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 6: Una sustancia tiene las siguientes propiedades: i) a $T = T_0 = cte$, el trabajo realizado por una expansión de V_0 a V es $W = RT_0 \ln(V/V_0)$, ii) la entropía está dada por $S = R(V_0/V)(T/T_0)^a$, (V_0, T_0 y a ctes.)

1. Calcule la energía libre de Helmoltz.
2. Halle la ecuación de estado.
3. Calcule el trabajo que se realiza a una temperatura T arbitraria (no necesariamente T_0).

Solución:
1- Partimos de la expresión de la energía libre de Helmholtz y lo escribimos en su forma diferencial:

$$F = U - TS \Rightarrow dF = dU - TdS - SdT = -pdV - SdT \tag{1}$$

Como suponemos proceso a temperatura constante queda directamente que:

$$dF = -pdV \Rightarrow F = W = -RT_0 \ln(V/V_0) + F_0 \tag{2}$$

2- La ecuación de estado se obtiene vinculando con la presión:

$$\left(\frac{dF}{dV}\right)_T = -p \Rightarrow p = -\left(\frac{dF}{dV}\right)_T \tag{3}$$

Por otro lado también es necesario vincularlo con el volumen:

$$dF = dU - TdS - SdT \Rightarrow S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \tag{4}$$

Integramos:

$$F = -\int SdT + f(V) = -\int R\left(\frac{V_0}{V}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right)^a + f(V) \tag{5}$$

$$F = -\frac{R}{a+1}\left(\frac{V_0}{V}\right)\left(\frac{T^{a+1}}{T_0^a}\right) + f(V) \tag{6}$$

Falta ahora ver quién es $f(V)$, pero sabemos que $dF = -\delta W$ implica que $\Delta F = -W$, como conocemos explícitamente la expresión de W no debería ser muy dificil encontrar que:

$$RT_0 \ln\left(\frac{V_0}{V}\right) = \frac{R}{a+1}\left(1 - \frac{V_0}{V}\right)\left(\frac{T^{a+1}}{T_0^a}\right) + f(V) - f(V_0) \tag{7}$$

y de ahí sale $f(V)$, de modo que la energía libre de Helmholtz queda:

$$\boxed{F = -\frac{RT_0}{a+1}\left[\left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1}\left(\frac{V_0}{V}\right) + 1 - \frac{V_0}{V} - (a+1)\ln\left(\frac{V_0}{V}\right)\right] + f(V_0)} \tag{8}$$

para obtener la presión queda derivar y cambiar de signo:

$$\boxed{p = \frac{RT_0}{(a+1)}\frac{V_0}{V^2}\left[1 + (a+1)\left(\frac{V}{V_0}\right) - \left(\frac{T}{T_0}\right)^{a+1}\right]} \tag{9}$$