

isentálpicas, que el resultado puede ser un aumento de la temperatura, una disminución de ella o incluso puede darse el caso que ella no varíe. En general es preferible hacer uso de estas curvas cuando se trata de determinar la variación de temperaturas en este tipo de procesos.

De (4.45) se obtiene que la condición para $\mu = 0$ es

$$T = \frac{1}{\beta}$$

que recibe el nombre de temperatura de inversión T_i .

En particular, para un gas ideal, se obtiene de (4.44) que $\mu = 0$, es decir, de acuerdo a (4.40), un gas ideal no varía su temperatura en este tipo de procesos. Las isentálpicas correspondientes son rectas $T = \text{cte}$.

Finalmente debemos recordar que en el efecto Joule-Thompson, por tratarse de una transformación adiabática no cuasiestática, se produce un aumento de la entropía del gas.

EJERCICIOS SOBRE EL CAPITULO 4.

En la resolución de problemas muy a menudo debemos hacer uso en general de transformaciones mediante la relación cíclica entre tres variables:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

la que nos permite escribir, por ejemplo

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = - \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = - \frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} = - \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y$$

cuando se usa en conjunto con la identidad del tipo

$$\frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x} = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$$

Para transformaciones de coordenadas se emplea también corrientemente la identidad con cuatro variables:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_u = +1$$

bajo la forma

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_u \equiv \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_u \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_u$$

Por último, cuando se desea relacionar una primera derivada del tipo $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y$ en que $u(x,y)$, con una derivada $\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y$ en que v también puede tomarse como $v(x,y)$ conviene escribir

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x dy$$

y formar directamente a partir de allí la relación buscada, ésto es:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_v$$

1. Deducir las ecuaciones de Maxwell M1, M2 y M4 a partir de M3.

Solución

a) M3 \longrightarrow M2

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ M3} ; \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \text{ M2}$$

De $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1$

se obtiene

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

y reemplazando en M3

$$- \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (i)$$

Descomponiendo luego $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S$ en el primer miembro (i) para hacer aparecer $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S$, mediante

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S$$

se obtiene:

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

y de aquí

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \quad (ii)$$

Pero

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

con lo cual (ii) se transforma en

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = - \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \quad (iii)$$

Ahora, de

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

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

con lo que se obtiene, finalmente de (iii)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P \quad \text{o sea M2}$$

b) M3 \longrightarrow M4

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad M3$$

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

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

Luego

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

que es M4

$$c) \quad M3 \longrightarrow M1$$

El procedimiento es exactamente el mismo que en los dos casos anteriores.

2. Demostrar la relación

$$\frac{1}{S^2} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_G = \frac{1}{S} \left(\frac{\partial V}{\partial G}\right)_P - \frac{V}{S^2} \left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_P$$

Solución:

$$\text{De } dG = VdP + SdT$$

$$dT = \frac{V}{S} dP - \frac{1}{S} dG$$

Aplicando la condición de exactitud de la diferencial dT:

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial G} \left(\frac{V}{S} \right) \right\}_P = - \left\{ \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{1}{S} \right) \right\}_G$$

$$\frac{1}{S^2} \left\{ S \left(\frac{\partial V}{\partial G} \right)_P - V \left(\frac{\partial S}{\partial G} \right)_P \right\} = \frac{1}{S^2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_G$$

$$\frac{1}{S^2} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_G = \frac{1}{S} \left(\frac{\partial V}{\partial G} \right)_P - \frac{V}{S^2} \left(\frac{\partial S}{\partial G} \right)_P$$

3. Demostrar que

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

Solución.

$$dG = VdP - SdT$$

de donde se tiene que

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

Tomando la derivada segunda con respecto a P nuevamente

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = - \frac{C_P}{T}$$

Luego

$$C_P = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

4. Demostrar que:

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

Solución.

$$De \quad dH = TdS + VdP$$

y tomando $P(T, V)$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV$$

Reemplazando en dH;

$$dH = TdS + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$$

de donde, para $T = \text{cte}$ podemos formar

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

y finalmente, mediante M3:

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

5. Demostrar que:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = -S + V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P$$

Solución:

a) De $dG = VdP - SdT$

puede formarse inmediatamente

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

y luego transformarse mediante M2 para llegar a

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

b) Otro procedimiento, considerado como más riguroso: de $dG = VdP - SdT$ y tomando $P = P(S, T)$,

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

de donde

$$dG = V\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_T dS + \{V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S - S\} dT \quad (1)$$

Aquí se ha obtenido $G = G(S, T)$

luego
$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_T dS + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S dT \quad (2)$$

de donde se obtiene por comparación de coeficientes entre (1) y (2):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = -S + V\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$$

y finalmente

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_S = -S + V\left(\frac{\partial G}{\partial V}\right)_P$$

6. Demostrar que:

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

Solución.

Formemos $\frac{C_p}{C_p - C_v}$ mediante las expresiones (4.19) y (4.20):

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

Dividiendo numerador y denominador del primer miembro por C_v y reordenando la expresión anterior,

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

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

en donde hemos hecho uso de M2.

