

CAPÍTULO 4º

Potenciales termodinámicos. Relaciones de Maxwell.

Resumen de teoría:

Funciones termodinámicas:

Energía interna: U $dU = TdS - pdV$

Entalpía: $H = U + pV$ $dH = TdS + Vdp$

Función de Helmholtz: $F = U - TS$ $dF = -SdT - pdV$

Función de Gibbs: $G = U - TS + pV$ $dG = -SdT + Vdp$

Relaciones de orden cero:

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

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -p$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T$$

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

Condición de Schwartz (Solo sirve para ecuaciones diferenciales exactas):

$$dz = M(x, y)dx + N(x, y)dy \Rightarrow \left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

Relaciones de primer orden (relaciones de Maxwell):

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

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

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

Problemas:

1º Demuestre para un gas ideal las siguientes igualdades:

$$a) \left(\frac{\partial U}{\partial F}\right)_S = \frac{C_V}{C_V - S} \quad b) \left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_U = -\infty \quad c) \left(\frac{\partial G}{\partial F}\right)_H = 1 \quad d) \left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_S = \gamma$$

Solución: a) Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \quad dF = -SdT - pdV$$

y dividiendo entre si las dos ecuaciones:

$$\frac{dU}{dF} = \frac{TdS - pdV}{-SdT - pdV}$$

y considerando que es a entropía constante, esto implica que el dS es cero:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial F}\right)_S = \frac{-pdV}{-SdT - pdV} = \frac{-pdV}{-SdT - pdV} \cdot \frac{1}{\frac{1}{dT}} = \frac{-p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S}{-S - p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S}$$

Partiendo de la siguiente relación de Maxwell:

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

y de la siguiente ecuación a V constante:

$$TdS = \lambda dV + \mu dp \rightarrow TdS = \mu dp \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{\mu}{T}$$

y sabiendo que el coeficiente calorimétrico μ es:

$$\mu = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

Derivando parcialmente ahora la ecuación de estado del gas ideal llegamos a la conclusión que:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V}{nR} \rightarrow \mu = C_V \frac{V}{nR} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{1}{T} C_V \frac{V}{nR} = \frac{C_V}{p} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = -\frac{C_V}{p}$$

y por tanto con esto demostramos que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial F}\right)_S = \frac{-p\left(-\frac{C_V}{p}\right)}{-S - p\left(-\frac{C_V}{p}\right)} = \frac{C_V}{C_V - S}$$

b) Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \quad dF = -SdT - pdV \quad dH = TdS + Vdp$$

Nos basaremos en un procedimiento parecido al apartado anterior. Pero antes:

$$dF - dU = -SdT - pdV - TdS + pdV \quad dH - dU = TdS + Vdp - TdS + pdV$$

$$dF = dU - TdS - SdT \quad dH = dU + Vdp + pdV$$

Dividiendo entre si:

$$\frac{dF}{dH} = \frac{dU - TdS - SdT}{dU + Vdp + pdV}$$

Si tomamos como constante la energía interna, implica además que es constante la

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

temperatura ya que los gases ideales su energía interna depende exclusivamente del cambio de su temperatura.

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_U = \frac{-TdS}{Vdp + pdV}$$

Dividiendo ahora por dS numerador y denominador:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_U = \frac{-TdS}{Vdp + pdV} \cdot \frac{1}{\frac{dS}{dS}} = \frac{-T}{V \frac{dp}{dS} + p \frac{dV}{dS}} = \frac{-T}{V \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T + p \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T}$$

Utilizando las relaciones de Maxwell y derivando después la ecuación de estado del gas ideal:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{p}{nR} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{V}{nR}$$

Sustituyendo:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_U = \frac{-T}{V \left(-\frac{p}{nR}\right) + p \left(\frac{V}{nR}\right)} = \frac{-T}{-T + T} = \frac{-1}{0} = -\infty$$

c) Partiendo de:

$$dF = -SdT - pdV \quad dG = -SdT + Vdp \quad dH = TdS + Vdp$$

y restando entre si:

$$dG - dH = -SdT + Vdp - TdS - Vdp \rightarrow dG = dH - SdT + Vdp - TdS - Vdp$$

dividiendo ahora:

$$\frac{dG}{dF} = \frac{dH - SdT + Vdp - TdS - Vdp}{-SdT - pdV} = \frac{dH - SdT - TdS}{-SdT - pdV}$$

Considerando que la entalpía es constante esto implica que también será constante la temperatura ya que para un gas ideal sabemos que esta depende únicamente de la temperatura, esto implicará que $dS = 0$ y $dT = 0$, por tanto:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial F}\right)_H = \frac{-TdS}{-pdV} = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

Partiendo de la relación de Maxwell y derivando:

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

Sustituyendo:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial F}\right)_H = \frac{T}{p} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{T}{p} \frac{nR}{V} = 1$$

d) Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \quad dH = TdS + Vdp$$

Dividiendo entre si:

$$\frac{dH}{dU} = \frac{TdS + Vdp}{TdS - pdV}$$

Considerando la entropía constante:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_s = \frac{Vdp}{-pdV} = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s$$

Partiendo de la relación de la Maxwell:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p$$

Partiendo de:

$$TdS = \frac{C_p}{\beta V} dV + \frac{C_v \kappa_T}{\beta} dp$$

Dado que es diferencial exacta, de la misma podemos deducir las relaciones:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{\beta} \frac{1}{TV} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \frac{C_v \kappa_T}{\beta T} \rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v = \frac{\beta T}{C_v \kappa_T}$$

Sustituyendo:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_s = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_s \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s = -\frac{V}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = -\frac{V}{p} \frac{\beta T}{C_v \kappa_T} \frac{C_p}{\beta} \frac{1}{TV} = -\frac{1}{p} \frac{1}{\kappa_T} \frac{C_p}{C_v}$$

Y partiendo de la definición del coeficiente de compresibilidad isoterma y derivando a partir de la ecuación de estado del gas ideal:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{V} \frac{nRT}{p^2} = \frac{1}{p}$$

Y sustituyendo conseguimos demostrar la igualdad:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_s = -\frac{1}{p} \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

2º Demuéstrese que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_p = -\frac{C_p}{TS} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_v = -\frac{C_v}{TS}$$

Solución: Partiendo de:

$$dG = -SdT + Vdp \rightarrow p \equiv cte \rightarrow dG = -SdT \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$$

$$dF = -SdT - pdV \rightarrow V \equiv cte \rightarrow dF = -SdT \rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S$$

Operando ahora en los diferenciales:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \rightarrow \left(\frac{\partial G}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -S \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \frac{1}{S} = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \frac{1}{S}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v = -S \rightarrow \left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_v \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = -S \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_v = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v \frac{1}{S} = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_v \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \frac{1}{S}$$

Recordando la definición de los calores a presión y volumen constante:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v = C_v \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

y las relaciones de Maxwell de orden cero:

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V = \frac{1}{T} \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p = \frac{1}{T}$$

Conseguimos demostrar las igualdades del ejercicio:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_p \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \frac{1}{S} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial G}\right)_p = -\frac{C_p}{TS}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_V = -\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \frac{1}{S} \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial F}\right)_V = -\frac{C_v}{TS}$$

- 3º La ecuación fundamental, en la representación entrópica, de cierto sistema hidrostático viene dada por:

$$S = 3(anVU)^{1/3}$$

donde a es una constante. Halle la ecuación térmica de estado así como C_v , C_p , β y κ_T del sistema.

