

Termodinámica - Clase 9

Graeme Candlish

Instituto de Física y Astronomía, UV
graeme.candlish@ifa.uv.cl

Conceptos en esta clase

Los potenciales termodinámicos

Las relaciones de Maxwell

Aplicaciones de los potenciales

Procesos espontáneos y las condiciones de equilibrio

Condiciones en algunas variables termodinámicas

Resumen

- Los potenciales termodinámicos
- Las relaciones de Maxwell
- Procesos espontáneos y las condiciones de equilibrio
 - Condiciones en algunas variables termodinámicas

Conceptos en esta clase

Los potenciales termodinámicos

Las relaciones de Maxwell

Aplicaciones de los potenciales

Procesos espontáneos y las condiciones de equilibrio

Condiciones en algunas variables termodinámicas

Resumen

Los potenciales termodinámicos

Vimos que la entalpía es muy útil en el análisis de procesos a presión constante. Ahora, definimos nuevos potenciales útiles para otros procesos con otras cantidades constantes. Tendremos 4 potenciales en total:

- Energía interna U : la capacidad de realizar trabajo y liberar calor.
- Entalpía H : la capacidad de realizar trabajo no mecánico y liberar calor.
- Energía libre de Gibbs G : la capacidad de realizar trabajo no mecánico.
- Energía libre de Helmholtz F : la capacidad de realizar trabajo (mecánico y no mecánico).

Gibbs y Helmholtz



Josiah Willard Gibbs, 1839-1903, físico estadounidense



Hermann von Helmholtz, 1821-1894, médico y físico alemán

Variables naturales y conjugadas

- Ejemplo: la ecuación central:

$$dU = TdS - PdV$$

- Cambios en U vienen de cambios en S y V .
- Decimos que S y V son las **variables naturales** para la energía interna $U = U(S, V)$.
- T está asociada a S , y P está asociada a V . Decimos que son variables conjugadas.

Transformada de Legendre

- Para definir nuevas variables termodinámicas, queremos cambiar de una función que depende de una variable a otra función (conjugada) que depende de otra variable (conjugada).
- Vamos a usar la **transformada de Legendre** (una operación matemática):

$$\begin{aligned} F = U - TS \quad \Rightarrow \quad dF &= dU - TdS - SdT \\ &= TdS - PdV - TdS - SdT \\ &= -PdV - SdT \end{aligned}$$

- Cambios en F vienen de cambios en V y T , que son las variables naturales para $F = F(V, T)$.

Los potenciales termodinámicos

Potencial	Diferencial	Variables naturales
U	$dU = TdS - PdV$	S, V
$H = U + PV$	$dH = TdS + VdP$	S, P
$F = U - TS$	$dF = -PdV - SdT$	T, V
$G = H - TS$	$dG = VdP - SdT$	T, P

Conceptos en esta clase

Los potenciales termodinámicos

Las relaciones de Maxwell

Aplicaciones de los potenciales

Procesos espontáneos y las condiciones de equilibrio

Condiciones en algunas variables termodinámicas

Resumen

Las relaciones de Maxwell

Aplicamos el hecho de que las variables termodinámicas tienen diferenciales **exactas** para obtener las **relaciones de Maxwell**. Por ejemplo:

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV \\ \Rightarrow \quad \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \\ &= \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V\end{aligned}$$



James Clerk Maxwell, 1831-1879, físico matemático escocés. Desarrolló la teoría clásica del electromagnetismo.

$$U : \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$H : \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$F : \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$G : \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

Las relaciones de Maxwell

$$U : \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V$$

$$H : \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

$$F : \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$$

$$G : \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T$$

Como acordar estas relaciones:

- Variables naturales aparecen en los denominadores
- Multiplicando cada ecuación en forma cruz: $\partial S \partial T$, $\partial P \partial V$.
- El signo viene de la definición del potencial asociado.

