Guía 3: Potenciales termodinámicos

Nota: Los problemas se explican en forma esquemática adrede para que se realice una lectura crítica y de elaboración personal. Sin embargo, si encuentra uno o varios errores por favor escríbame a carlosv@df.uba.ar, gracias. Carlos Vigh

Problema 2: ¿Puede existir una sustancia cuya ecuación de estado es

$$P = \frac{RT}{V} - \frac{a}{V^2}$$

y cuya energía interna vale:

$$U(T, V) = U_0 + C_V T - \frac{a}{V} \text{ ?}$$

Solución:
Como vamos a necesitar usar los potenciales termodinámicos para resolver el problema, hacemos un repaso rápido y después resolvemos.

Energía interna: U, su expresión diferencial es:

$$dU = \delta Q - \delta W = TdS - pdV \tag{1}$$

Energía libre de Helmholtz: $A = F = U - TS$ y su expresión diferencial es:

$$dF = dU - dTS - TdS = TdS - pdV - SdT - TdS = -SdT - pdV \tag{2}$$

Entalpía: $H = U + pV$ y su expresión diferencial es:

$$dH = dU + dpV + pdV = TdS + Vdp \tag{3}$$

Energía libre de Gibbs: $G = U + pV - TS = H - TS$ y su forma diferencial:

$$dG = -SdT + Vdp \tag{4}$$

Un punto a recordar que todos los potenciales son funciones de estado.

Se puede agregar también en estas expresiones el potencial químico $\sum_i \mu_i N_i$ y definir:

$$\Omega = U - TS - \sum_i \mu_i N_i \tag{5}$$

Las relaciones de Maxwell salen de pensar una función $f(x, y)$ como diferencial exacta:

$$f(x, y) \to df = udx + vdy \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \Rightarrow \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y \tag{6}$$

mirando entonces las expresiones diferenciales se puede deducir:

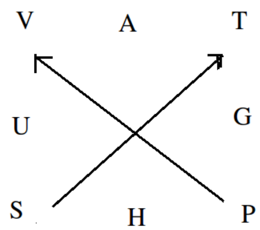
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{8}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{9}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{10}$$

Se puede usar la siguiente reglita:



Bueno, ahora si, vamos al problema concreto: Queremos ver si a partir de la expresión para dU de la energía interna a partir de la ecuación de estado para la presión:

$$dU = \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T dV + \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V dT = TdS - pdV \tag{11}$$

De aquí se obtiene una expresión para dS y utilizar las relaciones de Maxwell:

$$dS = \frac{1}{T}\left[p + \left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_T\right] dV + \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \frac{dT}{T} \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \tag{13}$$

y esto es...

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \tag{14}$$

y queda:

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \tag{15}$$

Ahora reemplazo las expresiones del problema, si satisfacen esta igualdad es posible tener una ecuación de estado para la presión que a la vez tenga la forma de la energía dada. Si no la satisface y no encuentro ninguna otra expresión entre los demás potenciales termodinámicos.