Tasques Termodinàmica curs 2020-2021

Adrià Vilanova Martínez

Tardor 2020

Tasca 1. En $1\,\mathrm{mm}^3$ d'aigua, quantes mol·lècules hi ha? I quina extensió conté tants grans de sorra com mol·lècules contè la gota d'aigua?

La densitat de l'aigua és $\rho \approx 1\,\mathrm{g\,cm^{-3}}$, i el volum ocupat és $V = 1\,\mathrm{mm}^3 = 10^{-3}\,\mathrm{cm}^3$. Per tant:

$$m = \rho V = 1\,\mathrm{g\,cm^{-3}} \cdot 10^{-3}\,\mathrm{cm}^3 = 10^{-3}\,\mathrm{g}$$

La massa molar de l'aigua és $M \approx 18\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ i sabem que en un mol hi ha N_A mol·lècules (on N_A és el nombre d'Avogadro), així que:

$$n = N_A\,\mathrm{mol}^{-1}\frac{m}{M} \approx 6.022 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}\frac{10^{-3}\,\mathrm{g}}{18\,\mathrm{g\,mol^{-1}}} \approx 3.3 \times 10^{19}\ \text{mol·lècules}$$

Com vam acordar a classe, suposarem que la platja té una profunditat de $10\,\mathrm{m}$, i la platja és rectangular amb una amplada de $100\,\mathrm{m}$, i que el volum d'un gra de sorra és d'$1\,\mathrm{mm}^3$. A més, suposarem també que una gota d'aigua té un volum d'$1\,\mathrm{mm}^3$.

El volum de la platja en funció de la llargada en metres, x, serà $V_{\text{platja}} = 10 \cdot 100\,\mathrm{m}^2 \cdot x = 10^3\,\mathrm{m}^2 \cdot x$.

El volum d'un gra de sorra és $V_{\text{gra}} = 1\,\mathrm{mm}^3 = 10^{-9}\,\mathrm{m}^3$. Per tant, si suposem que tots els grans de sorra ocuparan el volum de la platja sense deixar cap forat, el nombre de grans de sorra serà de

$$n_{\text{grans}} = \frac{V_{\text{platja}}}{V_{\text{gra}}}$$

Com, segons l'enunciat, tenim el mateix nombre de grans de sorra que de mol·lècules en una gota d'aigua, tenim que $n = n_{\text{grans}}$ i, llavors:

$$n = \frac{V_{\text{platja}}}{V_{\text{gra}}} = \frac{10^3\,\mathrm{m}^2 \cdot x}{V_{\text{gra}}} \implies$$

$$\implies x = \frac{n\,V_{\text{gra}}}{10^3\,\mathrm{m}^2} = \frac{3.3 \times 10^{19} \cdot 10^{-9}\,\mathrm{m}^3}{10^3\,\mathrm{m}^2} \approx 33 \times 10^6\,\mathrm{m} = 33\,000\,\mathrm{km}$$

Si tinguéssim en compte que entre grans de sorra poden haver forats, la llargada de la platja seria encara més gran que els $33\,000\,\mathrm{km}$ que hem calculat.

En conclusió, hem pogut observar com el nombre de mol·lècules d'aigua en només 1 mil·límetre és extraordinàriament gran.

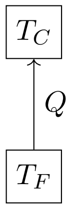
Tasca 2. Calculeu els graus de llibertat g que té una proteina com la barnasa que té un $C_p \approx 1000\,\mathrm{cal\,mol^{-1}\,K^{-1}}$.

Com hem demostrat a classe, pels gasos ideals $C_V = \frac{g}{2}nR$, on g és el nombre de graus de llibertat. Aleshores, suposant que la barnasa es comportés com un gas ideal, per $n = 1$ mol·lècula tenim:

$$C_V = \frac{g}{2}R \implies g = \frac{2C_V}{R} \approx \frac{2 \cdot 1000\,\mathrm{cal\,mol^{-1}\,K^{-1}}}{1.987\,\mathrm{cal\,mol^{-1}\,K^{-1}}} \approx 1007 \text{ graus de llibertat}$$

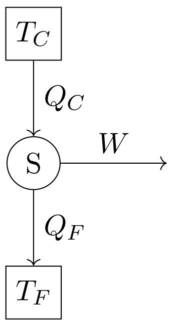
Tasca 3. Expresseu en les vostres pròpies paraules [$\neg$(CLAUSIUS) $\implies$ $\neg$(KELVIN)], que és la demostració de [(KELVIN) $\implies$ (CLAUSIUS)].

