Termodinámica - Guía 2

1. En la clase vimos las definiciones

$$c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P, \qquad c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v, \tag{1}$$

(notar que las cantidades extensivas han sido dividido por masa o número de moles para tener cantidades intensivas, y por eso tenemos $h$, $u$ y $v$ en vez de $H$, $U$, y $V$).

   (a) Use la primera ley de la termodinámica (en su versión infinitesimal) para demostrar que

$$c_P - c_v = \left[P + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P. \tag{2}$$

   (b) Demuestre que

$$c_P - c_v = -\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right]\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v. \tag{3}$$

2. La energía interna específica de un gas de van der Waals se expresa por

$$u = c_v T - \frac{a}{v} + \text{constante}. \tag{4}$$

Demuestre que para un gas de van der Waals,

$$c_P - c_v = R\frac{1}{1 - \frac{2a(v-b)^2}{RTv^3}}. \tag{5}$$

3. La ecuación de estado de cierto gas es $(P+b)v = RT$ y su energía interna específica viene dada por $u = aT + bv + u_0$.

   (a) Encuentre $c_v$.

   (b) Demuestre que $c_P - c_v = R$.

   (c) Utilizando la siguiente ecuación:

$$c_v\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = -\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + P\right], \tag{6}$$

   demuestre que $Tv^{R/c_v} = $ constante.

4. (a) Demuestre que

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -c_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h. \tag{7}$$

   (b) Demuestre que

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_P = c_P - P\beta v. \tag{8}$$

5. (a) Demuestre que la entalpía específica del gas del problema 3 puede escribirse en la forma $h = (a+R)T + $ constante.

(b) Determine $c_P$.

(c) Utilizando la ecuación

$$c_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = -\left[\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T - v\right], \tag{9}$$

demuestre que $T(P+b)^{-R/c_P} = \text{constante}$. (d) Demuestre que $(\partial h/\partial v)_P = c_P T/v$.

6. Se define la compresibilidad isotérmica así

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T, \tag{10}$$

por lo tanto $\kappa = 1/K$ donde $K$ es el módulo de compresibilidad que vimos en la clase.

(a) Demuestre que

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\mu_{JK} c_P, \tag{11}$$

donde $\mu_{JK}$ es el coeficiente de Joule-Thomson: $\mu_{JK} = (\partial T/\partial P)_h$.

(b) Demuestre que

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_v = c_P\left[1 - \frac{\beta\mu}{\kappa}\right]. \tag{12}$$

(c) Demuestre que

$$\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_T = \frac{\mu c_P}{v\kappa}. \tag{13}$$

(d) Demuestre que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_h = \frac{\mu}{\mu v\beta - v\kappa}. \tag{14}$$

7. (a) Calcule $\kappa$ y $\beta$ para un gas ideal. Muestre que el módulo de compresibilidad $K = P$ para un gas ideal.

(b) Una sustancia tiene $K = v/a$ y $\beta = 2bT/v$ donde $a$ y $b$ son constantes y $v$ es el volumen molar ($v = V/n$). Muestre que la ecuación de estado es

$$v - bT^2 + aP = \text{cte}. \tag{15}$$

(c) Muestre que para un gas ideal

$$C_P - C_V = \frac{VT\beta^2}{\kappa}. \tag{16}$$