Conceptos en esta clase

Los potenciales termodinámicos

Las relaciones de Maxwell

Aplicaciones de los potenciales

Procesos espontáneos y las condiciones de equilibrio

Condiciones en algunas variables termodinámicas

Resumen

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad - P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$
$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$
$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$-P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V$$

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$$

Conceptos en esta clase

Los potenciales termodinámicos

Las relaciones de Maxwell

Aplicaciones de los potenciales

Procesos espontáneos y las condiciones de equilibrio

Condiciones en algunas variables termodinámicas

Resumen

Procesos espontáneos

Procesos espontáneos ocurren naturalmente, sin energía externa.



Hielo derritiéndose

Procesos espontáneos

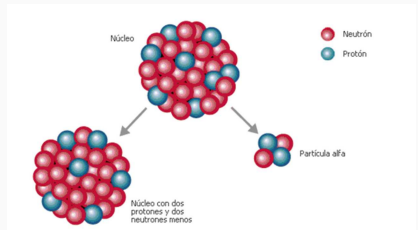
Procesos espontáneos ocurren naturalmente, sin energía externa.



Oxidación de hierro

Procesos espontáneos

Procesos espontáneos ocurren naturalmente, sin energía externa.



Decaimiento radiactivo

Sistema fuera de equilibrio \rightarrow sistema en equilibrio con su entorno

- La segunda ley define la **dirección** de estos procesos (i.e. la entropía aumenta).
- Usaremos la segunda ley para entender los procesos espontáneos en la termodinámica clásica.
- El entorno nos da las **condiciones de contorno** del proceso.

Procesos espontáneos: T y P constantes

- Sistema en contacto térmico y mecánico con su entorno.
- Inicialmente a temperatura T_0 y presión P_0 del entorno.
- Suponemos que el entorno es un reservorio calorífico (i.e. su temperatura no cambia).
- Sistema evoluciona a un nuevo estado de equilibrio por un proceso espontáneo.

Procesos espontáneos: T y P constantes

Si el sistema enfría durante el proceso \Rightarrow flujo de calor hacia el sistema $\Rightarrow \Delta S_0 = -Q/T_0$. De la segunda ley:

$$\Delta S + \Delta S_0 \geq 0$$

$$\Delta S + \frac{-Q}{T_0} \geq 0$$

$$T_0 \Delta S - Q \geq 0$$

$$Q - T_0 \Delta S \leq 0$$

Procesos espontáneos: T y P constantes

Si el sistema se expande durante el proceso \Rightarrow trabajo $P_0\Delta V$ en el entorno. De la primera ley $Q = \Delta U + P_0\Delta V$, entonces

$$Q - T_0\Delta S \leq 0$$

$$\Delta U + P_0\Delta V - T_0\Delta S \leq 0$$

$$\Delta U + P_0(V_f - V_i) - T_0(S_f - S_i) \leq 0$$

Ya que $T_i = T_f = T_0$ y $P_f = P_i = P_0$

Procesos espontáneos: T y P constantes

Ya que $T_i = T_f = T_0$ y $P_f = P_i = P_0$:

$$\Delta U + (P_f V_f - P_i V_i) - (T_f S_f - T_i S_i) \leq 0$$

$$\Delta U + \Delta(PV) - \Delta(TS) \leq 0$$

$$\Delta(U + PV - TS) \leq 0$$

$$\Delta G \leq 0$$

Procesos espontáneos: T y P constantes

Durante el proceso $\Delta G \leq 0$. Entonces:

Un sistema en contacto térmico y mecánico con un reservorio de T y P (e.g. la atmósfera) está en equilibrio cuando la energía libre de Gibbs está en su **mínimo**.

Otros potenciales

Potencial	Condiciones de contorno	Condición de equilibrio
$U(S, V)$	S y V fijos.	U está en su mínimo.
$H(S, P)$	S y P fijos.	H está en su mínimo.
$F(T, V)$	T y V fijos.	F está en su mínimo.
$G(T, P)$	T y P fijos.	G está en su mínimo.

