

4.11a. Gas ideal $pv = RT$

Energia: Escrivim el primer principi: $du = Tds - pdv = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p \right] dv$

Amb la relació de Maxwell: $\left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$, $\left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T - p \right] = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] = \left[T \frac{p}{T} - p \right] = 0$

Des de $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_v = c_v$ i la llei de gasos, finalment, $du = c_v dT$. Integrant de manera indefinida trobem $u = u_0 + c_v T$, on u_0 és la constant indeterminada d'integració.

Entropia: des del primer principi: $ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv$. Substituint u , amb $\frac{p}{T} = \frac{R}{v}$ trobem:

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{v} dv = c_v d \ln T + R d \ln v.$$

Per tant, a volum constant: $ds_v = c_v d \ln T \rightarrow s = c_v \ln T + C_1(v)$, (considerant c_v constant).

Tanmateix, a T constant: $ds_T = R d \ln v \rightarrow s = R \ln v + C_2(T)$

De les dues equacions concloem: $s = s_0 + c_v \ln T + R \ln v$, on s_0 és una constant indeterminada.

Entalpia: des de: $dh = Tds + vdp = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v \right] dp$

Des de (Maxwell): $\left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \rightarrow \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right)_T + v \right] = \left[-T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + v \right] = \left[-T \frac{v}{T} + v \right] = 0$

Des de $\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{d'Q}{dT} \right)_p = c_p$ trobem: $dh = c_p dT \rightarrow h = h_0 + c_p T$

Llei de Mayer: des de u i h , amb la definició d'entalpia $h = u + pv$, tenim que $dh = du + d(pv)$, i.e., $c_p dT = c_v dT + R dT \rightarrow c_p - c_v = R$.

Tanmateix, des de: $h - u = pv \rightarrow (h_0 - u_0) + (c_p - c_v)T = RT$, que amb el resultat anterior permet inferir que $h_0 = u_0$.

Energia Lliure:

$$f = u - Ts = (u_0 + c_v T) - T(s_0 + c_v \ln T + R \ln v) = u_0 + (c_v - s_0)T - T c_v \ln T - RT \ln v$$

Entalpia Lliure: Encara que no és necessari calcularem de nou, per qüestió de presentació, l'entropia en termes de pressió i temperatura, a partir de l'entalpia,

$$ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dp = c_p d \ln T - R d \ln p \rightarrow s = \tilde{s}_0 + c_p \ln T - R \ln p$$

Aleshores,

$$g = h - Ts = (h_0 + c_p T) - T(\tilde{s}_0 + c_p \ln T - R \ln p) = h_0 + (c_p - \tilde{s}_0)T - T c_p \ln T + RT \ln p$$

Si escrivim $c_p = c_v + R$, atès que $p = RT/v$,

$$g = h_0 + (c_v + R - \tilde{s}_0)T - T(c_v + R) \ln T + RT \ln R + RT \ln T - RT \ln v \rightarrow$$

$$g = h_0 + (c_v + R - \tilde{s}_0)T - T c_v \ln T - RT \ln v \rightarrow$$

$$g = h_0 + (c_p - s_0)T - T c_v \ln T - RT \ln v$$

Finalment, des de $g = f + pv = f + RT$, podem tornar a deduir la llei de Mayer.

4.11b. Gas de Clausius $p(v - b) = RT$

Energia: Repetim el que hem fet amb el gas ideal, únicament canvia que $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}$, de manera que el terme $\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] = \left[\frac{RT}{v-b} - p\right] = [p - p] = 0$, per això obtenim la mateixa fórmula per a l'energia molar: $u = u_0 + c_v T$.

Entalpia: Repetim el que hem fet amb el gas ideal. Des de $p(v - b) = RT$ trobem: $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p}$, amb la qual cosa: $\left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v\right] = \left[v - T\frac{R}{p}\right] = \left[\frac{RT}{p} + b - T\frac{R}{p}\right] = b$.
Per tant, $dh = c_p dT + bdP \rightarrow h = h_0 + c_p T + bp$

Entropia: des de: $ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv = c_v dLnT + \frac{R}{v-b} dv = c_v dLnT + R dLn(v - b)$
Per tant, a volum constant: $ds_v = c_v dLnT \rightarrow s = c_v LnT + C_1(v)$
Mentre que a T constant: $ds_T = R dLn(v - b) \rightarrow s = R Ln(v - b) + C_2(T)$
Amb la qual cosa $s = s_0 + c_v LnT + R Ln(v - b)$, on s_0 és una constant indeterminada.

