<u>Άσκηση</u>:
Να αποδείξετε ότι η εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου είναι μόνο συνάρτηση της θερμοκρασίας.
<u>Λύση</u>:
Ξεκινούμε από την θεμελιώδη διαφορική εξίσωση του συστήματος:
$dU = TdS - PdV$

Εφόσον θέλουμε να αποδείξουμε ότι $\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = 0$, χρειάζεται να αλλάξουμε ανεξάρτητες μεταβλητές από *S* και *V* σε *T* και *P*. Συνεπώς εκφράζουμε τα d*S* και d*V* συναρτήσει των *T* και *P*:

$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$ και $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP$ και κάνουμε αντικατάσταση:

$$dU = T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP\right] - P\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP\right] \Rightarrow$$

$$dU = \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]dP \Rightarrow$$

Από σύγκριση με την $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP$ προκύπτει ότι

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T .$$

Απομένει να υπολογίσουμε αυτή την παράσταση με μόνο δεδομένο την καταστατική εξίσωση ιδανικών αερίων $PV = nRT$. Εύκολα βρίσκουμε ότι $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P}\frac{nRT}{P}\right)_T = -\frac{nRT}{P^2}$. Η εντροπία δεν μπορεί να υπολογισθεί από την καταστατική εξίσωση. Όμως δεν μας χρειάζεται η ίδια η εντροπία, αλλά η παράγωγός της ως προς πίεση υπό σταθερή θερμοκρασία. Αυτό παραπέμπει σε χρήση σχέσεως Maxwell. Αυτή θα πρέπει να προέρχεται από μια θεμελιώδη εξίσωση στην οποία θα εμφανίζεται το γινόμενο της εντροπίας με το διαφορικό της θερμοκρασίας και στον δεύτερο όρο θα υπάρχει το διαφορικό της πιέσεως, δηλ. θα είναι της μορφής $dX = SdT + YdP$. Άρα πρόκειται για την εξίσωση της ενέργειας Gibbs, η οποία είναι $dG = -SdT + VdP$. Επομένως η σχέση Maxwell που προκύπτει με εφαρμογή του κριτηρίου Euler σε αυτό το διαφορικό είναι $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Από την καταστατική εξίσωση, η τελευταία παράγωγος υπολογίζεται πάλι εύκολα: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{nRT}{P}\right)_P = \frac{nR}{P}$.

Κάνουμε την τελική αντικατάσταση:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = T\left(-\frac{nR}{P}\right) - P\left(-\frac{nRT}{P^2}\right) = -\frac{nRT}{P} + \frac{nRT}{P} = 0 .$$

Συμπεραίνουμε ότι η εσωτερική ενέργεια ενός ιδανικού αερίου εξαρτάται από την θερμοκρασία, αλλά όχι από την πίεση.

Αν θέλαμε να αποδείξουμε ότι δεν εξαρτάται ούτε από τον όγκο, αρκεί να βρούμε ότι $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$.

Όμως $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0\left(\frac{\partial}{\partial V}\frac{nRT}{V}\right)_T = 0\left(-\frac{nRT}{V^2}\right) = 0$.

12/3/2020