Solución: Sabiendo que es un sistema hidrostático, el cual depende de sus variables:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV = TdS - pdV$$

De la cual sabemos enseguida que:

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

Y por tanto:

$$S = 3(anVU)^{1/3} \rightarrow S^3 = 27anVU \rightarrow U = \frac{S^3}{27anV}$$

Y derivando siguiendo las relaciones de Maxwell de orden cero:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \frac{3S^2}{27anV} = T \rightarrow S = \sqrt{9TanV} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \frac{-S^3}{27anV^2} = -p \rightarrow S = \sqrt[3]{27panV^2}$$

$$S = \sqrt[3]{27panV^2} = \sqrt{9TanV} \rightarrow (27panV^2)^2 = (9TanV)^3 \rightarrow 27^2 p^2 a^2 n^2 V^4 = 9^3 T^3 a^3 n^3 V^3$$

$$p^2 V = anT^3$$

Partiremos de de la definición de los coeficientes o de expresiones útiles para deducirlos:
Calor a volumen constante:

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

$$\left. \begin{array}{l} U = \frac{S^3}{27anV} \\ S = \sqrt{9TanV} \end{array} \right\} \Rightarrow U = \frac{(\sqrt{9TanV})^3}{27anV} = \sqrt{T^3 anV}$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} \sqrt{TanV} \rightarrow \boxed{C_v = \frac{S}{2}}$$

Calor a presión constante:

$$C_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_v$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{anT}{V}} \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{3anT^2}{p^2}$$

$$C_p = T \frac{3}{2} \sqrt{\frac{anT}{V}} \frac{3anT^2}{p^2} + \frac{S}{2} = T \frac{3}{2} \frac{\sqrt{anTV}}{V} \frac{3anT^2}{p^2} + \frac{S}{2} = \frac{S}{2} \frac{3anT^3}{p^2V} + \frac{S}{2} = \frac{3S}{2} + \frac{S}{2}$$

$$\boxed{C_p = 2S}$$

Coefficiente de dilatación isobárico:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{3anT^2}{Vp^2} = \frac{3anT^3}{Vp^2} \frac{1}{T} = \frac{3}{T}$$

$$S = \sqrt{9TanV} \rightarrow T = \frac{S^2}{9anV}$$

$$\boxed{\beta = \frac{27anV}{S^2}}$$

Coefficiente de compresibilidad isoterma:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{-2anT^3}{p^3} \qquad S = \sqrt[3]{27panV^2} \rightarrow p = \frac{S^3}{27anV^2}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \frac{-2anT^3}{p^3} = \frac{2anT^3}{Vp^3} = \frac{anT^3}{Vp^2} \frac{2}{p}$$

$$\boxed{\kappa_T = \frac{54anV^2}{S^3}}$$

- 4° Un mol de gas ideal realiza un proceso isoterma desde un estado inicial caracterizado por la temperatura 27 °C y la presión 10 atmósferas, hasta un estado final en el que ocupa un volumen doble del inicial. Hallar los incrementos de energía libre de Helmholtz y de entalpía libre de Gibbs que experimenta el gas en este proceso.

Solución: Partiendo de:

$$dF = -SdT - pdV \qquad dG = -SdT + Vdp$$

Al ser un proceso isoterma esto implica que:

$$dF = -pdV \qquad dG = Vdp$$

Dado que es un mol de gas ideal que obedece a la ecuación de estado:

$$pV = RT$$

los estados final e inicial son:

$$p_i = 10 \text{ atm} \quad V_i = 2.46 \text{ L} \qquad p_f = 5 \text{ atm} \quad V_f = 4.92 \text{ L}$$

Por tanto la energía libre de Helmholtz y la entalpía libre de Gibbs es:

$$\Delta F = -\int_{V_0}^{V_f} pdV = -\int_{V_0}^{V_f} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln 2 = \underline{\underline{-1727.3 \text{ J}}}$$

$$\Delta G = \int_{p_0}^{p_f} Vdp = \int_{p_0}^{p_f} \frac{RT}{p} dp = RT \ln 2 = \underline{\underline{1727.3 \text{ J}}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 5° Un gas perfecto se comprime isotérmicamente a 300 K desde 2 a 500 atmósferas. Calcular la variación de la entalpía libre G y de la energía libre F para un mol de gas.

Solución: Partiendo de:

$$dG = -SdT + Vdp \qquad dF = -SdT - pdV$$

Al ser un proceso a temperatura constante $dT = 0$:

$$p_i = 2 \text{ atm} \rightarrow V_i = \frac{RT}{P_i} = 12.3 \text{ L} \qquad p_f = 2 \text{ atm} \rightarrow V_f = \frac{RT}{P_f} = 4.92 \cdot 10^{-2} \text{ L}$$

$$dG = Vdp \rightarrow \Delta G = \int_{p_i}^{p_f} Vdp = RT \int_{p_i}^{p_f} \frac{dp}{p} = RT \ln \left(\frac{p_f}{p_i} \right) = 135.83 \text{ atm} \cdot \text{L} = \underline{13.76 \text{ KJ}}$$

$$dF = pdV \rightarrow \Delta F = - \int_{V_i}^{V_f} pdV = -RT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -RT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = 135.83 \text{ atm} \cdot \text{L} = \underline{13.76 \text{ KJ}}$$

- 6° Determinar el incremento de energía libre de Helmholtz que experimenta un mol de gas ideal con c_v cuando se lleva desde una situación de equilibrio inicial caracterizado por las variables T_0 y V_0 hasta otro estado de equilibrio final a T_f y V_f .