Finalmente

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

7. Demostrar la relación:

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

Solución.

$$\text{De } dU = TdS - PdV$$

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

$$\begin{aligned} \text{y mediante M4} \quad &= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ &= V(\kappa P - \beta T) \end{aligned}$$

8. Demostrar, valiéndose de una de las ecuaciones TdS la relación

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

vista anteriormente al calcular el coeficiente de Joule-Thompson

Solución.

De la segunda ecuación TdS , (4.26):

$$TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

Se tiene además (4.3):

$$dH = TdS + VdP$$

combinando:

$$dH = C_p dT - \{ T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \} dP$$

en que $H = H(T, P)$

Por lo tanto

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

Comparando los coeficientes de dP en las expresiones de dH :

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

9. Demostrar que:

$$U = -T^2 \left\{ \frac{\partial (A/T)}{\partial T} \right\}_V$$

Solución.

De la definición de la función de Helmholtz

$$A = U - TS$$

de donde $U = A + TS$

Ahora, mediante (4.9)

$$U = A - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V$$

que puede escribirse como

$$U = -T^2 \left\{ \frac{\partial (A/T)}{\partial T} \right\}_V$$

como es fácil verificar por derivación dentro del paréntesis de llave.

10. Demostrar la relación termodinámica:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_H = T + \frac{PT}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T - \frac{PT}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + \frac{PT^2}{VC_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2$$

Indicación:

Demostrar previamente que:

$$a) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P = T - \frac{TP \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{C_P}$$

$$b) \quad \left(\frac{\partial U}{\partial H} \right)_S = - \frac{P}{V} \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \right]$$

Solución.

a) A partir de la relación fundamental (4.2):

$$dU = TdS - PdV$$

se puede formar inmediatamente

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

y mediante M2,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P &= T - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S \\ &= T + P \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \end{aligned}$$

Por último, mediante $C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$ y M4, llegamos a

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_P = T - \frac{PT \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{C_P}$$

que es la relación a).

b) A partir de la misma relación fundamental (4.2) se puede obtener también en forma inmediata:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S &= -P \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_S \\ &= -P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_S\end{aligned}$$

Pero, de las relaciones (4.8), $\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_S = \frac{1}{V}$ y de la relación (4.31)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

de este modo:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S = -\frac{P}{V} \frac{C_V}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

Pero C_V , obtenido de la relación (4.20) es:

$$C_V = C_P - T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

lo que permite transformar la expresión $\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S$ a:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S = -\frac{P}{V} \left\{ 1 - \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right\} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

y finalmente, reduciendo, queda demostrada la relación b),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S = -\frac{P}{V} \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T + \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \right\}$$

c) Para llegar a demostrar la ecuación del enunciado observamos, a partir de a) y b), que ello equivale a demostrar que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_H = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P - T \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S$$

Considerando $U(S, P)$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S dP$$

y a partir de ésta podemos formar

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_H &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H \\
 &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P + \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \right\} \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H \\
 &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P + \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S \left\{ \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_H \right\} \\
 &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P - \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P
 \end{aligned}$$

y finalmente, como de la relación (4.8), $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T$
llegamos a demostrar que efectivamente

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_H = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_P - T \left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_S$$

Reemplazando por último aquí las relaciones a) y b) se obtiene:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_H = T + \frac{PT}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T - \frac{PT}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{PT^2}{VC_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2$$

11. La función de Gibbs para un cierto gas viene dada por;

$$G = nRT \log P + A + BP + \frac{1}{2} CP^2 + \frac{1}{3} DP^3$$

donde A, B, C y D son funciones de la temperatura solamente.
Determinar la ecuación de estado del gas.

Solución.

$$\text{De } dG = VdP - SdT$$

$$\text{y } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT$$

se tienen las relaciones (4.10)

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

Por lo tanto, del enunciado se obtiene, por derivación con respecto a P y a T constantes

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = \frac{nRT}{P} + B + CP + DP^2$$

o sea

$$PV = nRT + BP + CP^2 + DP^3$$

12. Un sistema tiene su función de Gibbs dada por:

$$G = G_0 + a_1 T + a_2 P + \frac{1}{2} a_3 T^2 + a_4 TP + \frac{1}{2} a_5 P^2$$

con a_1 , a_2 , a_3 , a_4 y a_5 constantes.

Determinar $H(P, T)$ y $H(S, P)$

Solución.

a) Se pide expresar la función entalpía para ese sistema en función de P y T a partir de la información dada, o sea, $H(P, T)$.

Notamos primeramente que en el enunciado aparece $G(P, T)$

Ahora, de las definiciones (1.18) y (4.5)

$$G = H - TS$$

donde se obtiene

$$H = G + TS$$

Basta entonces determinar la función entropía S del sistema en función de P y T para llegar a $H(P, T)$.

