UNIVERSIDAD SIMÓN BOLÍVAR
Departamento de Termodinámica y Fenómenos de Transferencia

Materia :	Termodinámica II (Ing. Química) (TF-2323)
Fecha :	-
Profesor :	H. Guerrero - E. Santiso
Problemario	-

RELACIONES TERMODINAMICAS EN SISTEMAS DE UN COMPONENTE

La ecuación fundamental $\bar{u} = \bar{u}(\bar{s}, \bar{v})$ para un gas ideal monoatómico puede escribirse como:

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

donde k es la constante universal de los gases. A partir de esta expresión deduzca las siguientes relaciones:

(a) $P \cdot \bar{v} = \bar{R} \cdot T$

(b) $\bar{c}_v = \frac{3}{2} \cdot \bar{R}$

(c) $\Delta\bar{u} = \bar{c}_v \cdot \Delta T$

(d) $\bar{c}_P - \bar{c}_v = \bar{R}$

SOLUCIÓN.

a) De la ecuación fundamental para la energía interna, tenemos:

$$d\bar{u} = T \cdot d\bar{s} - P \cdot d\bar{v}$$

De donde:

$$T = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{s}}\right)_{\bar{v}} \qquad P = -\left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{v}}\right)_{\bar{s}}$$

Sustituyendo la expresión dada para $\bar{u} = f(\bar{s}, \bar{v})$ se obtienen:

$$T = \frac{2}{3 \cdot \bar{R}} \cdot \bar{v}^{-2/3} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \bar{s}}{3 \cdot \bar{R}}\right)$$
$$P = \frac{2}{3} \cdot \bar{v}^{-5/3} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \bar{s}}{3 \cdot \bar{R}}\right)$$

Si se dividen ambas expresiones, queda:

$$T = \frac{2}{3 \cdot \bar{R}} \cdot \bar{v}^{-2/3} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \bar{s}}{3 \cdot \bar{R}}\right)$$
$$P = \frac{2}{3} \cdot \bar{v}^{-5/3} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \bar{s}}{3 \cdot \bar{R}}\right)$$

Por tanto:

$$P \cdot \bar{v} = \bar{R} \cdot T$$

b) De la definición de $\bar{c}_v$

$$\bar{c}_v = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}\right)_{\bar{v}} = \frac{(\partial \bar{u}/\partial \bar{s})_{\bar{v}}}{(\partial T/\partial \bar{s})_{\bar{v}}} = \frac{T}{(\partial T/\partial \bar{s})_{\bar{v}}}$$

Utilizando la expresión obtenida en (a) para T, queda:

$$\bar{c}_v = \frac{\frac{2}{3 \cdot \bar{R}} \cdot \bar{v}^{-2/3} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \bar{s}}{3 \cdot \bar{R}}\right)}{\frac{4}{9 \cdot \bar{R}^2} \cdot \bar{v}^{-2/3} \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \bar{s}}{3 \cdot \bar{R}}\right)} = \frac{3}{2} \cdot \bar{R}$$

$\bar{c}_v$

c) Puesto que la energía interna puede expresarse como función de T y $\overline{v}$, se tiene:

$$d\overline{u} = \left(\frac{\partial \overline{u}}{\partial T}\right)_{\overline{v}} \cdot dT + \left(\frac{\partial \overline{u}}{\partial \overline{v}}\right)_{T} \cdot d\overline{v}$$

En la parte (b) se halló una expresión para $\overline{c}_v = (\partial \overline{u} / \partial T)_{\overline{v}}$. Para la otra derivada, observando que $d\overline{u} = T \cdot d\overline{s} - P \cdot d\overline{v}$, queda:

$$\left(\frac{\partial \overline{u}}{\partial \overline{v}}\right)_{T} = T \cdot \left(\frac{\partial \overline{s}}{\partial \overline{v}}\right)_{T} - P$$

De la tercera relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial \overline{s}}{\partial \overline{v}}\right)_{T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{v}}$$

Y, del resultado obtenido en la parte (a):

$$P \cdot \overline{v} = \overline{R} \cdot T \;\Rightarrow\; \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\overline{v}} = \frac{\overline{R}}{\overline{v}} = \frac{P}{T}$$

Con lo que queda:

$$\left(\frac{\partial \overline{u}}{\partial \overline{v}}\right)_{T} = T \cdot \frac{P}{T} - P = 0$$

Y, por tanto:

$$d\overline{u} = \overline{c}_v \cdot dT$$

Integrando para un cambio de estado cualquiera y recordando de la parte (b) que el calor específico a volumen constante es constante, queda el resultado deseado:

$$\Delta\overline{u} = \overline{c}_v \cdot \Delta T$$

d) De la definición de entalpía, se tiene que -ú + P - Y. Del resultado obtenido en (b), resulta que E = ú + k - T. Diferenciando ambos lados de esta ecuación y utilizando el resultado de la parte (c), queda:

$$d\overline{h} = d\overline{u} + \overline{R} \cdot dT = \left(\overline{c}_v + \overline{R}\right) \cdot dT$$

La diferencial total de entalpía puede escribirse también como:

$$d\overline{h} = \left(\frac{\partial \overline{h}}{\partial T}\right)_P \cdot dT + \left(\frac{\partial \overline{h}}{\partial P}\right)_T \cdot dP$$

Comparando esta expresión con la anterior se concluye que:

$$\left(\frac{\partial \overline{h}}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial \overline{h}}{\partial T}\right)_P = \overline{c}_v + \overline{R}$$

Reconociendo que $\overline{c}_P = \left(\partial \overline{h} / \partial T\right)_P$ se obtiene la relación deseada:

$$\overline{c}_P = \overline{c}_v + \overline{R} \Rightarrow \overline{c}_P - \overline{c}_v = \overline{R}$$