Termodinamica
Tarea 7

Sergio Montoya

Contents

Chapter 1

Tarea 7

Question 1: 7.2-1

En la vecindad inmediata del estado T_0,v_0 el volumen de un sistema particular se observa que corresponde con

$$v = v_0 + a(T - T_0) + b(P - P_0).$$

Calcule la transferencia de calor si el volumen del sistema es cambiado por un pequeño incremento

$$dv = v - v_0.$$

a una temperatura constante.

Solution:

Para este caso partimos de que

$$dQ = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

Lo cual, si hacemos uso del diagrama nemotécnico nos damos cuento que es equivalente a decir

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

que en este caso podemos despejar desde la ecuación del enunciado como sigue

$$(P - P_0) = \frac{v_0 + a(T - T)}{b} \Rightarrow P = \frac{V_0}{b} + \frac{aT}{b} - \frac{aT_0}{b} + P_0.$$

Note que al sacar la derivada todos estos términos se van a 0 excepto el segundo que simplemente queda como $\frac{a}{b}$ Ahora bien, reemplazando esto en la ecuación que encontramos antes nos queda

$$dQ = T\left(\frac{a}{b}\right) = \frac{T}{b}.$$

Question 2: 7.3-1

Los termodinámicos a veces se refieren a *"La primera ecuación TdS"* y *"La segunda ecuación TdS"*

$$TdS = Nc_v dT + \left(\frac{T\alpha}{k_T}\right) dV$$
$$TdS = Nc_p dT - TV\alpha dP$$

.

Derive estas ecuaciones

Solution:

En este caso podemos dividir este punto en referencia a las variables de las que depende la entropia. Por lo tanto nos queda

1. $S = S(T, V)$ Por lo tanto nos queda que

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

En este caso necesitamos entonces considerar la situación en la que nos encontramos debemos poner TdS por lo que tomando en cuenta las definiciones de $c_v = \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$ nos queda como

$$\begin{aligned} TdS &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \\ &= Nc_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \end{aligned}$$

Ahora bien, en este caso vemos que aun tenemos un volumen. Cosa que queremos desacernos para ello aplicamos el paso 4.

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

Ahora con esto podemos aplicar las definiciones de $k_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ y $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ lo que nos deja con

$$= Nc_p dT - T\left(\frac{V\alpha}{-Vk_t}\right) dV \tag{1.1}$$

$$= Nc_v dT + \frac{T\alpha}{k_T} dV \tag{1.2}$$

2. $S = S(T, P)$

En este caso nos queda que

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

Ahora bien, entonces teniendo esto ponemos TdS lo que nos queda

$$\begin{aligned} TdS &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \\ c_p &= \frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \\ \alpha &= \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ Tds &= Nc_p dT - TV\alpha dP \end{aligned}$$

Con esto entonces llegamos al resultado esperado.

Question 3: 7.3-2

Muestre que la segunda ecuación del problema $7.3-1$ te lleva directamente a

$$T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = cp - Tv\alpha\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v.$$

Comprobando entonces la ecuación 7.36

Solution:

Este punto es relativamente sencillo y consiste (en esencia) en pura algebra. En consecuencia no hablare demasiado y solo pondre el algebra (*Calla y Calcula*)

$$\begin{aligned}
TdS &= Nc_p dT - TV\alpha dP \\
T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= Nc_p - TV\alpha\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\
&= Nc_p + TV\alpha\left(\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}\right) \\
&= Nc_p - TNv\alpha\frac{\alpha}{k_T} \\
\frac{T}{N}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V &= c_v = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = c_p - T\frac{\alpha^2}{k_T}
\end{aligned}$$

Lo ultimo que nos faltaria para completar lo pedido seria despejar c_p

$$c_p = c_v - T\frac{\alpha^2}{k_T}$$

Question 4: 7.3-3

Calcula $\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_{T,N}$ en términos de las cantidades estándar c_p, α, k_T, T y P

Solution:

Este es otro ejercicio bastante calculista. El unico punto de verdadera interpretación física es que vamos a ignorar todos los terminos que tengan que ver con N dado que en la expresión de dH aparece dN que como N es constante todo lo que tenga que ver con el se va a 0.

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T &= T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\
&= T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\
&= -T\left(\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}\right) + V\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]^{-1} \\
&= T\frac{\alpha}{k_T} + V\left[-Vk_T\right]^{-1} \\
&= \frac{(T\alpha - 1)}{k_T}
\end{aligned}$$

Question 5: 7.3-4

Reduzca la derivada $\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_P$

Solution:

Segun las instrucciones debemos hacernos cargo primero de la entropia llevandola al numerador. Sin embargo, si nos esperamos un poquito y vemos el cuadro termodinamico primero notamos rapidamente que $\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_P = -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s$ por lo tanto, desarrollamos desde ahi lo que nos deja unicamente algebra

$$\begin{aligned} -\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s &= \frac{\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P} \\ &= \frac{T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P}{cp} \\ &= \frac{Tv\alpha}{c_P} \end{aligned}$$

Question 6: 7.3-6

Reduzca la derivada $\left(\frac{\partial s}{\partial f}\right)_P$

Solution:

Question 7: 7.4-1

En el analisis del experimento de Joule-Thomson nos pueden dar el volumen molar inicial y final del gas, en vez de la presión inicial y final. Exprese la derivada $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_h$ en terminos de c_P, α y k_T

Este es un punto curioso pero una vez mas, solo es rigurosamente algbraico por lo que se puede resolver poco a poco y en un solo desarrollo que es el siguiente:

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_h &= -\frac{\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T}{\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_V} \\
&= -\frac{T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T + v\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T}{T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v} \\
&= -\frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v + v\left[\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T\right]^{-1}}{c_v + v\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v} \\
&= -\frac{-T\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T} - \frac{1}{k_T}}{c_v - v\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T}} \\
\frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial P}\right)_T} &= \frac{v\alpha}{-vk_T} = -\frac{\alpha}{k_T} \\
&= -\frac{T\frac{\alpha}{k_T} - \frac{1}{k_T}}{c_v + v\frac{\alpha}{k_T}} \\
&= -\frac{\frac{T\alpha - 1}{k_T}}{c_v + v\frac{\alpha}{k_T}} \\
&= -\frac{T\alpha - 1}{c_v k_T + v\alpha}
\end{aligned}$$

Question 8: 7.4-8

Muestre que

$$\left(\frac{\partial c_P}{\partial P}\right)_T = -Tv\left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P\right]$$

y evalue esta cantidad en un sistema con ecuación de estado

$$P\left(v + \frac{A}{T^2}\right) = RT$$