Si no es satisfà la hipòtesi de Clausius, això vol dir que en unes condicions concretes existeix una transformació termodinàmica l'únic resultat de la qual és el flux espontani de calor Q d'una font freda a una font calenta.



Aleshores, el nostre objectiu és, a partir d'aquest fet, arribar a la conclusió que no se satisfà Kelvin, és a dir, que en certes condicions sigui possible fer una transformació termodinàmica, l'únic resultat de la qual sigui la conversió de la calor Q en treball W.

Definim la següent transformació termodinàmica a partir del Cicle de Carnot:



On convenim que $Q_F = Q$ i, per tant, $Q_C = Q + W$.

Si realitzem les dues transformacions termodinàmiques anteriors alhora, el resultat serà que estem realitzant la següent transformació termodinàmica:

T_C

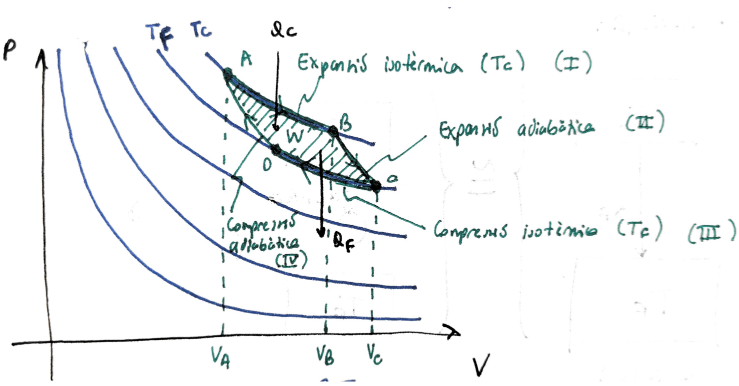
$Q_C = Q + W - Q = W$

S $\longrightarrow$ W

T_F

I aquesta transformació termodinàmica compleix justament l'enunciat negat de Kelvin (és una transformació íntegra de calor en trebeall), que era justament el que volíem veure.

Tasca 4. Calculeu les Q_C, Q_F i W del Cicle de Carnot per T_F, T_C qualsevols. Demostreu que $\frac{Q_C}{Q_F} = \frac{T_C}{T_F}(= f(T_C, T_F))$



Pel Cicle de Carnot tenim:

$$\begin{cases} Q_C = \int_{V_A}^{V_B} P\,dV = \int_{V_A}^{V_B} \frac{nRT_C}{V}\,dV = nRT_C \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right) \\ Q_F = -\int_{V_C}^{V_D} P\,dV = -nRT_F \log\left(\frac{V_D}{V_C}\right) \\ W = Q_C - Q_F \end{cases}$$

Com és un cicle de Carnot, i tenint en compte que estem considerant processos isotèrmics intercalats amb processos adiabàtics, donats V_A i V_B podem determinar V_C i V_D.

Per V_B tenim que $P_B = \frac{nRT_C}{V_B}$. Aleshores, si fem l'expansió adiabàtica amb PV^γ constant, $P_C V_C^\gamma = P_B V_B^\gamma$. I com volem arribar a T_F al punt C, $P_C V_C = nRT_F$. Juntant les dues darreres expressions obtenim que

$$V_C^{\gamma-1} = \frac{P_B V_B^\gamma}{nRT_F} \implies V_C = \left(\frac{P_B V_B^\gamma}{nRT_F}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = \left(\frac{T_C V_B^{\gamma-1}}{T_F}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} = V_B \left(\frac{T_C}{T_F}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Si intercanviem els subíndexs B per A i els subíndexs C per D, obtenim el resultat anàleg:

$$V_D = V_A \left(\frac{T_C}{T_F}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}}$$