Solución: Partiendo que:

$$dF = -SdT - pdV$$

Para un mol gas ideal, la ecuación de la entropía es:

$$dS = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}$$

Dado que es un proceso a volumen constante:

$$dS = c_v \frac{dT}{T}$$

Integrando desde la temperatura inicial hasta una temperatura final T :

$$\Delta S = \int_{T_0}^T nc_v \frac{dT}{T} = nc_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \rightarrow S - S_0 = nc_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

$$S = S_0 + nc_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

Con esta ecuación de la entropía, ya estamos en condiciones de calcular el cambio de energía libre de Helmholtz:

$$\Delta F = - \int_{T_0}^{T_f} \left(S_0 + nc_v \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \right) dT - \int_{V_0}^{V_f} \frac{RT}{V} dV$$

$$\Delta F = -(T_f - T_0) \left(S_0 - nc_v \ln T_0 + nc_v \right) + nc_v T_0 \ln T_0 - nc_v T_f \ln T_f - RT \ln \left(\frac{V_f}{V_0} \right)$$

7º El punto de ebullición del mercurio bajo la presión normal es 357 °C y el calor latente de vaporización 72.78 cal/g. Se hace hervir 1 Kg de mercurio bajo la presión atmosférica. Determinar:

- a) El calor absorbido.
- b) Trabajo realizado por el mercurio contra la presión atmosférica suponiendo que es un gas perfecto.
- c) Incremento de energía interna.
- d) Incremento de entalpía.
- e) Incremento de entropía.
- f) Incremento de energía libre de Helmholtz.
- g) Incremento de entalpía libre de Gibbs.

Dato: $\rho_{\text{Hg}} = 13.55 \text{ kg/L}$

Solución: Vayamos por apartados.

a) El calor absorbido es:

$$Q = L_{\text{vap}} \cdot m = \underline{72780 \text{ cal}}$$

b) Determinamos el volumen inicial y final del mercurio:

$$V_i = \frac{m}{\rho_{\text{Hg}}} = 7.38 \cdot 10^{-2} \text{ L} \qquad V_f = \frac{nRT}{p} = \frac{1000}{200.6} \frac{0.082 \cdot 630}{1} = 257.5 \text{ L}$$

El trabajo realizado por el mercurio contra la presión atmosférica es:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = p(V_f - V_i) = \underline{6239 \text{ cal}}$$

c) El cambio de energía interna es:

$$\Delta U = Q - W = \underline{66541 \text{ cal}}$$

d) Para calcular el incremento de entalpía, partiremos de:

$$dH = TdS + Vdp$$

Dado que es un proceso a presión constante:

$$dH = TdS$$

Sabiendo que además:

$$dS = \frac{\delta Q}{T}$$

Por tanto:

$$dH = T \frac{\delta Q}{T} = \delta Q \rightarrow \Delta H = Q = \underline{72780 \text{ cal}}$$

e) El incremento de entropía es:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{72780}{630} = \underline{115.5 \text{ cal/K}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

f) Calcularemos el incremento de energía libre de Helmholtz:

$$dF = -SdT - pdV$$

Dado que es un proceso a isoterma hervir el mercurio:

$$dF = -pdV \rightarrow \Delta F = -\int_{V_i}^{V_f} pdV = -p(V_f - V_i) = \underline{\underline{-6239 \text{ cal}}}$$

g) Calcularemos el incremento de entalpía libre de Gibbs mediante:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Dado que es un proceso isoterma hervir el mercurio y transcurre a presión constante, el cambio de entalpía libre de Gibbs es nulo ya que $dT = 0$ y $dp = 0$.

8° El potencial de Gibbs molar de cierto sistema termodinámico cerrado está dado por la expresión

$$g(T, p) = g_0 + aT - bT \ln T - cT \ln \left(\frac{cT}{p} \right)$$

donde g_0 , a , b y c son constantes. Derivando la expresión anterior con respecto a las variables adecuadas, las veces que sean necesarias, hállese:

- la ecuación de estado.
- la expresión de la entropía en función de T y v .
- el coeficiente de compresibilidad isoterma.
- el calor específico a presión constante.

Solución: a) Partiendo de la relación de Maxwell de orden cero:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v \rightarrow \frac{cT}{p} = v \rightarrow \boxed{cT = vp}$$

b) Partiendo de la relación de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s \rightarrow -s = a - b \ln T - b - c \ln \left(\frac{cT}{p} \right) - c \rightarrow \boxed{s = c + b - a + b \ln T + c \ln v}$$

c) Partiendo de la expresión que define el coeficiente de dilatación isoterma:

$$\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{v} \frac{cT}{p^2} = \frac{1}{p} \rightarrow \boxed{\kappa_T = \frac{1}{p}}$$

d) Partiendo de:

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{b}{T} + \frac{c}{T} \right) = b + c \rightarrow \boxed{C_p = b + c}$$

- 9° Determinar las relaciones de orden cero y de primer orden (relaciones de Maxwell) de un hilo metálico que cumple:

$$dU = TdS + ZdL$$

Donde Z es la fuerza de contracción o estiramiento, L su longitud y T su temperatura.

Solución: Determinamos las expresiones correspondientes a la entalpía, entalpía libre de Gibbs y energía libre de Helmholtz.

$$dH = TdS - LdZ \quad dG = -SdT - LdZ \quad dF = -SdT + LdZ$$

De aquí se deducen las relaciones de orden cero:

$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_Z = T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_S = -L$	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_L = T$	$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_S = Z$
$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_Z = -S$	$\left(\frac{\partial G}{\partial Z}\right)_T = -L$	$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_L = -S$	$\left(\frac{\partial F}{\partial L}\right)_T = Z$

Las correspondientes relaciones de Maxwell son:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Z}\right)_S = -\left(\frac{\partial L}{\partial S}\right)_T \quad \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_L \quad \left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_T = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z \quad \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

- 10° La ecuación térmica de estado de un hilo metálico ideal es $Z = T \cdot \phi(L)$ y la energía interna del sistema es solamente función de la temperatura. Demuéstrese que:

a) $C_Z - C_L = \frac{Z^2}{T} \left(\frac{\partial L}{\partial Z}\right)_T$

b) es un proceso reversible y adiabático $\frac{C_L}{T} dT = \phi(L) dL$

Solución: Para resolver este problema nos basaremos en las relaciones de Maxwell determinadas en el problema anterior. Y partiremos además que:

$$C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L \quad C_Z = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_Z$$

a) Partiendo de la expresión de la entalpía:

$$H = U - ZL$$

Determinando sus relaciones diferenciales a Z y L constantes:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_Z = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Z - Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = C_Z$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = C_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L \rightarrow C_L = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_L + L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

Restando las relaciones diferenciales entre si:

$$C_Z - C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Z - Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z - \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

