

1.

$$H - H^0 = U + PV - U^0 - (PV)^0 = PV - RT + U - U^0$$

$$U - U^0 = \int_{\infty}^V \left[ T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

$$P = \frac{RT}{V} + \frac{B_2(T)}{V^2} RT; \quad \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} + \frac{RB_2}{V^2} + \frac{RT}{V^2} \frac{dB_2}{dT}$$

$$T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P = \frac{RT^2}{V^2} \frac{dB_2}{dT}$$

$$U - U^0 = -\frac{RT^2}{V} \frac{dB_2}{dT} \rightarrow H - H^0 = \frac{RT}{V} \left( B_2(T) - T \frac{dB_2(T)}{dT} \right)$$

$$H = \frac{5}{2} RT + \frac{RT}{V} \left( B_2(T) - T \frac{dB_2(T)}{dT} \right)$$

2.

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

Método 1:

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

$$\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T + \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_V \rightarrow \kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_T - \left( \frac{\partial U}{\partial P} \right)_V}{\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_P}$$

Método 2:

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

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

de donde se sigue la relación pedida.

3.

$$\rho = \text{masa} / \text{volumen} = M / V$$

$$w_s^2 = \frac{C_p}{C_v} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{C_p}{C_v} \frac{\rho}{\rho} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{C_p}{C_v} \frac{\rho}{M/V} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T = \frac{C_p}{C_v} \frac{1}{(M/V)} \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T =$$

$$\frac{C_p}{C_v} \frac{V}{M} \times \frac{1}{-\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = -\frac{C_p}{C_v} \frac{V^2}{M} \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

Para el caso del gas  $\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B_2}{V} \rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{V^2} - \frac{2B_2(T)}{V^3} RT$

$$w_s^2 = \frac{C_p}{C_v} \frac{RT}{M} \left( 1 + \frac{2B_2(T)}{V} \right)$$

4.

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{TV^3} = 0$$

$$\left( \frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_T = \frac{2RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{TV^4} = 0$$

$$\rightarrow \frac{V-b}{2} = \frac{V}{3} \rightarrow V_c = 3b$$

$$\frac{V^3}{(V-b)^2} = \frac{2a}{RT^2} \rightarrow T^2 = \frac{2a(V-b)^2}{RV^3} \rightarrow T_c = \sqrt{\frac{8a}{27Rb}}$$

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{TV^2} \rightarrow P_c = \sqrt{\frac{aR}{216b^3}}$$

5.

$$dS = \frac{C_v}{T} dT + \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = 0; \quad P = \frac{RT}{V-b} \rightarrow \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}; \quad \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V = 0$$

Antes de integrar **falta conocer** el comportamiento de  $C_v$  :

Tomando como referencia el gas ideal:  $C_v - C_v^0 = T \int_{\infty}^V \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV = 0 \rightarrow C_v = C_v^0 = 3R/2$

y al ser una constante la integración de  $dS = 0$  puede hacerse de manera inmediata:

$$\int \frac{C_v}{T} dT + \int \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV = 0 \rightarrow \frac{3}{2} R \ln T + R \ln(V-b) = \ln Cte \rightarrow T^{3/2} (V-b) = Cte'$$

Lo anterior significa:  $T_1^{3/2} (V_1 - b) = T_2^{3/2} (V_2 - b) = \dots$  a lo largo de la adiábata correspondiente.

Hay más formas equivalentes, en particular con las variables  $(P, T)$  ó  $(P, V)$ , que pueden deducirse ya desde aquí utilizando la ecuación de estado. Una forma con  $(P, V)$  se utilizará en el P.10.

6.

Esta identificación puede hacerse recurriendo a las expresiones diferenciales de  $dS(P, V)$  y  $dS(P, T)$ .