Determinación de $S(P, T)$.

$$\text{De } dG = -SdT + VdP$$

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

Efectivamente, del enunciado se obtiene:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S = a_1 + \frac{1}{2} a_3 T + a_4 P$$

Finalmente

$$H = G + TS = G_0 + a_1 T + a_2 P + \frac{1}{2} a_3 T^2 + a_4 TP + \frac{1}{2} a_5 P^2 - \{a_1 T + a_3 T^2 + a_4 TP\}$$

o sea

$$H(P, T) = G_0 + a_2 P - \frac{1}{2} a_3 T^2 + \frac{1}{2} a_5 P^2$$

b) Para obtener $H(S, P)$ basta eliminar T entre la expresión de $H(P, T)$ y la de $S(P, T)$ que aparecen arriba.

13. Una sustancia tiene las siguientes propiedades:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = A + BV + CT$$

y

$$C_V = a + bV + cT + \frac{1}{2} d V^2 + eVT + \frac{1}{2} fT^2$$

$A, B, C, a, b, c, d, e, f,$ = constantes.

¿Qué relación debe existir entre los coeficientes?

Solución. Tenemos la expresión (4.24),

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V$$

Del enunciado: $\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = b + dV + eT$ y $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V = CT$

de modo que debe tenerse, igualando los segundos miembros

$$b + dV + eT = CT$$

de donde se obtiene que

$$\begin{aligned} b &= d = 0 \\ e &= C \end{aligned}$$

14. Un sistema tiene su entalpía dada por:

$$H = a_{00} + a_{10}P + a_{01}S + \frac{1}{2} a_{20}P^2 + a_{11}PS + \frac{1}{2} a_{02}S^2$$

con los a_{ij} constantes.

Deducir la ecuación de estado del sistema.

Solución.

$$De \quad dH = TdS + VdP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = a_{01} + a_{11}P + a_{02}S = T$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = a_{10} + a_{20}P + a_{11}S = V$$

Eliminando S entre estas dos ecuaciones se obtiene
 $f(P, V, T) = 0$.

15. La función de Helmholtz para un mol de un cierto gas está dada por:

$$A = -\left(\frac{a}{V}\right) - RT \log(V-b) + f(T)$$

donde a y b son constantes y $f(T)$ una función de la temperatura solamente.

Determinar la función de estado correspondiente.

Solución.

$$A = U - TS$$

$$dA = -PdV - SdT$$

$$A(V, T)$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT$$

luego:

$$P = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T$$

con lo que se obtiene $P(V,T)$ que será la ecuación de estado pedida.

Así:

$$P = - \frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b}$$

o sea

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

que corresponde a un gas de van der Waals.

16. Se asegura que la ecuación de estado de una cierta substancia está dada por $v = V_0 - BP + CT$ y su energía interna por $U = DT - CPT$, donde A, B, C y D son constantes. Demostrar que esto no es correcto.

Solución.

La energía interna U viene dada en función de P y T .

Encontramos una relación termodinámica que permite calcular $\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T$ a partir de la ecuación de estado del sistema.

De la relación fundamental

$$dU = TdS - PdV$$

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

Mediante M4:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (1)$$

Ahora, del enunciado:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = - CT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = C$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -B$$

y según (i)

$$-CT = -CT + BP$$

de donde se obtiene que $B = 0$ ($P \neq 0$) y por lo tanto lo asegurado no era correcto.

17. Demostrar que si para una sustancia su energía interna es independiente del volumen, su ecuación de estado debe ser la forma $P = T f(V)$ en que $f(V)$ es una cierta función de V solamente.

Solución.

$$\text{Debe cumplirse que } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

De (4.18):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = 0$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{P}{T}$$

$$\frac{dP}{P} = \frac{dT}{T} \quad V = \text{cte.}$$

$$\text{Log } P = \text{Log } T + \text{Log } f(V)$$

$$P = T f(V)$$

18. Dado $C_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{a}{T^2}$ para un cierto gas.

a) Determinar la ecuación de estado del gas, con la condición T grande, gas \rightarrow gas ideal

b) Determinar $C_p = C_p(T, P)$.

Solución.

a) Partiendo de la expresión (4.44) deducida para el coeficiente de Joule-Thomson μ :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p} \{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V\}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V &= C_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \\ &= \frac{a}{T^2} \end{aligned}$$

De este modo:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} + \frac{a}{T^3}$$

y

$$dV = \frac{V}{T} dT + \frac{a}{T^3} dT \quad \text{a} \quad P = \text{cte.}$$

Para poder separar las variables e integrar posteriormente, resulta conveniente el cambio de variables definido por:

$$V = xT$$

Así:

$$x dT + T dx = x dT + \frac{a}{T^3} dT$$

$$dx = \frac{a}{T^4} dT$$

$$x = -\frac{a}{3T^3} + C(P)$$

$$\text{Luego} \quad \frac{V}{T} = -\frac{a}{3T^3} + C(P)$$

donde $C(P)$ es una constante de integración que depende de P . Para determinar $C(P)$, recurrimos a la condición T grande, gas \rightarrow gas ideal, esto es, para T grande el término