Y desarrollando las derivadas parciales con la entalpías y la energía interna:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Z = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_S + \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_L \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_Z \right] \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_L = \left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = \left[\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_S + \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_Z \left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_L \right] \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Con las relaciones de Maxwell del ejercicio anterior:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_Z = \left[Z + T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_Z \right] \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z + T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_L = \left[-L + T \left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_L \right] \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

Sustituyendo:

$$C_Z - C_L = Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z + T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z - Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L + L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L - L \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L$$

$$C_Z - C_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L \right]$$

Y partiendo que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_Z - \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_L = \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

$$C_Z - C_L = T \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

Nuevamente recurriendo a las relaciones de Maxwell del ejercicio anterior:

$$C_Z - C_L = -T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

Donde:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = \phi(L) = \frac{Z}{T}$$

Por tanto:

$$C_Z - C_L = -Z \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z$$

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_Z = - \left(\frac{\partial L}{\partial Z}\right)_T \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_L = - \left(\frac{\partial L}{\partial Z}\right)_T \frac{Z}{T}$$

$$C_Z - C_L = \frac{Z^2}{T} \left(\frac{\partial L}{\partial Z}\right)_T$$

Demostrado.

b) Partiendo de:

$$dU = TdS + ZdL$$

Y que tratamos un proceso reversible, en cuyo caso $dS = 0$.

$$dU = ZdL$$

La energía interna obedecerá a una expresión del tipo:

$$dU = C_L dT$$

Por tanto:

$$C_L dT = T \phi(L) dL$$

$$\frac{C_L}{T} dT = \phi(L) dL$$

Demostrado.

- 11°** Un cilindro contiene 100 g de agua a 15 °C. Mediante un pistón se aumenta la presión sobre el agua isotérmica y reversiblemente desde 1 a 100 bar. Calcúlense ΔU , ΔH , ΔF y ΔG en dicho proceso.

Datos: $\beta = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\kappa_T = 0.47 \cdot 10^{-9} \text{ pas}^{-1}$

Solución: Partiendo de las relaciones diferenciales de los coeficientes:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Procedemos integrando a buscar la ecuación de estado del mercurio:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow \beta \partial T = \frac{\partial V}{V} \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow -\kappa_T \partial p = \frac{\partial V}{V}$$

$$\ln V = \beta T + f(p) \qquad \ln V = -\kappa_T p + g(T)$$

Podemos deducir ahora la ecuación de estado más un término constante:

$$\ln V = \beta T - \kappa_T p + k$$

O bien expresado como:

$$V = k e^{\beta T - \kappa_T p}$$

Suponiendo que 100 g de agua a 1 atm = $101.3 \cdot 10^3$ pas y a la temperatura de 273.15 K ocupase un volumen de 1 L, establecemos esto como condición inicial, valiendo por ello la constante:

$$0.1 = k e^{273.15 \cdot 1.5 \cdot 10^{-4} - 101.3 \cdot 10^3 \cdot 0.47 \cdot 10^{-9}} \rightarrow k = 0.10067 \text{ L} = 0.10067 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

Procedemos ahora a calcular la energía interna mediante:

$$dU = T dS - p dV$$

Valiéndonos de:

$$T dS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

Y sustituyendo:

$$dU = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV - p dV$$

Al ser expansión isoterma, y derivando la ecuación de estado:

$$dU = T \frac{\beta}{\kappa_T} dV - p dV = \left(\frac{T \beta}{\kappa_T} - p \right) dV$$

Derivando a temperatura constante la ecuación de estado:

$$dV = -k \kappa_T e^{\beta T - \kappa_T p} dp$$

Sustituyendo e integrando:

$$dU = - \left(\frac{T \beta}{\kappa_T} - p \right) k \kappa_T e^{\beta T - \kappa_T p} dp = k (\kappa_T p - T \beta) e^{\beta T - \kappa_T p} dp$$

$$\Delta U = k \int_{10^5}^{10^7} (\kappa_T p - T \beta) e^{\beta T - \kappa_T p} dp = \underline{\underline{-41.35 \text{ J}}}$$

Calculamos el incremento de la entalpía con:

$$dH = T dS + V dp$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Usamos la ecuación:

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

Por tanto el diferencial de entalpía es:

$$dH = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + V dp$$

Dado que es a temperatura constante, y derivando la ecuación de estado:

$$dH = -Tk\beta e^{\beta T - \kappa_p} dp + k e^{\beta T - \kappa_p} dp = k(1 - \beta T) e^{\beta T - \kappa_p} dp$$

Integrando:

$$\Delta H = k(1 - \beta T) \int_{10^5}^{10^7} e^{\beta T - \kappa_p} dp = \underline{993.31 \text{ J}}$$

Calculamos el cambio de energía libre de Helmholtz:

$$dF = -SdT - pdV$$

Al ser un proceso isoterma, eliminamos el término dT , sustituimos el dV por un dp siguiendo la ecuación de estado tal y como hicimos anteriormente e integramos:

$$dF = -pdV = k\kappa_T p e^{\beta T - \kappa_p} dp \rightarrow \Delta F = k\kappa_T \int_{10^5}^{10^7} p e^{\beta T - \kappa_p} dp = \underline{2.46 \text{ J}}$$

Calculamos el cambio de la entalpía libre de Gibbs:

$$dG = -SdT + Vdp$$

Al ser un proceso isoterma, eliminamos el término dT , sustituimos el V siguiendo la ecuación de estado e integramos:

$$dG = Vdp = k e^{\beta T - \kappa_p} dp \rightarrow \Delta G = k \int_{10^5}^{10^7} e^{\beta T - \kappa_p} dp = \underline{1038.18 \text{ J}}$$

- 12° El coeficiente de dilatación térmica y el de compresibilidad isoterma de cierto gas real vienen dados por las expresiones

$$\beta = \frac{V-b}{TV} \qquad \kappa_T = \frac{V-b}{pV}$$

siendo $b = 3.64 \cdot 10^{-2} \text{ L/mol}$. Calcúlese los valores de ΔU , ΔH , ΔF y ΔG , cuando manteniendo la temperatura constante en 300 K, se comprime 1 mol de dicho gas desde 1 a 2 bar.

