definir l'estat del sistema.

Una sèrie d'expansions adiabàtiques i compressions isotermes⁵ entre dos valors de volum van minvant la temperatura, però com les adiabàtiques i isotermes convergeixen a zero Kelvin, el nombre d'etapes per a assolir el zero absolut resulten ser infinites. Per tant, el zero se fa inaccessible.

Finalment, una manera més severa de formular el tercer principi (formulació de Planck) és afirmar que l'entropia és igual a zero a la temperatura del zero absolut. Si considerem la interpretació estadística de l'entropia, $S = k \ln \Omega$, aquesta formulació equival a afirmar que l'estat fonamental d'un sistema ha de ser no degenerat, cosa que sol ser generalment cert, segons la mecànica quàntica.⁶

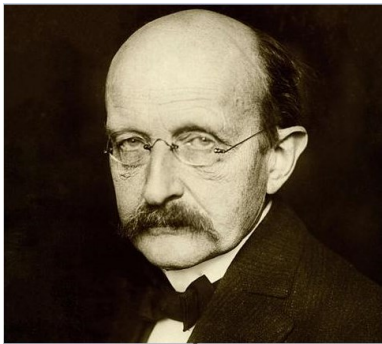
⁴ Adonem-nos que $d\ln T = \ln T_2 - \ln T_1$, per això el canvi de signe en dS_v .

⁵ Si considerem un gas ideal, l'expansió ($dV > 0$) adiabàtica ($d'Q = 0$) implica $dU = -pdV < 0$ i com $U(T)$ implica disminució de temperatura. En la compressió ($dV < 0$) isoterma ($dT = 0 \rightarrow dU = 0$) implica $dS = pdV < 0$ hi ha disminució d'entropia, cosa que justifica el gràfic emprat.

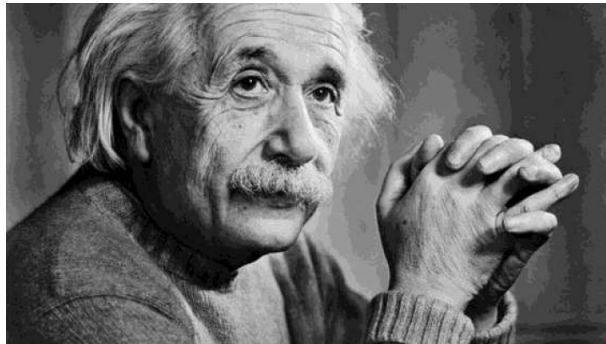
⁶ Cal dir que de vegades la degeneració de l'estat fonamental pot sobreviure si es protegeix amb algun tipus de simetria. Els sistemes amb estats fonamentals degenerats s'anomenen "topològicament ordenats" (X.-G. Wen). Aquests sistemes violarien de la Tercera Llei en la formulació de Planck.

Veiem doncs que, en certa manera, el 3er principi és conseqüència del segon principi i al tema 3 vam demostrar que el diferencial de calor de tots els sistemes simples admetia factor integrant, cosa equivalent a afirmar que el segon principi de la termodinàmica per a sistemes simples (T,P,V) és conseqüència del primer principi, de manera que podíem considerar el segon principi com una extensió de l'existència de factor integrant del calor a sistemes complexos descrits per la temperatura i més d'una variable intensiva (e.g T,P,V, τ ,S que representa un sistema que a més presenta tensió superficial τ que pot variar la seua superfície S).

Per tant podem dir que, en certa manera, la termodinàmica (almenys la termodinàmica de sistemes simples) deriva del primer principi que, establerta l'equivalència mecànica del calor amb l'experiment de Joule, no és més que postular que per a qualsevol sistema el treball adiabàtic és funció d'estat. No és d'estranyar doncs que la termodinàmica siga un pilar fonamental de la física. Tant és així que Planck, 30 anys després de publicar la seua fórmula del cos negre formula que és la pedra angular sobre la que va emergir la mecànica quàntica, en una carta dirigida al seu col·lega Robert Williams en la que li escrivia del que li rondava pel cap quan feu el descobriment diu textualment: *Jo vaig assumir les dues lleis de la Termodinàmica. Cal conservar, crec, aquestes dues lleis sota qualsevol circumstància. Pel demés, estava disposat a sacrificar qualsevol de les meves conviccions sobre les lleis físiques.*



Max Planck



Albert Einstein

Tanmateix, no és d'estranyar tampoc que la termodinàmica impressionés Albert Einstein fins el punt d'explicitar en els seus escrits la frase amb la que acabe aquest curs breu sobre termodinàmica clàssica:

Una teoria és més impressionant quan més gran és la simplicitat de les seves premisses, quan més diferents els tipus de conceptes que relaciona, i quan més ampli és el seu àmbit d'aplicabilitat. Aquest és l'origen de la profunda impressió que em va causar la **termodinàmica clàssica**. És l'única teoria física universal de la que estic convençut que, dins el marc de l'aplicabilitat dels seus conceptes bàsics, mai serà enderrocada.