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 4: Si se definen $\alpha \equiv \frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}\Big|_P$, $\kappa_T \equiv -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_T$ y $\kappa_S \equiv -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial P}\Big|_S$ respectivamente como el coeficiente de expansión térmica, la compresibilidad isotérmica y la compresibilidad adiabática, mostrar

1. $C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$
2. * $C_V = \frac{TV\alpha^2\kappa_S}{(\kappa_T-\kappa_S)\kappa_T}$
3. * $C_P = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T-\kappa_S}$

Solución:
Este problema requiere hacer varias cosas, primero notar que:

$$c_x = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_x \tag{1}$$

acto seguido

$$\delta Q = TdS \tag{2}$$

usar el primer principio, buscar el potencial adecuado y usar propiedades matemáticas del primer ejercicio y las relaciones de Maxwell.

$$\delta Q = TdS = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV \tag{3}$$

$$TdS = c_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \tag{4}$$

$$T\frac{dS}{dT} = c_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{dV}{dT} \tag{5}$$

c_p está vinculado con la entalpía:$dH = dU + pdV + Vdp$, a presión constante queda:

$$dH = TdS = \delta Q \tag{6}$$

$$c_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_p = T\frac{dS}{dT} = c_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\frac{dV}{dT}$$

por lo que queda:

$$\boxed{c_p - c_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\alpha V} \tag{7}$$

pero... todavía faltan un par de cuentas...

Combinamos el hecho que dU es un diferencial exacto y del primer principio:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \tag{8}$$

$$dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV - pdV \tag{9}$$

Tenemos que:

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

Esta expresión la metemos en (7) y:

$$\boxed{c_p - c_V = \alpha TV\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T} \tag{11}$$

Falta vincularlo con la compresibilidad, antes de ellos debemos observar lo siguiente:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{12}$$

Las siguientes propiedades:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{13}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \tag{14}$$

con todo esto hacemos:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \tag{15}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} \tag{16}$$

y ahora si, reemplazamos en (11):

$$\boxed{c_p - c_V = \alpha TV\frac{\alpha^2}{\kappa_T}} \tag{17}$$

El segundo item es un cuenterío similar, y el tercer item es un corolario de los primeros dos.