Aleshores:

$$\frac{V_D}{V_C} = \frac{V_A}{V_B}$$

Substituïnt a l'equació per la Q_F obtenim:

$$Q_F = nRT_F \ \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)$$

I per tant, fent el quocient de Q_C i Q_F obtenim:

$$\frac{Q_C}{Q_F} = \frac{nRT_C \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)}{nRT_F \log\left(\frac{V_B}{V_A}\right)} = \frac{T_C}{T_F}$$

Tasca 5. Tenint en compte que:

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right) \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{3}$$

Comproveu que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \tag{4}$$

Apliquem $\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_V$ a (2) i $\left(\frac{\partial}{\partial V}\right)_T$ a (3). Obtenim:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \dfrac{1}{T}\left(\dfrac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} + \left(\dfrac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right) - \dfrac{1}{T^2}\left(\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right) \\ \dfrac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \dfrac{1}{T}\dfrac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} \end{cases}$$

Aleshores, per (1) (Teorema de Schwarz), igualant les anteriors expressions tenim:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

Tasca 6. Calculeu $C_P - C_V$ per l'equació de Van der Waals, partint de l'expressió (4) i sabent que:

$$C_P - C_V = \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{5}$$

L'equació de Van der Waals és:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

on $v = \frac{V}{n}$.

Sabem que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = T\frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}$$

Ara calculem la derivada de V respecte T a pressió constant utilitzant la regla de la cadena d'Euler:

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T &= -1 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V &= \frac{v-b}{R} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{n(v-b)^2} + \frac{2a}{nv^3} = -\frac{1}{n}\left(\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right) & \end{aligned}\right\} \implies$$

$$\implies \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T} = \frac{1}{\frac{v-b}{R}\frac{1}{n}\left(\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right)}$$

Finalment:

$$C_P - C_V = \left(P + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(P + \frac{a}{v^2}\right)\left(\frac{1}{\frac{v-b}{R}\frac{1}{n}\left(\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right)}\right) =$$

$$= \frac{\frac{RT}{v-b}}{\frac{v-b}{R}\frac{1}{n}\left(\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right)} = \frac{R}{\frac{(v-b)^2}{RT}\frac{1}{n}\left(\frac{RT}{(v-b)^2} - \frac{2a}{v^3}\right)} = \frac{nR}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{v^3RT}}$$

Tasca 7.

a) Demostreu:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] \tag{7}$$

<u>**Indicació:**</u> Expreseu l'entropia en funció de P i T, i feu les substitucions adients tenint en compte que:

$$dS = \frac{dU + dV}{T} \tag{8}$$

b) A partir del Teorema de Schwarz

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$$

veieu que això implica que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \tag{9}$$

Fem les descomposicions de la diferencial exterior de $U(P,T)$ i la diferencial exterior de $V(P,T)$:

$$\begin{cases} dU = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT \\ dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \end{cases}$$

Ara substituïm aquestes expressions a l'expressió (8), que s'ha derivat a partir del primer principi de la Termodinàmica:

$$dS = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT\right]\right] =$$
$$= \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] dP + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT$$

Fem la descomposició de la diferencial exterior de $S(P,T)$:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT$$

Si igualem per components les dues expressions anteriors arribarem a les igualtats (6) i (7) que buscàvem a l'apartat a.

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]\right\} =$$
$$= -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T} + P\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}\right] =$$

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial P}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\right\} =$$
$$= \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 U}{\partial P \partial T} + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}\right]$$

Aplicant el Teorema de Schwarz podem igualar ambdues expressions:

$$-\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right] = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \implies \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Substituint aquesta expressió a (6) obtenim finalment:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \frac{-T}{T}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Tasca 8. Investigueu pel vostre compte si $K_T \to 0$ en el límit $T \to 0$.