$\frac{a}{3T^3}$ se hace despreciable y $\frac{V}{T}$ es el correspondiente a un gas ideal: $V/T = \frac{nR}{P}$

$$\text{Luego} \quad \frac{nR}{P} = C(P)$$

$$\text{y} \quad PV = nRT - \frac{aP}{3T^2}$$

que es la ecuación de estado pedida:

$$b) \quad V = \frac{nRT}{P} - \frac{a}{3T^2}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} + \frac{2a}{3T^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = -\frac{2a}{T^4}$$

Mediante (4.23)

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P = \frac{2a}{T^3}$$

de donde, por integración obtenemos C_P :

$$C_P = \frac{2a}{T^3} P + C_0(T)$$

$$\text{Para } T \text{ grande} \quad C_P \rightarrow \frac{5}{2} nR \text{ y } C_0(T) = \frac{5}{2} nR$$

$$\text{y} \quad C_P = \frac{2a}{T^3} P + \frac{5}{2} nR$$

19. La energía de un sistema está dada por $U = bVT^4$ y su ecuación de estado por $PV = aU$, con a y b constantes.

Determinar el valor de a .

Solución.

Mediante la ecuación termodinámica de estado:

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

podemos determinar el valor de la constante "a".

$$\text{De } U = bVT^4$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = bT^4 \quad (ii)$$

La ecuación de estado del sistema resulta ser, eliminando U entre $U = bVT^4$ y $PV = aU$,

$$P = abT^4$$

de donde

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 4abT^3 \quad (iii)$$

Reemplazando (ii) y (iii) en (i) se obtiene

$$a = \frac{1}{3}$$

Obtenemos así que $P = \frac{1}{3} u$ en que $u = \frac{U}{V}$, la energía interna por unidad de volumen y como $u = bT^4$, el sistema es similar al descrito en el ejercicio N°13, cap.2, pág. 162.

20. Para una cierta sustancia homogénea se cumple la relación $2C_V\kappa = V\beta$. Si se comprime adiabáticamente y en forma reversible, demostrar que para variaciones pequeñas de volumen y temperatura, se puede escribir en forma aproximada:

$$\frac{\Delta T}{T} \approx -2 \frac{\Delta V}{V}$$

Solución.

De la primera ecuación TdS escrita en la forma (4.28):

$$dQ = TdS = C_V dT + \frac{R}{\kappa} T dV = 0$$

o sea

$$C_V \frac{dT}{T} + \frac{\beta}{\kappa} dV = 0$$

Pero para esta substancia $\frac{\beta}{\kappa} = \frac{2C_V}{V}$

Luego

$$C_V \left\{ \frac{dT}{T} + 2 \frac{dV}{V} \right\} = 0$$

que para pequeñas variaciones de T y V puede escribirse en forma aproximada:

$$\frac{\Delta T}{T} \approx - 2 \frac{\Delta V}{V}$$

Llamando $\frac{\Delta V}{V} 100 = \lambda\%$

$$\Delta T = - \frac{(2\lambda T)}{100}$$

Si $\lambda = - 0,1\%$ y $T = 15^\circ\text{C}$

$$\Delta T \approx \frac{2 \times 0,1 \times 288}{100} = 0,58^\circ\text{K}$$

21. Una substancia hipótetica presenta las siguientes características:

$$\kappa = \frac{a}{V} ; \quad \beta = \frac{2bT}{V} ; \quad C_V = cTV$$

donde a, b y c son constantes.

Calcular la ecuación de estado correspondiente, su entropía y determinar la relación que necesariamente debe cumplirse entre las constantes a, b y c.

Solución.

$$\begin{aligned} i) \quad dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP \\ &= V\beta dT - V\kappa dP \\ dV &= 2bTdT - a dP \end{aligned}$$

luego, integrando se obtiene la ecuación de estado

$$V = bT^2 - aP + V_0$$

en que V_0 es una constante.

ii) De la primera ecuación TdS en la forma (4.28)

$$TdS = C_V dT + \frac{\beta}{\kappa} T dV$$

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{\beta}{\kappa} dV$$

$$dS = cVdT + \frac{2b}{a} T dV$$

Para que esta diferencial sea exacta (integrable), debe cumplirse que

$$c = \frac{2b}{a} \quad \therefore \quad dS = \frac{2b}{a} d(TV)$$

y en esta forma, una vez integrada se obtiene:

$$S = \frac{2b}{a} TV + S_0$$

22. Experimentalmente se ha encontrado para un cierto gas (helio), que se cumple:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} + \frac{na}{T^2} \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -nT f(P)$$

en que a es una constante.

A bajas presiones, C_p es el correspondiente a un gas ideal monoatómico: $(5/2) nR$.

Determinar la ecuación de estado correspondiente y la expresión de C_p para cualquier presión y la entropía.

Solución.

i) Determinemos primeramente la forma de la función $f(P)$.