Sin embargo, puede que estas expresiones no se recuerden bien y haya que deducirlas. Hay casos en los que es más eficiente utilizar el teorema de los Jacobianos de P.2, y este es uno de ellos.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{\partial(S, P)}{\partial(V, P)} = \frac{\partial(S, P)}{\partial(T, P)} \frac{\partial(T, P)}{\partial(V, P)} = \begin{vmatrix} (\partial S / \partial T)_P & (\partial S / \partial P)_T \\ (\partial P / \partial T)_P & (\partial P / \partial P)_T \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} (\partial T / \partial V)_P & (\partial T / \partial P)_V \\ (\partial P / \partial V)_P & (\partial P / \partial P)_V \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P$$

De manera que  $A = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Nótese que en los Jacobianos aparecen cantidades unidad e idénticamente nulas y esto simplifica el cálculo. Por ejemplo:  $(\partial P / \partial P)_V = 1$  ó  $(\partial P / \partial T)_P = 0$ .

7.

|       | N <sub>2</sub> | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | Ar              |
|-------|----------------|----------------|------------------|-----------------|
| $n_i$ | 3,5            | 0,78           | 0,01             | 0,0001          |
| $x_i$ | 3,5 / 4,2901   | 0,78 / 4,2901  | 0,01 / 4,2901    | 0,0001 / 4,2901 |

$$\Delta S_m = -R \sum_i n_i \ln x_i = -8,3145 J / (mol.K) \times \left( 3,5 \ln \frac{3,5}{4,2901} + 0,78 \ln \frac{0,78}{4,2901} + 0,01 \ln \frac{0,01}{4,2901} + 0,0001 \ln \frac{0,0001}{4,2901} \right) mol \approx +17,49 J / K$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = 0 - 480 K \times 17,4921941 J / K \approx -8396,25 J$$

8.

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

Se trata de una propiedad general de las funciones  $f(x, y, z) = 0$ , con dos de las variables independientes, en este caso  $f(S, V, T) = 0$ . (Se verifica el teorema de la función implícita, algo exigible en las manipulaciones termodinámicas). Hay que considerar que  $x = x(y, z)$ ,  $y = y(x, z)$ ,  $z = z(x, y)$ . Ver pp. 42-43 del texto.

9.

a)

Como sólo hay dos datos a 8MPa hay que ajustar una línea recta  $C_p = a + bT$

$$\Delta S(P) = \int_{300}^{310} \frac{C_p}{T} dT = \{8MPa \rightarrow C_p = 35,37 - 0,035T\} = \int_{300}^{310} \frac{35,37 - 0,035T}{T} dT \approx +0,8098 J / (mol.K)$$

b) b.1) Aquí hay que hacer dos ajustes: uno para obtener  $C_V = c + d\rho$ , con el que estimar el  $C_V$  a volumen constante asociado con  $\rho = 3,336 \text{ mol} / \text{dm}^3$  y temperatura final  $T = 310 \text{ K}$ , y otro para obtener la línea recta  $C_V = c' + d'T$ .

$$C_V = c + d\rho: \begin{array}{ccc} T = 310 \text{ K} & \rho (\text{mol} / \text{dm}^3) & C_V / (\text{J} / \text{mol.K}) \\ & 3,205 & 12,97 \\ & 3,409 & 13,00 \end{array}$$

$$C_V = 12,49867647 + 0,1470588235\rho \rightarrow C_V(3,336 \text{ mol} / \text{dm}^3) = 12,98926471 \text{ J} / (\text{mol.K})$$

| $\rho / (\text{mol} / \text{dm}^3)$ | $T / \text{K}$ | $C_V / (\text{J} / \text{mol.K})$ |
|-------------------------------------|----------------|-----------------------------------|
| 3,336                               | 300            | 13,00                             |
|                                     | 310            | 12,9892...                        |

$$C_V = 13,3220587 - 0,001073529T$$

$$\Delta S(V) = \int_{300}^{310} \frac{C_V}{T} dT \approx +0,4261 \text{ J} / (\text{mol.K})$$

b.2) Directamente con los datos a 8MPa:

$$\Delta S(V)^* = \int_{300}^{310} \frac{C_V^*}{T} dT = \{8 \text{ MPa} \rightarrow C_V^* = 13,9 - 0,003T\} \approx +0,4258 \text{ J} / (\text{mol.K})$$