Utilitzarem el resultat (9) de la tasca 7.b) per demostrar que aquest límit és cert.

$$K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} = -\frac{1}{V}\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$$

Ara calcularem la derivada parcial de l'entropia:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{\partial}{\partial T}\left[C_V \cdot \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + nR\log\left(\frac{v-b}{v_0-b}\right) + s_0\right] = \frac{C_V}{T}$$

Finalment,

$$K_T = -\frac{1}{VT\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$$

que divergeix quan $T \to 0$.

Tasca 9.

a) Calculeu l'equació d'estat a partir de $\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V$ i demostreu que és $U = \frac{V}{1+e^{\frac{1}{k_B T}}}$

$$S(U,V) = VK_B\left[\log\left(\frac{1}{1-f(U,V)}\right) + f(U,V)\log\left(\frac{1-f(U,V)}{f(U,V)}\right)\right]$$

on $f(U,V) := \frac{U}{V}$.

$$\frac{1}{T} = VK_B\left[\frac{1}{1-f(U,V)}\partial_U f(U,V) + \partial_U f(U,V)\log\left(\frac{1-f(U,V)}{f(U,V)}\right) + \dots\right.$$

$$\left.\dots - f(U,V)\partial_U f(U,V)\frac{1}{1-f(U,V)} - f(U,V)\partial_U f(U,V)\frac{1}{f(U,V)}\right] =$$

$$= K_B\left[\frac{1}{1-f(U,V)} + \log\left(\frac{1-f(U,V)}{f(U,V)}\right) - f(U,V)\frac{1}{1-f(U,V)} - f(U,V)\frac{1}{f(U,V)}\right] =$$

$$= K_B\left[\frac{1}{1-\frac{U}{V}} + \log\left(\frac{1-\frac{U}{V}}{\frac{U}{V}}\right) - \frac{U}{V}\frac{1}{1-\frac{U}{V}} - \frac{U}{V}\frac{1}{\frac{U}{V}}\right] =$$

$$= K_B\left[\frac{V}{V-U} + \log\left(\frac{V}{U}-1\right) - \frac{U}{V-U} - 1\right] = K_B\left[\log\left(\frac{V}{U}-1\right)\right] \implies$$

$$\implies \frac{1}{K_BT} = \log\left(\frac{V}{U}-1\right) \implies \frac{V}{U} - 1 = e^{\frac{1}{K_BT}} \implies$$

$$\implies \frac{V}{U} = 1 + e^{\frac{1}{K_BT}} \implies U = \frac{V}{1+e^{\frac{1}{K_BT}}}$$

b) Calculeu P a partir de l'expressió $P = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U$

$$S(U,V) = VK_B\left[\log\left(\frac{1}{1-f(U,V)}\right) + f(U,V)\log\left(\frac{1-f(U,V)}{f(U,V)}\right)\right] \implies$$

$$\frac{P}{K_BT} = V\left[\frac{1}{1-f(U,V)}\partial_V f(U,V) + \partial_V f(U,V)\log\left(\frac{1-f(U,V)}{f(U,V)}\right) + \dots\right.$$

$$\left.\dots - f(U,V)\partial_V f(U,V)\frac{1}{1-f(U,V)} - f(U,V)\partial_V f(U,V)\frac{1}{f(U,V)}\right] + \dots$$

$$\dots + \log\left(\frac{1}{1-f(U,V)}\right) + f(U,V)\log\left(\frac{1-f(U,V)}{f(U,V)}\right) =$$

$$= V\left[\frac{1}{1-\frac{U}{V}}\left(-\frac{U}{V^2}\right) + \left(-\frac{U}{V^2}\right)\log\left(\frac{1-\frac{U}{V}}{\frac{U}{V}}\right) - \frac{U}{V}\left(-\frac{U}{V^2}\right)\frac{1}{1-\frac{U}{V}} - \frac{U}{V}\left(-\frac{U}{V^2}\right)\frac{1}{\frac{U}{V}}\right] + \dots$$

$$\dots + \log\left(\frac{1}{1-\frac{U}{V}}\right) + \frac{U}{V}\log\left(\frac{1-\frac{U}{V}}{\frac{U}{V}}\right) =$$