Se debe cumplir que $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial P \partial T}\right) = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T \partial P}\right)$

o sea

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

lo que conduce a:

$$f(P) = \frac{R}{P^2}$$

ii) Para determinar la ecuación de estado, integramos

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

Para esto, integramos primero $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ a P constante:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} + \frac{na}{T^2}$$

$$dV = \frac{nR}{P} dT + na \frac{dT}{T^2} \quad (P = \text{cte.})$$

$$V = \frac{nRT}{P} - \frac{na}{T} + \phi(P)$$

De aquí obtenemos $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nTR}{P^2} + \phi'(P)$$

que debe igualarse con

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{nTR}{P^2}$$

lo que da $\phi'(P) = 0$

$$\text{y } \phi(P) = \text{cte} = P_0$$

de modo que la ecuación de estado se reduce a

$$PV = nRT - \frac{naP}{T} + P_0$$

Si suponemos que si $p \rightarrow 0$, $PV \rightarrow nRT$, esto conduce a $P_0 = 0$

iii) De la relación (4.23)

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p$$

y

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} - \frac{na}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p = -\frac{2na}{T^3}$$

Luego

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = \frac{2na}{T^2}$$

$$dC_p = \frac{2na}{T^2} dp \quad ; \quad T = \text{cte.}$$

$$C_p = \frac{2naP}{T^2} + f(T)$$

$$p \rightarrow 0 \quad ; \quad C_p \rightarrow \frac{5}{2} nR \quad \text{y} \quad f(T) = \frac{5}{2} nR = \text{cte.}$$

$$\text{Finalmente} \quad C_p = \frac{2naP}{T^2} + \frac{5}{2} nR$$

iv) De la relación (4.29), $TdS = C_p dT - VT \beta dp$,

la ecuación de estado $PV = nRT - \frac{naP}{T}$

y la capacidad calorífica a presión constante

$$C_p = \frac{2naP}{T^2} + \frac{5}{2} nR$$

formamos

$$dS = \left(\frac{2naP}{T^2} + \frac{5nR}{2T}\right) dT - VT \beta dp$$

Pero
$$V\beta = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P} + \frac{na}{T^2}$$

luego

$$dS = \left(\frac{2naP}{T^3} - \frac{5}{2} \frac{nR}{T}\right) dT - \left(\frac{nR}{P} + \frac{na}{T^2}\right) dP$$

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

Integrando a P constante:

$$dS = \frac{2naPdT}{T^3} + \frac{5}{2} \frac{nR}{T} dT$$

$$S = -\frac{naP}{T^2} + \frac{5}{2} nR \text{ Log } T + f(P)$$

De

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\frac{na}{T^2} + f'(P)$$

que debe igualarse con la expresión

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{nR}{P} + \frac{na}{T^2}\right)$$

Se obtiene

$$f'(P) = -\frac{nR}{P} \quad f'(P) \equiv \frac{df(P)}{dP}$$

$$\text{o} \quad f(P) = -nR \text{ Log } P + \text{cte.}$$

Así:

$$S = -\frac{naP}{T^2} + \frac{5}{2} nR \text{ Log } T - nR \text{ Log } P + S_0$$

Si se deseara calcular la energía interna U, esto podría hacerse por ejemplo, de la relación (4.28):

$$TdS = C_V dT + T \frac{\beta}{\kappa} dV$$

como

$$TdS = dQ = dU + PdV$$

$$dU = C_V dT + \left(T \frac{\beta}{\kappa} - P\right) dV$$

Se necesitaría conocer C_V , lo que puede calcularse por ejemplo de $C_p - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa}$

$$C_V - C_p = \frac{TV\beta^2}{\kappa}$$

23. Para un gas se tiene:

$$\kappa = \frac{1}{p} + \frac{a}{V} \quad \text{y} \quad \beta = \frac{nR}{pV}$$

y a bajas presiones $pV \rightarrow nRT$.

Determinar la ecuación de estado.

Solución.

Como siempre

$$dV = V\beta dT - V\kappa dp$$

$$dV = \frac{nR}{p} dT - \frac{V}{p} dp - a dp$$

La integración resulta inmediata si ordenamos:

$$pdV + Vdp = nRdT - a p dp$$

$$d(pV) = nRdT - a p dp$$

$$pV = nRT - \frac{1}{2} a p^2 + \text{cte.}$$

$p \rightarrow 0, pV \rightarrow nRT$; luego $\text{cte} = 0$

$$\text{y} \quad pV = nRT - \frac{1}{2} a p^2$$

24. Se suele tomar como medida de la variación de temperatura en un proceso de compresión adiabática el coeficiente

$$\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$$

Probar que

$$\mu_s - \mu = \frac{V}{C_p}$$

en que μ es el coeficiente de Joule-Thomson.

Solución.

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

Pero, según (4.44),

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - V \right]$$

Luego

$$\mu_s - \mu = \frac{V}{C_p}$$

25. El coeficiente de Joule-Thomson

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - 1 \right]$$

puede emplearse para determinar la temperatura absoluta T . Considerese cualquier parámetro arbitrario fácilmente medible (t) que dependa de la temperatura (por ejemplo la altura de una columna de mercurio). Todo lo que se sabe es que t es alguna función de T , $t = t(T)$.

a) Expresar μ en función de t y de $\mu' = \left(\frac{\partial t}{\partial P}\right)_H$,

$$C_p' = \left.\frac{\partial Q}{\partial t}\right|_P, \quad \beta' = V^{-1} (\partial V / \partial t)_P \text{ y la derivada } \frac{dt}{dT}.$$

b) Integrando la expresión obtenida en a), demostrar que es posible determinar T correspondiente a cualquier valor de t si se conoce $t = t_0$ cuando $T = T_0$. (Por ejemplo cuando $T = 273,16^\circ\text{K}$, punto triple del agua).

