Matematika 2 za kemičare

riješen 5. zadatak s pismenog ispita 27. studenoga 2024.

Zadatak. Mladi fizikalni kemičar™ u udžbeniku fizikalne kemije pronašao je definiciju tzv. unutrašnjeg tlaka π_T promatranog termodinamičkog sustava:

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T ,$$

pri čemu je U unutrašnja energija sustava. U istom je udžbeniku pronašao da π_T zadovoljava i jednadžbu:

$$\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p.$$

Uz tu drugu jednadžbu našao je napomenu da se preporuča studentu da ju sam izvede. Budući da za vrijeme njegova studija nitko nije provjeravao čine li tako studenti, naš je mladi fizikalni kemičar™ završio studij bez da je ikad pokušao izvesti navedenu jednadžbu. Trenutno ima nešto slobodnog vremena koje je odlučio potrošiti tako da poboljša svoje znanje matematike i odlučio je nadoknaditi propušteno. Formule kojih se sâm uspio sjetiti su diferencijalni oblici prvog i drugog zakona termodinamike (koji se u uvjetima u kojima je jedini rad u sustavu volumni, a takva je situacija u promatranom kontekstu, mogu sažeti u oblik $\mathrm{d}U = -p\,\mathrm{d}V + S\,\mathrm{d}T$,[1] pri čemu je S entropija sustava), te definicije Helmholtzove energije $A = U - T\,S$. Znajući da su sve varijable koje su navedene u tekstu ovog zadatka funkcije stanja, Vaš je zadatak pomoći mladom fizikalnom kemičaru da iz definicije π_T izvede jednadžbu $\pi_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$.

Rješenje. Iz $\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S$ i činjenice da je U funkcija stanja, dakle je $\mathrm{d}U$ egzaktan, po definiciji egzaktnog diferencijala dobivamo

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S , \quad T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V .$$

Nadalje, iz definicije A slijedi i diferencijala $\mathrm{d}U$ dobivamo $\mathrm{d}A = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T$. Budući da je i A funkcija stanja, posljednji je diferencijal također egzaktan pa zadovoljava Eulerov uvjet:

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

Iz $\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V + T\mathrm{d}S$ vidimo da je U funkcija nezavisnih varijabli V i S, dok su u definiciji od π_T nezavisne varijable od U veličine V i T. Stoga u definiciji π_T prelazimo na varijable V i S koristeći lančano pravilo:

$$\pi_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_T .$$

Uvrstimo li u posljednji izraz parcijalne derivacije izvedene iz egzaktnosti diferencijala od U i A dobivamo traženi izraz za π_T.

---

[1] Na pismenom je greškom pisalo $\underset{\cdot}{U} = -p\underset{\cdot}{V} + S\underset{\cdot}{T}$, no budući da se izričito spominje diferencijalni oblik zakona koji je viđen i na predavanjima, a nitko nije postavio pitanje o simbolici, pri ispravljanju se uzima da je spomenuti *Tippfehler* svima bio razumljiv.