Solución: Partiendo de las relaciones diferenciales de los coeficientes:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

Procedemos integrando a buscar la ecuación de estado del mercurio:

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{V-b}{TV} \rightarrow \frac{\partial V}{V-b} = \frac{\partial T}{T} \qquad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{V-b}{pV} \rightarrow \frac{\partial V}{V-b} = -\frac{\partial p}{p}$$

$$\ln(V-b) = \ln T + f(p) \qquad \ln(V-b) = -\ln p + g(T)$$

Podemos deducir ahora la ecuación de estado más un término constante:

$$\ln(V-b) = \ln T - \ln p + k$$

Julián Moreno Mestre

O bien expresado como:

$$p(V - b) = kT$$

Podemos darnos cuenta que la constante en realidad es R , constante del gas ideal.

$$p(V - b) = RT$$

Determinamos ahora el cambio de energía interna partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \quad TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV$$

$$dU = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV - pdV$$

Y como es un proceso a temperatura constante:

$$dU = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV - pdV$$

Y derivando la ecuación de estado, integramos para calcular el cambio de energía interna:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{R}{V - b} \rightarrow dU = T \frac{R}{V - b} dV - pdV = pdV - pdV = 0 \rightarrow \Delta U = \underline{0}$$

Calculamos el valor de la entalpía con:

$$dH = TdS + Vdp \quad TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

$$dH = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + Vdp$$

Y como es a T constante:

$$dH = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp + Vdp$$

Derivando ahora la ecuación de estado, e integrando:

$$dH = -T \frac{R}{p} dp + Vdp = -(V - b)dp + Vdp = bdp \rightarrow \Delta H = \int_{10^5}^{2 \cdot 10^5} bdp = 3640 \text{ pas} \cdot \text{L/mol} = \underline{3.64 \text{ J}}$$

Calculamos el valor de la energía libre de Helmholtz y de la entalpía libre de Gibbs con:

$$dF = -SdT - pdV \quad dG = -SdT + Vdp$$

A temperatura constante:

$$dF = -pdV \quad dG = Vdp$$

Despejando y derivando la ecuación de estado:

$$V = \frac{RT}{p} + b \quad dV = -\frac{TR}{p^2} dp$$

Sustituyendo e integrando:

$$dF = -pdV = -p \frac{TR}{p^2} dp = -\frac{TR}{p} dp \rightarrow \Delta F = -TR \int_{1 \cdot 10^5}^{2 \cdot 10^5} \frac{dp}{p} = \underline{-1728.8 \text{ J}}$$

$$dG = \left(\frac{RT}{p} + b \right) dp \rightarrow \Delta G = \int_{10^5}^{2 \cdot 10^5} \left(\frac{RT}{p} + b \right) dp = \underline{1732.4 \text{ J}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

13° Sea un gas real de coeficientes de dilatación cúbica y el de compresibilidad isoterma:

$$\beta = \frac{3aT^3}{V} \qquad \kappa_T = \frac{b}{V}$$

donde $b = 1.97 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{pas}^{-1}$ y a es una constante. Sea realiza con el gas una compresión isoterma a la temperatura de 300 K, con un volumen inicial de 10 L y variándose la presión desde 1 bar hasta 2 bar.

- a) Calcular ΔG y ΔF .
- b) ¿Puede tener lugar el proceso anterior a energía interna constante?

Solución: Partiendo de las ecuaciones:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV & dF &= -SdT - pdV \\ dG &= -SdT + Vdp & TdS &= C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV \end{aligned}$$

Y sabiendo que es un proceso a temperatura constante:

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV & dF &= -pdV \\ dG &= Vdp & TdS &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV \end{aligned}$$

Sustituyendo en la expresión diferencial de la energía interna el término TdS :

$$dU = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v dV - pdV = \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right) dV$$

Deducimos ahora la expresión de la ecuación de estado con los coeficientes elásticos:

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{3aT^3}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 3aT^3 \rightarrow V = \frac{3aT^4}{4} + f(p) \\ \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{b}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -b \rightarrow V = -bp + g(T) \\ & \qquad \qquad \qquad V = \frac{3aT^4}{4} - bp + k \end{aligned}$$

Deducimos el valor de k usando las condición inicial:

$$\begin{aligned} V_i &= 10 \text{ L} = 0.01 \text{ m}^3 & p_i &= 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ pas} & T_i &= 300 \text{ K} \\ 0.01 &= \frac{3 \cdot a \cdot 300^4}{4} - 1.67 \cdot 10^{-8} \cdot 10^5 + k \rightarrow k = 0.01167 - \frac{3 \cdot a \cdot 300^4}{4} \end{aligned}$$

Las ecuaciones quedan finalmente así para responder uno por uno los apartados:

$$dU = \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right) dV \qquad dF = -pdV \qquad dG = Vdp$$

a) Calcularemos la energía libre de Helmholtz integrando la expresión dF y sustituyendo el dV por un dp mediante:

$$\begin{aligned} \kappa_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{b}{V} \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -b \rightarrow dV = -b dp \\ dF &= -pdV = b p dp \rightarrow \Delta F = b \int_{10^5}^{2 \cdot 10^5} p dp = b \left[\frac{p^2}{2} \right]_{10^5}^{2 \cdot 10^5} = \underline{\underline{295.5 \text{ J}}} \end{aligned}$$

Calculamos la entalpía libre de Gibbs utilizando la ecuación de estado:

$$dG = Vdp = \left(\frac{3aT^4}{4} - bp + 0.01167 - \frac{3 \cdot a \cdot 300^4}{4} \right) dp$$

Como es a temperatura constante y de valor 300 K:

$$dG = \left(\frac{3a \cdot 300^4}{4} - bp + 0.01167 - \frac{3 \cdot a \cdot 300^4}{4} \right) dp = (0.01167 - bp) dp$$

$$\Delta G = \int_{10^5}^{2 \cdot 10^5} (0.01167 - bp) dp = \left[0.01167 p - b \frac{p^2}{2} \right]_{10^5}^{2 \cdot 10^5} = \underline{871.5 \text{ J}}$$

b) Buscaremos en este apartado si el $dU = 0$. Partiendo de:

$$dU = \left(T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right) dV$$

Calculando la derivada:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = \frac{3aT^3}{b}$$

Reemplazando:

$$dU = \left(T \frac{3aT^3}{b} - p \right) dV = \frac{1}{b} (3aT^4 - bp) dV$$

$$dU = \frac{1}{b} \left(3aT^4 + V - \frac{3aT^4}{4} - 0.01167 + \frac{3a \cdot 300^4}{4} \right) dV$$

Como la temperatura es constante e igual a 300 K:

$$dU = \frac{1}{b} \left(3a \cdot 300^4 + V - \frac{3a \cdot 300^4}{4} - 0.01167 + \frac{3a \cdot 300^4}{4} \right) dV$$

$$dU = \frac{1}{b} (3a \cdot 300^4 + V - 0.01167) dV$$

El dU no se anula, luego este gas real su energía interna cambia en procesos isotermos. No es posible tener el proceso isotermo del ejercicio a energía interna constante.