Solución.

$$a) \quad \frac{dT}{dt} \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right)_H = \frac{V}{\left(\frac{dQ}{dt} \right)_P} \left(\frac{T}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_P \frac{dt}{dT} - 1 \right)$$

$$\mu' = \frac{V}{C'_P} \left(T\beta' \frac{dt}{dT} - 1 \right)$$

$$b) \quad \frac{\mu' C'_P}{V} = T\beta' \frac{dt}{dT} - 1$$

$$\frac{\mu' C'_P}{V} + 1 = T\beta' \frac{dt}{dT}$$

$$\frac{dT}{T} = \frac{\beta' dt}{1 + \frac{\mu' C'_P}{V}}$$

$$\text{Log } T = \int_{t_0}^t \frac{\beta' dt}{1 + \frac{\mu' C'_P}{V}} + \text{Log } K$$

Para $t = t_0$, $T = T_0$ y $\text{Log } K = \text{Log } T_0$

Luego

$$\text{Log } T = \int_{t_0}^t \frac{\beta' dt}{1 + \frac{\mu' C'_P}{V}} + \text{Log } T_0$$

Poniendo

$$x = \int_{t_0}^t \frac{\beta' dt}{1 + \frac{\mu' C'_P}{V}}$$

$$T = T_0 e^x$$

Comentario: Si bien es cierto que para un gas ideal el coeficiente de Joule-Thomson es nulo, para un gas real sin embargo se tiene

$$\mu' = \left(\frac{\partial t}{\partial P} \right)_H \neq 0$$

y en principio es medible con un grado de precisión arbitrario. Determinando entonces μ' , β' y C_p mediante una escala empírica de temperaturas, la integral puede calcularse y permitir la determinación de la escala absoluta de temperaturas en forma empírica.

El método sin embargo no permite alcanzar a temperaturas muy bajas donde toda la materia se encuentra en forma condensada.

26. Para un mol de una sustancia simple se tiene la relación $u = 3Pv$.

Demostrar que si $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ es constante entonces

$$P^{3\gamma} V^{\gamma} = F(T)$$

en que $F(T)$ es una función de la temperatura únicamente.

Solución.

$$u = 3Pv \longrightarrow h = u + Pv = 4Pv$$

en que:

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v = 3v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \quad \text{y} \quad c_p = 4P \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

De la condición $\gamma = \text{cte}$ se obtiene:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{4P}{3v} \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v} = - \frac{4P}{3v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = \gamma = \text{cte.}$$

De donde se obtiene la ecuación diferencial, a $T = \text{cte}$,

$$4 \frac{dv}{v} + 3\gamma \frac{dP}{P} = 0$$

y finalmente, por integración

$$V^{\kappa} P^{3\gamma} = F(T)$$

27. Se ha determinado para un cierto gas que su energía interna queda expresada en función de T y P por la expresión:

$$U = cT + \frac{2}{9} a P^3 + U_0$$

en que U_0 es una constante.

Además se ha logrado determinar asimismo que

$$\beta = \frac{R}{PV} \quad \text{y} \quad \kappa = \frac{1}{P} + \frac{aP}{V}$$

Calcular en función de T y P las expresiones correspondientes para C_p y C_v .

Solución.

$$\text{De } dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

formamos

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

$$\text{Despejando } \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V :$$

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

Pero

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T \frac{1}{V\kappa}$$

y

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\beta$$

Luego

$$C_V = c + \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T \frac{\beta}{\kappa}$$

$$= c + \frac{2a P^3 R}{3(V + aP^2)P}$$

Para expresar C_V en función sólo de T y P debemos determinar la ecuación de estado del gas.

$$dV = V\beta dT - V\kappa dP \quad (i)$$

Integrando a P constante:

$$V = \frac{RT}{P} + f(P)$$

$$\text{o} \quad PV = RT + F(P) \quad \text{en que } F(P) = Pf(P)$$

De aquí obtenemos $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$:

$$P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + V = F'(P)$$

o sea

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{F'(P) - V}{P} \quad (ii)$$

Pero de (i) podemos también escribir

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -V\kappa = -\frac{V}{P} - aP \quad (iii)$$

Iguando (ii) y (iii)

$$-\frac{V}{P} - aP = \frac{F'(P) - V}{P}$$

$$F'(P) = -aP^2$$

$$F(P) = -\frac{a}{3} P^3 + \text{cte.}$$

De modo que la ecuación de estado se transforma en

$$PV = RT + \frac{a}{3} P^3 + \text{cte.}$$

Luego $C_v = c + \frac{2aP^3R}{3RT + 2aP^3 + K}$ con $K = \text{cte.}$

Ahora, de $dU = TdS - PdV$

$$TdS = dU + PdV$$

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

o $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

$$\therefore C_p = c + R$$

28. Para un sistema homogéneo, formado por una sustancia pura, se sabe que la función $A = U - TS$ está dada por la expresión

$$A = av^2 - bT^2 - cT \log R - RT \log v + A_0$$

en que a , b y c y A_0 son constantes y A representa la función de Helmholtz para un mol.

