

Problema 2.12 Considere un mol de un gas de van der Waals.

- (a) Encuentre la expresión de la energía interna del gas $E(T, V)$.
 (b) Encuentre la expresión de la entropía del gas $S(T, V)$.

a) $E(T, V)$ es tal que

$$dE = \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dT + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dV \quad (1)$$

Con lo cual, lo que queremos es integrar esta expresión para obtener la dependencia funcional con T y V . Partiendo de la primera ley $dE = \delta Q - \delta W$ podemos derivar a volumen constante y obtener $\left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V = \left. \frac{\partial Q}{\partial T} \right|_V = C_V$. Volviendo a la ecuación 1, tenemos

$$dE = C_V dT + \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dV \quad (2)$$

donde C_V es constante para este tipo de gas. Pero el término con dV todavía no podemos integrarlo. Para llegar a una forma funcional, vamos a tener que operar con la segunda ley $\delta Q = TdS$, en combinación con la primera ley:

$$dE = TdS - pdV \quad (3)$$

válida para procesos reversibles (p y T son la presión y la temperatura del gas, que son iguales a la del medio exterior y la fuente térmica). Si despejamos dS obtenemos:

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV \quad (4)$$

de lo cual vamos a poder sacar información al recordar que $S(T, V)$ es función de estado, por lo tanto sus derivadas cruzadas deben coincidir. Podemos partir de

$$dS = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \quad (5)$$

con lo cual debe ser

$$\frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV$$

Ahora usando la expresión 1, tenemos que

$$\frac{1}{T} \left(\left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T dT + \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V dV \right) + \frac{p}{T} dV = \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T dV \quad (6)$$

Como las variaciones dV y dT son independientes, podemos inferir que

$$\left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_V \quad \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T = \frac{1}{T} \left. \frac{\partial E}{\partial V} \right|_T + \frac{p}{T}$$

Ahora que tenemos expresiones para ambas derivadas parciales de S , podemos calcular las derivadas segundas cruzadas

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial^2 E}{\partial V \partial T} \quad \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V + \frac{\partial^2 E}{\partial T \partial V} \right) - \frac{1}{T^2} \left(P + \frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T \right)$$

Al igualar las expresiones obtenemos

$$\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T = T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V - P$$

Ahora sí, podemos volver a la ecuación 2 e integrar

$$dE(T, V) = C_V dT + \left(T \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V - P \right) dV \quad (7)$$

Hasta el momento no usamos el hecho de que estamos hablando de un gas de van der Waals. Vamos a tener que usar la ecuación de estado apropiada para expresar P y $\frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V$. Vamos a verla

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

Ahora despejamos P y derivamos,

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad \frac{\partial P}{\partial T} \Big|_V = \frac{R}{V - b}$$

Ahora en serio vamos a integrar la ecuación 7

$$\int dE(T, V) = \int C_V dT + \int \frac{a}{V^2} dV$$

$$E(T, V) = C_V T - \frac{a}{V} + \text{cte}$$

b) Ahora que ya tenemos la forma funcional de la energía, podemos obtener la entropía a partir de la expresión 6.

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V} \Big|_T dT + \frac{\partial E}{\partial T} \Big|_V dV \right) + \frac{P}{T} dV$$

$$\int dS(T, V) = \int \frac{1}{T} C_V dT + \int \frac{R}{V - b} dV$$

$$S(T, V) = C_V \ln T + R \ln(V - b) + \text{cte}$$