O bé: $ds = \frac{dh}{T} - \frac{v}{T} dp = c_p dLnT + \frac{b}{T} dp - \frac{v}{T} dp = c_p dLnT - \frac{v-b}{T} dp = c_p dLnT - R dLn p$
Amb la qual cosa $s = \tilde{s}_0 + c_p LnT - R Ln p$,

Llei de Mayer: des de $h = u + pv$, i $pv = RT + bp$ tenim:
 $RdT + bdp = dh - du = c_p dT + bdp - c_v dT \rightarrow R = c_p - c_v$

Entalpia Lliure: $g = h - Ts = (h_0 + c_p T + bp) - T(\tilde{s}_0 + c_p LnT - R Ln p)$. Substituint $p = \frac{RT}{v-b}$ en $Ln p$ i en bp , amb $c_p = c_v + R$, tenim: $g = h_0 + (c_p - s_0) T - T c_v LnT - RT Ln(v - b) + \frac{b RT}{v-b}$,
on $s_0 = \tilde{s}_0 + R LnR$

4.11c. Gas de van der Waals $(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT$

Algunes indicacions.

Derivem l'equació a v constant obtenint $(\frac{\partial p}{\partial T})_v = \frac{R}{v-b}$

Reescrivim l'equació: $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ i derivem, a T constant, obtenint $(\frac{\partial p}{\partial v})_T = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^2}$

Fem ús de la identitat $(\frac{\partial v}{\partial T})_p (\frac{\partial T}{\partial p})_v (\frac{\partial p}{\partial v})_T = -1$ per obtenir $(\frac{\partial v}{\partial T})_p = \frac{R v^3 (v-b)}{R T v^3 - 2a (v-b)^2}$

Des de $du = c_v dT + [T (\frac{\partial p}{\partial T})_v - p] dv = c_v dT + [\frac{RT}{v-b} - p] dv = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$,

trobem: $u = u_0 + c_v T - \frac{a}{v}$

Des de $ds = \frac{du}{T} + \frac{p}{T} dv = (c_v d \ln T + \frac{a}{T} \frac{dv}{v^2}) + (\frac{R}{v-b} - \frac{a}{T v^2}) dv = c_v d \ln T + R \frac{dv}{v-b}$

trobem $s = s_0 + c_v \ln T + R \ln (v - b)$

Des de $h = u + pv = (u_0 + c_v T - \frac{a}{v}) + (\frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}) v$

trobem $h = u_0 + (c_v + \frac{Rv}{v-b}) T - \frac{2a}{v}$

La llei de Mayer podem trobar-la escrivint $dh = c_p dT + [v - T (\frac{\partial v}{\partial T})_p] dp$,

Aleshores escrivint dp en termes de temperatura i volum, trobant:

$$dh = \left[c_p + \left(v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right] dT + (\text{segon terme}) dv$$

Després calculem $(\frac{\partial h}{\partial T})_v$ en la fórmula de l'entalpia $h = u_0 + (c_v + \frac{Rv}{v-b}) T - \frac{2a}{v}$ i igulem el

resultat trobat, $(c_v + \frac{Rv}{v-b})$, a $\left[c_p + \left(v - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right) \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right]$.

Finalment, substituïm les derivades parcials pels valors trobat al principi i finalment trobem:

$$c_p - c_v = \frac{R^2 T v^3}{R T v^3 - 2a (v-b)^2}$$

4.12. Al problema 4.11a se determinaven els potencials termodinàmics de gasos ideals monoatòmics. Proposem ara la determinació dels potencials en el cas de gas ideal general.