Se pide calcular, en función de las variables T y v , expresiones para C_v , C_p , κ , β y U para n moles.

Solución.

a) Ecuación de estado:

Se tiene de (4.9):

$$\left(\frac{\partial A}{\partial v} \right)_T = -P$$

o sea

$$2av - \frac{RT}{v} = -p$$

Finalmente:

$$pv = RT - 2av^2 \quad (i)$$

b) Energía interna u.

También de (4,9) se tiene:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_v = -S$$

de donde se obtiene, para un mol:

$$s = 2bT + c \log T + R \log v + c \quad (ii)$$

Pero

$$u = A + Ts$$

$$u = av^2 - bT^2 - cT \log T - RT \log v + A_0 + 2bT^2 + \\ + cT \log T + RT \log v + cT$$

$$u = av^2 + bT^2 + cT + A_0$$

c) Calor molar c_v .

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v = 2bT + c$$

d) Calor molar c_p .

Por ejemplo de

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\ = T \left\{ 2b + \frac{c}{T} + \frac{R}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \right\}$$

Pero, de la ecuación de estado:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p + \frac{4av}{RT}} = \frac{Rv}{RT + 2av^2}$$

Luego

$$c_p = 2bT + \frac{R^2 T}{RT + 2av^2} + C$$

$$\begin{aligned} e) \quad \beta &= \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \\ &= \frac{1}{v} \frac{Rv}{RT + 2av^2} \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{R}{RT + 2av^2}$$

$$f) \quad \kappa = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

De la ecuación de estado (i):

$$P \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T + v = - 4a v \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

Luego:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = - \frac{v}{P + 4av} = - \frac{v^2}{RT + 2av^2}$$

y

$$\kappa = \frac{v}{RT + 2av^2}$$

De este modo, para n moles se tiene:

$$PV = nRT - \frac{2a}{n} v^2$$

$$U = \frac{a}{n} v^2 + bnT^2 + cnT + nA$$

$$C_v = 2bnT + cn$$

etc.

29. Se ha determinado para una cierta substancia que el coeficiente de dilatación térmica y el coeficiente de compresibilidad quedan expresados por $\beta = 3/T$ y $\kappa = 2/(P+b)$ respectivamente, siendo b una constante. Se ha determinado también que cuando $P \rightarrow 0$, el calor molar c_p para la misma substancia toma la forma $c_p = 6aT^2/b$ en que a es o-

tra constante. Finalmente para $T = 1$ y $p = 0$, el volumen molar $v = a/b^2$; se supone asimismo que cuando $T \rightarrow 0$ y $p \rightarrow 0$, la energía interna molar $u \rightarrow 0$ y cuando $T \rightarrow 0$, $s \rightarrow 0$ (entropía molar). Determinar la función de Gibbs para n moles de la sustancia en función de T y P , esto es, $G(T, P)$.

Solución.

Por definición

$$G = U + PV - TS$$

Se concluye que deberemos determinar $U(T, P)$; $V(T, P)$ y $S(T, P)$ para formar G .

a) Determinemos previamente la ecuación de estado $V(T, P)$ correspondiente a esta sustancia a partir de los coeficientes β y κ .

$$\text{De } V = V(T, P)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (1)$$

que de las definiciones de β y κ puede escribirse

$$dV = \beta V dT - \kappa V dP$$

o sea

$$\frac{dV}{V} = \beta dT - \kappa dP \quad (2)$$

Introduciendo los valores del enunciado para β y κ en (2) se obtiene:

$$\frac{dV}{V} = 3 \frac{dT}{T} - \frac{2}{P+b} dP$$

que por integración conduce a

$$\text{Log } V = 3 \text{ Log } T - 2 \text{ Log } (P+b) + \text{Log } K$$

o sea

$$V(P+b)^2 = KT^3 \quad (3)$$

Determinamos la constante de integración K en (3) mediante la condición:

$$T = 1, P = 0 \longrightarrow v = \frac{a}{b^2}$$

Para n moles, $V = \frac{na}{b^2}$ conduce a $K = na$

o sea, la ecuación de estado se convierte finalmente, para n moles de la sustancia en:

$$V(P+b)^2 = naT^3 \quad (4)$$

b) Determinación de $U(T,P)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \quad (5)$$

Para poder integrar la ecuación (5) debemos

expresar $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P$ y $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T$ en función de los datos.

