

Guía 1, problema 9

Guillem Pérez Nadal

Enunciado

Definiremos gas ideal como aquél que verifica las siguientes condiciones:

- Si T y N son constantes, la energía interna no depende del volumen.
 - Si T y N son constantes, la entalpía no depende de la presión.
- (a) Encontrar la ecuación de estado y la entropía para ese gas. ¿Alcanzan las hipótesis para definir completamente el sistema o queda alguna libertad? ¿Qué puede decirse del calor específico?
- (b) Suponga que $c_V = mR$, donde m es una constante. Escriba la ecuación fundamental para la entropía y las asociadas a cada potencial termodinámico, U , H , F y G . Calcule $\mu(V, T, N)$.

Resolución

(a) Empecemos escribiendo los datos del problema en ecuaciones,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{T,N} = 0. \quad (1)$$

A partir de estas ecuaciones, queremos obtener la ecuación de estado y la entropía. La brújula que nos guía en cualquier problema de termodinámica es el siguiente lema:

Cualquier pregunta que nos hagan acerca de un sistema termodinámico la podemos responder si conocemos su relación fundamental.

Entonces, la pregunta que nos tenemos que hacer es: ¿qué nos dicen estas ecuaciones acerca de la relación fundamental? Dado que en la primera ecuación las variables son T, V, N , veamos qué nos dice esta ecuación acerca de la relación fundamental asociada a estas variables, es decir, acerca de la energía libre de

Helmholtz F . Dado que $F = U - TS$, tenemos $U = F + TS$ y por lo tanto la primera ecuación en (1) se reescribe como

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = -p + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}. \quad (2)$$

En la última igualdad hemos usado la relación de Maxwell $(\partial S/\partial V)_{T,N} = (\partial p/\partial T)_{V,N}$.

Paréntesis: ¿Cómo nos damos cuenta de si hay una relación de Maxwell que nos puede ayudar en el cálculo de una derivada?

1. Nos fijamos si las variables independientes son las variables naturales de algún potencial termodinámico; si no lo son, entonces no hay ninguna relación de Maxwell que nos pueda ayudar. En este caso sí lo son, son las de F .
2. Escribimos el diferencial de ese potencial termodinámico, y de ahí leemos la relación de Maxwell. En este caso, $dF = -SdT - pdV + \mu dN$, y por lo tanto derivar S respecto a V es lo mismo que derivar p respecto a T .

La ecuación (2) es una ecuación diferencial para p en función de T, V, N que podemos reescribir como

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}. \quad (3)$$

Por lo tanto, $\ln p = \ln T + \ln f(V, N)$ o, lo que es lo mismo,

$$p = f(V, N)T, \quad (4)$$

donde f es una función desconocida. Esto es todo lo que se puede sacar de la primera ecuación de (1). Vamos ahora con la segunda. Procedemos de la misma manera, pero ahora, dado que las variables independientes que aparecen son p, T, N , reescribimos la ecuación en términos de la energía libre de Gibbs G , que es el potencial termodinámico asociado a estas variables. Después de un procedimiento análogo al que nos llevó a (4) llegamos al resultado

$$V = g(p, N)T, \quad (5)$$

donde g es una función desconocida. Dividiendo estas dos ecuaciones obtenemos $p/V = f(V, N)/g(p, N)$, y por lo tanto

$$pg(p, N) = Vf(V, N). \quad (6)$$

Dado que p, V y N se pueden considerar como independientes (porque son tres variables), esta ecuación implica que el lado izquierdo no depende de p y el derecho no depende de V . Concentrándonos en el lado derecho tenemos pues

$$f(V, N) = \frac{h(N)}{V}, \quad (7)$$

donde h es una función desconocida. Reemplazando en (4) obtenemos

$$p = \frac{h(N)T}{V}. \quad (8)$$

Todavía podemos decir algo más usando el hecho de que p es una variable intensiva y por lo tanto $p(T, \lambda V, \lambda N) = p(T, V, N)$ para cualquier λ . Eligiendo $\lambda = 1/N$ tenemos

$$p(T, V, N) = p(T, V/N, 1), \quad (9)$$

y reemplazando (8) en esta ecuación obtenemos

$$h(N) = NR, \quad (10)$$

donde hemos definido $R \equiv h(1)$. De (8) y (10) concluimos pues

$$\boxed{p = \frac{NRT}{V}}, \quad (11)$$

que es la ecuación de estado del gas ideal. Fijémonos que esto es todo lo que se puede sacar de los datos del problema, dados por la ecuación (1). En efecto, hemos visto que (1) implica (11), pero es fácil comprobar que la implicación recíproca también vale. Por lo tanto, nuestra información sobre el sistema es incompleta. Recordemos el siguiente lema:

Para determinar una relación fundamental salvo por una constante, necesitamos conocer dos ecuaciones de estado, es decir, dos de sus derivadas.