Como puede observarse la diferencia entre b.1) y b.2) es muy pequeña a escala macroscópica:  $3 \times 10^{-4} \text{ J} / (\text{mol.K})$ . La razón de este buen resultado b.2) está en:

- la proximidad de los volúmenes/densidades a 8MPa entre los dos estados implicados,
- y, además, el hecho de que  $C_V$  es bastante insensible, en los intervalos considerados, a los cambios de condiciones. Obviamente: Esto no es un comportamiento general (una transformación isocórica NO es una transformación isobárica), pero *este es un caso* en el que la diferencia entre las variaciones de entropía calculadas por una u otra vía es muy pequeña.

## 10.

### A) Isoterma

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \left\{ V = b + \frac{RT}{P}; \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{RT}{P^2} \right\} = \frac{V-b}{VP} = \frac{1}{P} \left( 1 - \frac{b}{V} \right)$$

### Adiabática

Tomando resultados de P.5 para las adiabáticas y derivando implícitamente:

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \left\{ \begin{array}{l} P(V-b)^{5/3} = Cte \\ \frac{5}{3}(V-b)^{2/3} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_S P + (V-b)^{5/3} = 0 \end{array} \right\} = \frac{3}{5} \frac{V-b}{VP} = \frac{3}{5P} \left( 1 - \frac{b}{V} \right) = \frac{3}{5} \kappa_T$$

y por tanto:  $\kappa_S < \kappa_T$ .

### B) Estado 1 (inicial)

$$P_1 = \frac{RT_1}{V_1 - b} = \frac{8,3145 \text{ J} / (\text{mol.K}) \times 350 \text{ K}}{(20 - 0,04278) \text{ L} / \text{mol} \times 1 \text{ dm}^3 / \text{L} \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{dm}^3} = 145815,6497 \text{ N} / \text{m}^2$$

$$P_1 = 145815,6497 \text{ N} / \text{m}^2 \times 1 \text{ Pa} / (\text{Nm}^{-2}) \times 10^{-5} \text{ bar} / \text{Pa} = 1,458156497 \text{ bar} \approx 1,4582 \text{ bar}$$

Estado 2 (final)

$$T_1^{3/2}(V_1 - b) = T_2^{3/2}(V_2 - b)$$

$$V_2 = b + (V_1 - b) \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{3/2} = 0,04278 \text{ L/mol} + (20 - 0,04278) \text{ L/mol} \times \left( \frac{350}{500} \right)^{3/2} = 11,73096575 \text{ L/mol}$$

$$P_2 = \frac{RT_2}{V_2 - b} = \frac{8,3145 \text{ J/(mol.K)} \times 500 \text{ K}}{(11,73096575 - 0,04278) \text{ L/mol} \times 1 \text{ dm}^3 / \text{L} \times 10^{-3} \text{ m}^3 / \text{dm}^3} = 355679,6657 \text{ N/m}^2$$

$$P_2 = 355679,6657 \text{ N/m}^2 \times 1 \text{ Pa/(Nm}^{-2}) \times 10^{-5} \text{ bar/Pa} = 3,556796657 \text{ bar} \approx 3,5568 \text{ bar}$$

Resumiendo resultados para comparación:

| Estado | $P / \text{bar}$ | $V / (\text{L/mol})$ | $T / \text{K}$ |
|--------|------------------|----------------------|----------------|
| 1      | 1,4582           | 20                   | 350            |
| 2      | 3,5568           | 11,7310              | 500            |

Se ha efectuado pues una compresión adiabática sobre este gas.

Luis M Sesé - Dept. CC y TT Físicoquímicas, UNED