- 14°** Determine ΔU , ΔH , ΔF y ΔG en la compresión isoterma reversible, a 25 °C, de 0.9 Kg de agua desde 1 a 100 atm, sabiendo que en este intervalo de presiones el volumen molar, a 25 °C, viene dado por:

$$v = 18 - 7.15 \cdot 10^{-4} p + 4.6 \cdot 10^{-7} p^2 \quad (\text{cm}^3/\text{mol})$$

y que

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = 4.5 \cdot 10^{-3} + 1.4 \cdot 10^{-6} p \quad (\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K})$$

donde p se mide en atmósferas.

Solución: Con las relaciones diferenciales:

$$du = Tds - pdv \qquad dh = Tds + vdp \qquad df = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp \qquad Tds = c_p dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Y sabiendo que es en todo momento un proceso isoterma:

$$du = Tds - pdv \quad dh = Tds + vdp \quad df = -pdv \quad dg = vdp \quad Tds = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp$$

Remplazando los términos Tds :

$$du = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp - pdv \quad dh = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + vdp \quad df = -pdv \quad dg = vdp$$

Diferenciando:

$$dv = (-7.15 \cdot 10^{-4} + 9.2 \cdot 10^{-7} p) dp$$

Integrando ahora una por una:

$$du = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp - pdv = -298.15 (4.5 \cdot 10^{-3} + 1.4 \cdot 10^{-6} p) dp - p (-7.15 \cdot 10^{-4} + 9.2 \cdot 10^{-7} p) dp$$

$$\Delta u = - \int_1^{100} (298.15 (4.5 \cdot 10^{-3} + 1.4 \cdot 10^{-6} p) + p (-7.15 \cdot 10^{-4} + 9.2 \cdot 10^{-7} p)) dp = -138.79 \text{ atm}\cdot\text{mL/mol}$$

$$dh = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dp + vdp$$

$$dh = -298.15 (4.5 \cdot 10^{-3} + 1.4 \cdot 10^{-6} p) dp + (18 - 7.15 \cdot 10^{-4} p + 4.6 \cdot 10^{-7} p^2) dp$$

$$\Delta h = - \int_1^{100} (298.15 (4.5 \cdot 10^{-3} + 1.4 \cdot 10^{-6} p) - (18 - 7.15 \cdot 10^{-4} p + 4.6 \cdot 10^{-7} p^2)) dp =$$

$$\Delta h = 1643.7 \text{ atm}\cdot\text{mL/mol}$$

$$df = -pdv = -p (-7.15 \cdot 10^{-4} + 9.2 \cdot 10^{-7} p) dp$$

$$\Delta f = - \int_1^{100} p (-7.15 \cdot 10^{-4} + 9.2 \cdot 10^{-7} p) dp = -3.88 \text{ atm}\cdot\text{mL/mol}$$

$$dg = vdp = (18 - 7.15 \cdot 10^{-4} p + 4.6 \cdot 10^{-7} p^2) dp$$

$$\Delta g = \int_1^{100} (18 - 7.15 \cdot 10^{-4} p + 4.6 \cdot 10^{-7} p^2) dp = 1778.6 \text{ atm}\cdot\text{mL/mol}$$

Teniendo en cuenta que un mol de agua pesa 18 g, y que tenemos 900 g de agua, tendremos $900/18 = 50$ moles de agua. Multiplicando las energías molares por el número de moles, y pasando a julios obtendremos:

$$\Delta u = \underline{-703.53 \text{ J}} \quad \Delta h = \underline{8325.3 \text{ J}} \quad \Delta f = \underline{-19.65 \text{ J}} \quad \Delta g = \underline{9008.6 \text{ J}}$$

15° Cierta gas cumple la ecuación de estado:

$$pV = n(RT - ap)$$

con $a = 0.523 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Inicialmente, el gas se encuentra en equilibrio a presión una atmósfera ocupando un volumen de $22.11 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ y se lleva a la presión de 3 atm donde el volumen de equilibrio vale $7.02 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Determinar el incremento específico de energía libre de Helmholtz que acompaña a ese proceso.

Solución: Reescribimos la ecuación de estado en una forma más sencilla y que mejor permita despejar variables, y además convirtiendo el volumen en volumen molar:

$$pV = n(RT - ap) \rightarrow p(v + a) = RT$$

Determinamos las temperaturas de equilibrio final e inicial:

$$T_i = \frac{p_i(v_i + a)}{R} = 276 \text{ K} \qquad T_f = \frac{p_f(v_f + a)}{R} = 276 \text{ K}$$

Es un proceso isoterma. Partiendo de la relación diferencial y considerando que es isoterma:

$$dF = -SdT - pdV \rightarrow dF = -pdV$$

Sustituyendo la presión e integrando:

$$\Delta F = - \int_{22.11}^{7.02} \frac{RT}{(v + a)} dV = -0.082 \cdot 276 \ln \left(\frac{7.02 + 0.523}{22.11 + 0.523} \right) = \underline{2520 \text{ J/mol}}$$

16° Entre 250 K y 300 K un material tiene un valor de la entropía específica dado por:

$$s = a + bT$$

donde $a = 4.76 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ y $b = 3.02 \cdot 10^{-3} \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, y una ecuación constitutiva:

$$\kappa_T \cdot v = C$$

siendo v el volumen molar, κ_T el coeficiente de compresibilidad isoterma y siendo $C = 0.28 \text{ L}\cdot\text{atm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$. Sabiendo que a 1 atm el volumen molar del material vale $1.72 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$, hallar la diferencia de entalpía libre de Gibbs entre el estado $T_1 = 300 \text{ K}$ y $p_1 = 10 \text{ atm}$ y el estado $T_2 = 250 \text{ K}$ y $p_2 = 1 \text{ atm}$.

Solución: Partiendo de:

$$dg = -sdT + vdp$$

Y sabiendo que:

$$\kappa_T \cdot v = C \rightarrow \kappa_T = \frac{C}{v} = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \rightarrow C = - \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T \rightarrow C \partial p = -\partial v \rightarrow Cp = -v + k$$

Aplicando la condición inicial que a 1 atm el volumen molar es de 1.72 L/mol :

$$0.28 \cdot 1 = -1.72 + k \rightarrow k = 2 \text{ L/mol}$$

Sustituyendo e integrando ahora:

$$dg = -(a + bT)dT + (k - Cp)dp$$

$$\Delta g = - \int_{300}^{250} (a + bT)dT + \int_{10}^1 (k - Cp)dp = - \left[aT + b \frac{T^2}{2} \right]_{300}^{250} + \left[kp - C \frac{p^2}{2} \right]_{10}^1 = \underline{179 \text{ cal/mol}}$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

- 17°** Determine el cambio experimentado en los potenciales termodinámicos de 1 Kg de agua en el proceso de ebullición de la misma a la presión atmosférica normal. Considérese el vapor como gas ideal y que $V_l \ll V_g$ ($\Delta H_{\text{ebullición}} = 536 \text{ cal/g}$).