De la primera y segunda ley combinadas

$$dU = TdS - PdV$$

obtenemos por el procedimiento usual:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= C_p - PV\beta \end{aligned} \quad (6)$$

y

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \\ &= -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + P\kappa V \\ &= -TV\beta + P\kappa V \end{aligned} \quad (7)$$

donde se ha hecho uso de las relaciones:

$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$; $\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ y de las definiciones de β y κ

Así:

$$dU = (C_p - \beta PV) dT + (-TV\beta + \kappa PV) dP \quad (8)$$

de (7):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T &= -TV\beta + \kappa PV \\ &= -3V + \frac{2PV}{P+b} \end{aligned}$$

Eliminando en seguida V por medio de la ecuación de estado (4):

$$\begin{aligned} V &= \frac{naT^3}{(P+b)^2} \\ y \quad \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T &= \frac{-3naT^3}{(P+b)^2} - \frac{2P}{P+b} \frac{naT^3}{(P+b)^2} \\ &= \frac{-naT^3(P+b)}{(P+b)^3} \quad (9) \end{aligned}$$

De aquí podemos obtener U integrando a T constante

$$\begin{aligned} dU &= - \frac{P+3b}{(P+b)^3} naT^3 dP \\ U &= -naT^3 \int \frac{P}{(P+b)^3} dP - 3nabT^3 \int \frac{dP}{(P+b)^3} + f(T) \end{aligned}$$

Mediante:

$$\int \frac{x dx}{(ax+b)^3} = \frac{b}{2a^2(ax+b)^2} - \frac{1}{a^2(ax+b)}$$

$$y \quad \int \frac{dx}{(ax+b)^3} = - \frac{1}{2a(ax+b)^2}$$

se obtiene:

$$\begin{aligned}
 U &= - naT^3 \left\{ \frac{b}{2(p+b)^2} - \frac{1}{p+b} \right\} + \frac{3nabT^3}{2(p+b)^2} + f(T) \\
 &= naT^3 \frac{p+2b}{(p+b)^2} + f(T) \quad (10)
 \end{aligned}$$

En esta etapa no puede aún determinarse la constante de integración $f(T)$ en la ecuación (10). Pero sí podemos calcular a partir de ella

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = 3 naT^2 \frac{p+2b}{(p+b)^2} + f'(T) \quad (11)$$

en que $f'(T) = \frac{df(T)}{dT}$

Pero $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$ puede determinarse a partir de (6) y con los datos del enunciado:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = c_p - \frac{3pV}{dT} = c_p - \frac{3pnaT^3}{T(p+b)^2} \quad (12)$$

Iguando (11) y (12):

$$c_p - \frac{3pnaT^3}{(p+b)^2} = 3naT^2 \frac{p+2b}{(p+b)^2} + f'(T) \quad (13)$$

Imponiendo la condición $p \rightarrow 0$, $c_p = \frac{6aT}{b}$ o $c_p = \frac{6naT^2}{b}$

$$\frac{6naT^2}{b} = 3naT^2 \frac{2b}{b^2} + f'(T)$$

de donde

$$f'(T) = \frac{d}{dT} \{f(T)\} = 0$$

lo que implica

$$f(T) = \text{cte.}$$

Luego, de (10):

$$U = naT^3 \frac{p+2b}{(p+b)^2} + \text{cte.} \quad (14)$$

Pero de las condiciones

$$T \rightarrow 0, P \rightarrow 0, U \rightarrow 0$$

se obtiene de (14) que $cte = 0$

o sea, finalmente:

$$U = naT^3 \frac{P+2b}{(P+b)^2} \quad (15)$$

c) Cálculo de $S(T,P)$.

Podemos obtener C_p para cualquier presión a partir de (13):

$$\begin{aligned} C_p &= \frac{3naT^2 P + 3naT^2 (P+2b)}{(P+b)^2} \\ &= \frac{6naT^2}{P+b} \end{aligned}$$

Pero $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$

$$\therefore \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{6naT}{P+b}$$

y $dS = \int \frac{6naT}{P+b} dT \quad \text{a } P = \text{cte.}$

$$\therefore S = \frac{3naT^2}{P+b} + \phi(P)$$

que con $T \rightarrow 0, S \rightarrow 0$ nos da $\phi(P) = 0$

y $S = \frac{3naT^2}{P+b} \quad (16)$

d) Cálculo de $G(T,P)$:

De

$$G = U + PV - TS$$

$$= naT^3 \frac{p+2b}{(p+b)^2} + \frac{pnaT^3}{(p+b)^2} - \frac{3naT^3}{p+b}$$

$$G(T, p) = - \frac{naT^3}{(p+b)} \quad (17)$$

que da una descripción termodinámica completa del sistema.

Comentario:

En la mayoría de las aplicaciones físicas resulta conveniente elegir T y p como variables independientes y trabajar con la función G .

En general resulta que conociendo uno cualquiera de los llamados potenciales termodinámicos, expresado en función de sus variables naturales o características, se tiene una descripción termodinámica completa del sistema.

Por ejemplo, de la ecuación fundamental.

$$dU = TdS - PdV$$

las variables características de la energía interna U resulta ser $U(S, V)$ y constituye un potencial termodinámico. En esta misma forma lo son $H(S, p)$, $A(T, V)$, $G(T, p)$ y $S(U, V)$ y contienen la misma información sobre el sistema. Conociendo uno de ellos se puede determinar cualquier propiedad de éste.