Energia interna: el raonament fins trobar que $du = c_v dT$ és idèntic. Únicament canvia a l'hora d'integrar perquè ara c_v no és constant i per tant resulta: $u = u_0 + \int_0^T c_v dT$

Entropia: Atès que, amb independència que c_v és o no constant, $du = c_v dT$, el raonament fins trobar que $ds = c_v dLnT + R dLnv$ és idèntic. Sols canvia en la integració sobre la temperatura,

aleshores: $s = \int_0^T c_v dLnT + C_1(v)$, $s = R Ln v + C_2(T) \rightarrow s = s_0 + \int_0^T c_v dLnT + R Ln v$.

Entalpia: Tot igual fins trobar $dh = c_p dT$. Canvia la integració: $h = h_0 + \int_0^T c_p dT$

Llei de Mayer: Independentment que c_p , c_v són constants o no, $du = c_v dT$ i $dh = c_p dT$. Aleshores, des de la relació $dh = du + d(pv)$, i.e., $c_p dT = c_v dT + R dT \rightarrow c_p - c_v = R$.

Energia Lliure: $f = u - Ts = \left(u_0 + \int_0^T c_v dT\right) - T \left(s_0 + \int_0^T c_v dLnT + R Ln v\right)$

Per tant, $f = u_0 - Ts_0 - RT Ln v + \int_0^T c_v dT - T \int_0^T c_v dLnT$

Entalpia Lliure: Calculem primer l'entropia en termes de pressió i temperatura: $ds = c_p dLnT - R dLn p \rightarrow s = \tilde{s}_0 + \int_0^T c_p dLnT - R Ln p$. Aleshores, a partir de la relació entre entalpia lliure i entalpia, $g = h - Ts$, trobem $g = h_0 + \int_0^T c_p dT - T \left(\tilde{s}_0 + \int_0^T c_p dLnT - R Ln p\right)$.

Per tant, $g = h_0 - T\tilde{s}_0 + RT Ln p + \int_0^T c_p dT - T \int_0^T c_p dLnT$

4.13. Al problema 4.11c se determinaven els potencials termodinàmics del gas de van der Waals, amb la restricció de capacitat calorífica constant. Considerem ara el gas de van der Waals general. Calculem l'energia interna. Des d'aquest resultat, demostrem que, igual que amb el gas ideal general, la capacitat calorífica a volum constant c_v únicament és funció de la temperatura (però a diferència del gas ideal general c_p del gas de van der Waals és funció de temperatura i volum).

Escrivim: $du = Tds - pdv = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left[T \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T - p\right] dv = c_v dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv$

Aleshores, des de $p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2}$ trobem $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \rightarrow du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv \rightarrow u = u_0 + \int_0^T c_v dT - \frac{a}{v}$

En conseqüència $u(T, v)$. En general doncs cal esperar que també $c_v(T, v)$, però l'enunciat diu que cal que demostrem que $c_v(T)$, és a dir que $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = 0$. Vegem-ho:

$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v}{\partial v}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial v} = \left(\frac{\partial \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T}{\partial T}\right)_v$$

Però des de: $du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv \rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2}$. Substituint trobem $\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial \left(\frac{a}{v^2}\right)}{\partial T}\right)_v = 0$. Per tant, per al gas de van der Waals també $c_v(T)$.

Per trobar la relació amb c_p partim de $du = c_v dT + \frac{a}{v^2} dv$ i del primer principi: $d'Q = du + pdv$. Que permet escriure: $d'Q = c_v dT + \left(\frac{a}{v^2} + p\right) dv$. Particularitzant a p constant, $c_p dT = d'Q_p$,

$$c_p dT = c_v dT + \left(\frac{a}{v^2} + p\right) \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT \rightarrow c_p = c_v + \left(\frac{a}{v^2} + p\right) \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = c_v + \frac{RT}{v-b} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Obtenim $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ a partir de l'equació de van der Waals (vegeu problema 4.11c), $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{R v^3 (v-b)}{R T v^3 - 2a (v-b)^2}$, per tant, en substituir trobem que $c_p = c_v + \frac{R^2 T v^3}{R T v^3 - 2a (v-b)^2}$, que evidencia que $c_v(T, v)$. Per tant també $c_v(T, p)$ o $c_v(p, v)$.