Solución: Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV \quad dH = TdS + Vdp \quad dF = -SdT - pdV \quad dG = -SdT + Vdp$$

Al ser una transición de fase, el proceso es isoterma, y además se realiza a la presión exterior constante, lo que implica un proceso isóbaro, por tanto:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V \quad \Delta H = T\Delta S \quad \Delta F = -p\Delta V \quad \Delta G = 0$$

Ya sabemos tras este primer paso la variación de la entalpía libre de Gibbs. El enunciado nos facilita el cambio experimentado por la entalpía. Por tanto:

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V \quad \Delta H = T\Delta S = 536000 \text{ cal} \quad \Delta F = -p\Delta V$$

El agua ebulle a 100°C ($= 373.15 \text{ K}$) a 1 atmósfera de presión. Un kilogramo de agua tiene cerca de $1000/18 = 55.5$ moles de agua. El volumen en fase vapor será de:

$$V_g = \frac{nRT}{p} = 1699 \text{ L}$$

Dado que el volumen final es mucho mayor que el inicial, el incremento de volumen es prácticamente de 1699 L. Por tanto:

$$\Delta U = 536000 - 41174 = \underline{494826 \text{ cal}} \quad \Delta F = \underline{-41174 \text{ cal}}$$

- 18°** Cierta sustancia gaseosa posee un coeficiente de compresibilidad isoterma que vale $2.81 \cdot 10^{-2} \text{ atm}^{-1}$ a 300 K. Determina los incrementos de energía libre de Helmholtz y de entalpía libre de Gibbs que experimenta un mol de ese gas cuando partiendo de un estado de equilibrio a una 1 atm y 29.8 L duplica su volumen a temperatura constante de 300 K.

Solución: Partiendo de:

$$dF = -SdT - pdV \quad dG = -SdT + Vdp$$

Y que es un proceso isoterma:

$$dF = -pdV \quad dG = Vdp$$

A partir del coeficiente de compresibilidad isoterma:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \rightarrow \frac{dV}{\kappa_T} = -Vdp \rightarrow \frac{dV}{V} = -\kappa_T dp \rightarrow \ln V = -\kappa_T p + k$$

Utilizando las condiciones iniciales de 1 atm y 29.8 L:

$$\ln 29.8 = -2.81 \cdot 10^{-2} \cdot 1 + k \rightarrow k = 3.4226$$

Por tanto:

$$\ln V = -\kappa_T p + 3.4226 \rightarrow p = \frac{3.4226 - \ln V}{\kappa_T}$$

Enseguida podemos calcular el incremento de la entalpía y energía libre:

$$dG = Vdp = -\frac{dV}{\kappa_T} \rightarrow \Delta G = -\int_{29.8}^{59.6} \frac{dV}{\kappa_T} = 1060 \text{ atm}\cdot\text{L} = \underline{107.4 \text{ kJ}}$$

$$dF = -pdV = \frac{\ln V - 3.4226}{\kappa_T} dV \rightarrow \Delta F = \int_{29.8}^{59.6} \frac{\ln V - 3.4226}{\kappa_T} dV = 384.6 \text{ atm}\cdot\text{L} = \underline{38.96 \text{ kJ}}$$

19° Teniendo en cuenta las relaciones de Maxwell, demostrar que:

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

Solución: Partiendo de:

$$dU = TdS - pdV$$

Dividiendo entre dp :

$$\frac{dU}{dp} = T \frac{dS}{dp} - p \frac{dV}{dp}$$

Tomando como constante la temperatura llegamos a:

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

Y por la relación de Maxwell:

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

Queda pues demostrado:

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

20° La tensión superficial de una lámina de agua líquida es una función exclusiva de a temperatura:

$$\sigma(T) = a - bT$$

con $a = 0.145 \text{ J/m}^3$ y $b = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^3 \cdot \text{K}$.

- a) Determine la variación de energía interna de la lámina cuando a temperatura constante de 300 K su superficie A aumenta en 100 cm^2 .
- b) Suponiendo constante la capacidad calorífica, $C_A = 4.25 \text{ J/K}$, calcula la variación de temperatura de la lámina, si el aumento de superficie es isoentrópico.
- c) ¿Cuál hubiera sido la variación de energía interna en el proceso isoterma a) si la tensión superficial variase en la forma:

$$\sigma(T, A) = c \frac{T}{A}$$

siendo c constante?

Solución: a) Partiendo de las relaciones diferenciales:

$$dU = TdS + \sigma dA \qquad TdS = C_A dT - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A dA$$

Sustituyendo:

$$dU = C_A dT - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A dA + \sigma dA$$

Retirando $C_A dT$ ya que es un proceso a temperatura constante:

$$dU = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_A dA + \sigma dA$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

Y sustituyendo en la expresión, e integrando, calculamos el cambio de energía interna:

$$dU = -T(-b)dA + (a - bT)dA = adA \rightarrow \Delta U = \int_0^{10^{-2}} adA = aA = \underline{1.45 \cdot 10^{-3} \text{ J}}$$

b) Partiendo únicamente de:

$$TdS = C_A dT - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A dA$$

Al ser isoentrópico significa que $TdS = 0$:

$$0 = C_A dT - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A dA \rightarrow \frac{C_A}{T} dT = -bdA$$

Integrando ahora:

$$\int_{300}^{T_f} \frac{C_A}{T} dT = - \int_0^{10^{-2}} bdA \rightarrow \ln \left(\frac{T_f}{300} \right) = -2.5 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-2} \rightarrow T_f = 299.9998235$$

$$\Delta T = \underline{-1.76 \cdot 10^{-4} \text{ K}}$$

c) Procediendo como en el apartado a):

$$dU = C_A dT - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A dA + \sigma dA \xrightarrow{\text{Isoterma}} dU = -T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_A dA + \sigma dA$$

Sustituyendo:

$$dU = -T \frac{c}{A} dA + c \frac{T}{A} dA = 0 \rightarrow \Delta U = \underline{0}$$

21° La fuerza recuperadora de una varilla elástica estirada está relacionada con su longitud y temperatura por la expresión:

$$F = aT^2(L - L_0)$$

donde a y L_0 son constantes positivas (L_0 es la longitud de la varilla sin estirar). Para $L = L_0$, la capacidad calorífica de la varilla, medida a longitud constante, es $C_L(L_0, T) = bT$, siendo b una constante. Determine:

- La expresión general de la capacidad calorífica $C_L(L, T)$.
- El cambio de entropía de la varilla cuando se aumenta su longitud, reversible e isotérmicamente, desde L_0 a $3L_0/2$.
- La entropía $S(L, T)$, a cualquier longitud y temperatura, supuesta conocida $S(L_0, T_0)$.
- La temperatura final T_f , cuando, estando la varilla adiabáticamente aislada y partiendo del estado (L_i, T_i) , se ejerce una tracción reversible hasta que la varilla alcanza una longitud L_f .