$$= -\frac{U}{V}\left[\frac{1}{1-\frac{U}{V}} + \log\left(\frac{1-\frac{U}{V}}{\frac{U}{V}}\right) - \frac{U}{V}\frac{1}{1-\frac{U}{V}} - \frac{U}{V}\frac{1}{\frac{U}{V}}\right] + \log\left(\frac{1}{1-\frac{U}{V}}\right) + \frac{U}{V}\log\left(\frac{1-\frac{U}{V}}{\frac{U}{V}}\right) =$$

$$= -\frac{U}{V}\left[\frac{V}{V-U} + \log\left(\frac{\frac{V-U}{V}}{\frac{U}{V}}\right) - \frac{U}{V}\frac{V}{V-U} - 1\right] + \log\left(\frac{V}{V-U}\right) + \frac{U}{V}\log\left(\frac{\frac{V-U}{V}}{\frac{U}{V}}\right) =$$

$$= -\frac{U}{V}\left[\frac{V}{V-U} + \log\left(\frac{V}{U}-1\right) - \frac{U}{V-U} - 1\right] + \log\left(\frac{V}{V-U}\right) + \frac{U}{V}\log\left(\frac{V}{U}-1\right) =$$

$$= -\frac{U}{V}\log\left(\frac{V}{U}-1\right) + \log\left(\frac{V}{V-U}\right) + \frac{U}{V}\log\left(\frac{V}{U}-1\right) = \log\left(\frac{V}{V-U}\right) \implies$$

$$\implies P = K_B T \log\left(\frac{V}{V-U}\right)$$

c) Calculeu K_T a partir de l'expressió $K_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

d) Calculeu μ a partir de l'expressió $\mu = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$

De l'apartat a), tenim:

$$T = \frac{1}{K_B}\frac{1}{\log\left(\frac{V}{U}-1\right)}$$

D'on podem calcular el coeficient de Joule:

$$\mu = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{1}{K_B\left(\log\left(\frac{V}{U}-1\right)\right)^2 (V-U)}$$

e) Calculeu C_v a partir de l'expressió $C_v = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Derivant el resultat final de l'apartat a) obtenim:

$$C_v = -\frac{V}{K_B T^2}\frac{e^{\frac{1}{K_B T}}}{\left(1+e^{\frac{1}{K_B T}}\right)^2}$$

f) Calculeu C_p a partir de l'expressió $C_p = \frac{dQ}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

g) Calculeu $C_p - C_v$ i comproveu que és major que 0.

h) Demostreu que

$$\lim_{T\to 0} S(U,V), C_v, C_p = 0$$

és a dir, que es satisfà el tercer principi de la Termodinàmica.

$$S(U,V) = K_B V\left[\log\left(\frac{V}{V-U}\right) + \frac{U}{V}\log\left(\frac{V-U}{U}\right)\right] =$$

$$= K_B V\left[\log\left(\frac{V}{V-\frac{V}{1+e^{\frac{1}{K_B T}}}}\right) + \frac{1}{1+e^{\frac{1}{K_B T}}}\log\left(\frac{U\left(1+e^{\frac{1}{K_B T}}\right)-U}{U}\right)\right] =$$

$$= K_B V\left[\log\left(\frac{1}{1-\frac{1}{1+e^{\frac{1}{K_B T}}}}\right) + \frac{1}{1+e^{\frac{1}{K_B T}}}\frac{1}{K_B T}\right] =$$

$$= V\left[K_B\left(\log(1) - \log\left(1-\frac{1}{1+e^{\frac{1}{K_B T}}}\right)\right) + \frac{T^{-1}}{1+e^{\frac{1}{K_B T}}}\right] =$$

$$= V\left[-K_B\log\left(\frac{1+e^{\frac{1}{K_B T}}-1}{1+e^{\frac{1}{K_B T}}}\right) + \frac{T^{-1}}{1+e^{\frac{1}{K_B T}}}\right] =$$

$$= V \left[-K_B \log \left(\frac{e^{\frac{1}{K_B T}}}{1 + e^{\frac{1}{K_B T}}} \right) + \frac{T^{-1}}{1 + e^{\frac{1}{K_B T}}} \right]$$