Aquí sólo conocemos una derivada de F , nos falta otra, por ejemplo S en función de T, V, N . Como no la tenemos, no tenemos información completa sobre el sistema. Aun así, algo podemos decir sobre S usando la misma relación de Maxwell que hemos usado antes,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{NR}{V}. \quad (12)$$

Integrando esta ecuación obtenemos

$$S = NR \ln V + f(T, N), \quad (13)$$

donde f es una función desconocida. También podemos decir algo sobre esta función usando la extensividad de S , que implica $S(T, \lambda V, \lambda N) = \lambda S(T, V, N)$ y por lo tanto, tomando $\lambda = 1/N$,

$$S(T, V, N) = NS(T, V/N, 1). \quad (14)$$

Reemplazando (13) en esta ecuación obtenemos

$$f(T, N) = N \left[R \ln \frac{1}{N} + g(T) \right], \quad (15)$$

donde g es una función indeterminada, y por lo tanto, volviendo a (13),

$$S = N \left[R \ln \frac{V}{N} + g(T) \right]. \quad (16)$$

Esto es todo lo que podemos decir sobre la segunda ecuación de estado sólo sabiendo que la primera es la ecuación de estado del gas ideal. Finalmente, cerramos este ítem calculando el calor específico a volumen constante,

$$c_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} = Tg'(T). \quad (17)$$

(b) Supongamos ahora que $c_V = mR$, donde m es una constante. Entonces (17) toma la forma $g'(T) = mR/T$, con lo cual

$$g(T) = mR \ln T - R \ln \phi, \quad (18)$$

donde ϕ es una constante indeterminada. Reemplazando en (16) obtenemos la segunda ecuación de estado,

$$S = NR \ln \frac{VT^m}{N\phi}. \quad (19)$$

Ahora sí tenemos dos ecuaciones de estado y por lo tanto podemos determinar la relación fundamental. La forma estándar de hacerlo sería integrar las ecuaciones $(\partial F/\partial T)_{V,N} = -S$, $(\partial F/\partial V)_{T,N} = -p$, pero aquí podemos aprovechar los pasos intermedios que hemos dado en el camino hacia las ecuaciones de estado para llegar al resultado de manera más rápida. En efecto, teniendo en cuenta que $Nc_V = (\partial U/\partial T)_{V,N}$, el dato del calor específico y la primera ecuación en (1) nos sirven para determinar U ¹,

$$U = mNRT, \quad (20)$$

y reemplazando (19) y (20) en la definición de la energía libre de Helmholtz, $F = U - TS$, obtenemos la relación fundamental,

$$F = NRT \left(m - \ln \frac{VT^m}{N\phi} \right). \quad (21)$$

Esta ecuación tiene toda la información termodinámica del sistema. En particular, de ella podemos deducir la relación fundamental en todas sus formas posibles. A modo de ejemplo, vamos a calcular la relación fundamental en la forma $U = U(S, V, N)$. Si queremos usar exclusivamente la ecuación (21), tenemos que hacer lo siguiente:

¹Integrando las dos derivadas conocidas de U obtenemos $U = mNRT + f(N)$, donde f es una función desconocida, pero la extensividad de U implica $f(N) = cN$, y podemos fijar $c = 0$ eligiendo el origen de energía por partícula.

- (i) Derivar F respecto a T para encontrar $S = S(T, V, N)$.
- (ii) Reemplazar el resultado en la definición $F = U - TS$ para obtener $U(T, V, N)$
- (iii) De la ecuación obtenida en (i) despejar T en función de S, V, N , y reemplazar el resultado en la función obtenida en (ii).

Ahora bien, nosotros ya hemos calculado S y U en nuestro camino hacia la relación fundamental (ecuaciones (19) y (20)), así que sólo nos hace falta dar el paso (iii). Despejando T de (19) obtenemos

$$T = \left(\frac{N\phi}{V} \right)^{1/m} \exp \left(\frac{S}{mNR} \right), \quad (22)$$

y reemplazando en (20) llegamos a la forma deseada de la relación fundamental,

$$U = mNR \left(\frac{N\phi}{V} \right)^{1/m} \exp \left(\frac{S}{mNR} \right). \quad (23)$$

Notemos que $U(S, V, N)$ es una función homogénea de grado 1, como debe ser. Las otras formas de la relación fundamental se las dejo a ustedes. Por último, calculamos el potencial químico,

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = RT \left(m + 1 - \ln \frac{VT^m}{N\phi} \right). \quad (24)$$

Fijémonos que μ nos ha dado intensivo, como debe ser.

Preguntas para ustedes

- El resultado que hemos obtenido para la entropía, ecuación (19), no es físicamente aceptable. ¿Por qué? ¿Qué nos indica eso?
- El potencial químico que hemos obtenido, ecuación (24), es negativo a temperaturas lo bastante altas. ¿Es físicamente aceptable eso?