Solución: Recordemos que en el problema, F no significará energía de Helmholtz

a) Partiendo de:

$$\left(\frac{\partial C_L}{\partial L} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_L = -T2a(L - L_0) \rightarrow dC_L = -T2a(L - L_0)dL$$

Integrando, a T constante:

$$C_L = \int T2a(L - L_0)dL = T2a \left(\frac{L^2}{2} - L_0L \right) + f(T)$$

Julián Moreno Mestre

Aprovechando que $C_L(L_0, T) = bT$ llegamos a la conclusión que:

$$C_L = bT - T2a \left(\frac{L^2}{2} - L_0L \right) + g(T)$$

Siendo el parámetro k :

$$C_L(L_0, T) = bT - T2a \left(\frac{L_0^2}{2} - L_0^2 \right) + g(T) = bT \rightarrow -T2a \left(\frac{L_0^2}{2} - L_0^2 \right) + g(T) = 0$$

$$g(T) = Ta(L_0^2 - 2L_0^2) = -TaL_0^2$$

Por tanto:

$$C_L(L, T) = bT - T2a \left(\frac{L^2}{2} - L_0L \right) - TaL_0^2 = bT - Ta(L^2 - 2L_0L + L_0^2)$$

$$C_L(L, T) = bT - Ta(L - L_0)^2$$

b) Partiendo de:

$$TdS = C_L dT + T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF \rightarrow dS = \frac{C_L}{T} dT + \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF$$

Como es isoterma el proceso, y conociendo la derivada:

$$\left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = -\frac{2F}{aT^3} \quad dS = \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF = -\frac{2F}{aT^3} dF$$

Sabiendo que:

$$dF = aT^2 dL$$

Sustituyendo e integrando entre L_0 hasta $3L_0/2$:

$$dS = -\frac{2aT^2(L-L_0)}{aT^3} aT^2 dL = -2aT(L-L_0)dL \rightarrow \Delta S = -2 \int_{L_0}^{3L_0/2} aT(L-L_0)dL$$

$$\Delta S = -\frac{a^2 T^2 L_0^2}{4}$$

c) Utilizando expresiones usadas o determinadas en el apartado anterior como:

$$dS = \frac{C_L}{T} dT - \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF \quad \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F = -\frac{2F}{aT^3} \quad dF = aT^2 dL$$

Sustituyendo:

$$dS = \frac{bT - Ta(L-L_0)^2}{T} dT - \frac{2F}{aT^3} aT^2 dL = \left(b - a(L-L_0)^2 \right) dT - \frac{2aT^2(L-L_0)}{T} dL$$

$$dS = \left(b - a(L-L_0)^2 \right) dT - 2aT(L-L_0)dL$$

Integrando entre T_0 y T , y entre L_0 y L :

$$\Delta S = \int_{T_0}^T \left(b - a(L-L_0)^2 \right) dT - \int_{L_0}^L 2aT(L-L_0)dL = b(T-T_0) - a(L-L_0)^2(2T-T_0)$$

Tomando:

$$\Delta S = S(L, T) - S(L_0, T_0)$$

Llegamos a la conclusión que:

$$S(L, T) = S(L_0, T_0) + b(T-T_0) - a(L-L_0)^2(2T-T_0)$$

Ejercicios y problemas de Termodinámica I

d) Partiendo de:

$$dS = \frac{C_L}{T} dT - \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF$$

Dado que es adiabático reversible, el $dS = 0$:

$$\begin{aligned} \frac{C_L}{T} dT &= \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_F dF \rightarrow \frac{bT - Ta(L - L_0)^2}{T} dT = \frac{2aT^2(L - L_0)}{aT^3} aT^2 dL \\ (b - a(L - L_0)^2) dT &= 2aT(L - L_0) dL \rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{2a(L - L_0)}{b - a(L - L_0)^2} dL \end{aligned}$$

E integrando desde (L_i, T_i) hasta (L_f, T_f) :

$$\begin{aligned} \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} &= \int_{L_i}^{L_f} \frac{2a(L - L_0)}{b - a(L - L_0)^2} dL \rightarrow \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) = -\ln \left(\frac{b - a(L_f - L_0)^2}{b - a(L_i - L_0)^2} \right) = \ln \left(\frac{b - a(L_i - L_0)^2}{b - a(L_f - L_0)^2} \right) \\ \frac{T_f}{T_i} &= \frac{b - a(L_i - L_0)^2}{b - a(L_f - L_0)^2} \rightarrow \boxed{T_f = T_i \frac{b - a(L_i - L_0)^2}{b - a(L_f - L_0)^2}} \end{aligned}$$

- 22° Una película delgada de área A_0 se encuentra a temperatura T_0 . La película se estira de forma isoterma hasta duplicar su área inicial. Durante el proceso el cambio de tensión superficial viene dado por:

$$\frac{d\sigma}{dA} = -\frac{aT^2}{A^2}$$

a es una constante. Si el coeficiente de dilatación superficial de la lámina es $\beta_A = 2T$, determinar ΔS y ΔG .

Solución: La derivada del enunciado es en un proceso isoterma:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_T = -\frac{aT^2}{A^2} \rightarrow d\sigma = -\frac{aT^2}{A^2} dA$$

Sabemos que el coeficiente de dilatación lineal es:

$$\beta_A = \frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma = 2T \rightarrow \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma = 2TA$$

Calcularemos el cambio de entropía mediante:

$$\begin{aligned} TdS &= C_\sigma dT - T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma \rightarrow dS = - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_\sigma d\sigma = 2TA \frac{aT^2}{A^2} dA = \frac{2aT^3}{A} dA \\ \Delta S &= \int_{A_0}^{2A_0} \frac{2aT^3}{A} dA = 2aT^3 \ln 2 \rightarrow \boxed{\Delta S = 2aT^3 \ln 2} \end{aligned}$$

El cambio de energía libre de Gibbs es:

$$\begin{aligned} dG &= -SdT - Ad\sigma \rightarrow dG = -Ad\sigma \rightarrow dG = A \frac{aT^2}{A^2} dA = \frac{aT^2}{A} dA \\ \Delta G &= \int_{A_0}^{2A_0} \frac{aT^2}{A} dA \rightarrow \boxed{\Delta G = aT^2 \ln 2} \end{aligned}$$