Definim ara el canvi de variables $\lambda := T^{-1}$ per treballar amb un límit tendint a l'infinit, que és més còmode de manipular que si tendeix a 0. Aleshores:

$$\lim_{T \to 0} S(T) = \lim_{\lambda \to \infty} S(\lambda) = \lim_{\lambda \to \infty} V \left[-K_B \log \left(\frac{e^{\frac{\lambda}{K_B}}}{1 + e^{\frac{\lambda}{K_B}}} \right) + \frac{\lambda}{1 + e^{\frac{\lambda}{K_B}}} \right]$$

Com que es compleix que el volum és un valor fitat en un entorn obert de $T = 0$, que l'exponencial és un infinit d'ordre superior que qualsevol polinomi i que l'exponencial sumada a una constant és un infinit del mateix ordre que l'exponencial, obtenim que el resultat del límit és:

$$\lim_{\lambda \to \infty} S(\lambda) = 0 \implies \lim_{T \to 0} S(T) = 0$$

En el cas de C_V hem de fer el mateix canvi de variables, fet que ens fa obtenir la següent expressió:

$$C_V = -\frac{V\lambda^2}{K_B} \frac{e^{\frac{\lambda}{K_B}}}{\left(1 + e^{\frac{\lambda}{K_B}}\right)^2}$$

Aleshores, calculem el següent límit:

$$\lim_{\lambda \to \infty} \frac{\lambda^2}{e^{\frac{\lambda}{K_B}}} = 0$$

on hem usat de nou el fet que l'exponencial és un infinit d'ordre superior a un polinomi.

Ara manipularem aquest límit usant de nou el fet que l'exponencial sumada a una constant és un infinit del mateix ordre que l'exponencial i que el volum està fitat en un entorn del 0, per veure que és el mateix límit que el que volíem calcular:

$$0 = \lim_{\lambda \to \infty} \frac{\lambda^2}{e^{\frac{\lambda}{K_B}}} = \lim_{\lambda \to \infty} \frac{\lambda^2 e^{\frac{\lambda}{K_B}}}{\left(e^{\frac{\lambda}{K_B}}\right)^2} = \lim_{\lambda \to \infty} \frac{\lambda^2 e^{\frac{\lambda}{K_B}}}{\left(e^{\frac{\lambda}{K_B}}\right)^2} = \lim_{\lambda \to \infty} \frac{\lambda^2 e^{\frac{\lambda}{K_B}}}{\left(1 + e^{\frac{\lambda}{K_B}}\right)^2} =$$

$$= \lim_{\lambda \to \infty} \frac{V\lambda^2 e^{\frac{\lambda}{K_B}}}{K_B \left(1 + e^{\frac{\lambda}{K_B}}\right)^2} = \lim_{\lambda \to \infty} C_V = \lim_{T \to 0} C_V$$

Tasca 10. Evaleu l'expressió

$$\frac{\partial G_{total}}{\partial x_s} = 0$$

Si definim $g_s := u_s - Ts_s + \frac{P}{\rho_s}$ **(energia lliure de Gibbs específica) i** $g_l := u_l - Ts_l + \frac{P}{\rho_l}$**, proveu que la condició d'equilibri és**

$$g_s = g_l$$

Evaluem l'expressió:

$$0 = \frac{\partial G_{total}}{\partial x_s} = M\partial_{x_s}\left[x_s(u_s - Ts_s) + (1 - x_s)\cdot(u_l - Ts_l) + P\left(\frac{x_s}{\rho_s} + \frac{1 - x_s}{\rho_l}\right)\right] =$$

$$= M\left[u_s - Ts_s - u_l + Ts_l + P\left(\frac{1}{\rho_s} - \frac{1}{\rho_l}\right)\right] \iff$$

$$\iff u_s - Ts_s + \frac{P}{\rho_s} = u_l - Ts_l + \frac{P}{\rho_l} \underset{\text{(def)}}{\iff} g_s = g_l$$