Todas las condiciones de equilibrio vienen de la segunda ley: la entropía está en su **máximo** en equilibrio.

Sistemas con más variables termodinámicas

Para sistemas que requieren más variables termodinámicas para definir sus estados de equilibrio, se puede generalizar las definiciones de los potenciales:

$$dU = TdS - PdV + YdX \quad \Rightarrow \quad G(T, P, Y) = U - TS + PV - YX$$

- En este ejemplo X y Y son otras variables **conjugadas** (como P y V).
- **Todas** las variables termodinámicas de un sistema se puede obtener de **uno** de los potenciales termodinámicos.

Conceptos en esta clase

Los potenciales termodinámicos

Las relaciones de Maxwell

Aplicaciones de los potenciales

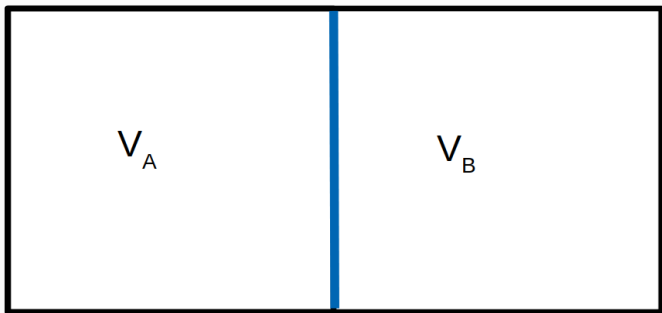
Procesos espontáneos y las condiciones de equilibrio

Condiciones en algunas variables termodinámicas

Resumen

Condiciones en algunas variables termodinámicas

Una muestra homogénea de gas, inicialmente en equilibrio, dividido en dos partes A y B .



Condiciones en algunas variables termodinámicas

La parte V_A se expande por ΔV , por lo tanto V_B se reduce por ΔV , manteniendo el volúmen total constante. La energía interna total es $U = U_A + U_B$.

$$dU_A = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \frac{(\Delta V)^2}{2} + \mathcal{O}((\Delta V)^3)$$

$$dU_B = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \frac{(\Delta V)^2}{2} - \mathcal{O}((\Delta V)^3)$$

Condiciones en algunas variables termodinámicas

La parte V_A se expande por ΔV , por lo tanto V_B se reduce por ΔV , manteniendo el volúmen total constante. La energía interna total es $U = U_A + U_B$.

$$dU_A = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \frac{(\Delta V)^2}{2} + \mathcal{O}((\Delta V)^3)$$

$$dU_B = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S \frac{(\Delta V)^2}{2} - \mathcal{O}((\Delta V)^3)$$

Por lo tanto

$$\begin{aligned} dU &= dU_A + dU_B = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_S (\Delta V)^2 = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_S \frac{(\Delta V)^2}{V} \\ &= K_S \frac{(\Delta V)^2}{V} \end{aligned}$$

donde hemos definido $K_S = -V(\partial P/\partial V)_S$ y hemos usado $(\partial U/\partial V)_S = -P$.

Condiciones en algunas variables termodinámicas

$$dU = K_S \frac{(\Delta V)^2}{V}$$

V y $(\Delta V)^2$ son positivos. U está en su mínimo en equilibrio, así que $dU > 0$. Entonces $K_S > 0$.

Se puede obtener condiciones en otras variables también:

- Con cambios de entropía: $C_V > 0$
- Con cambios de entalpía: $C_P > 0$

Conceptos en esta clase

Los potenciales termodinámicos

Las relaciones de Maxwell

Aplicaciones de los potenciales

Procesos espontáneos y las condiciones de equilibrio

Condiciones en algunas variables termodinámicas

Resumen

- Los potenciales termodinámicos: U , H , F , G (a veces S está incluido en la lista de potenciales).
- Se puede obtener cualquier potencial de cualquier otro potencial por la transformada de Legendre.
- Cada potencial tiene sus variables naturales (e.g.
 $G = G(T, P)$)
- Los potenciales satisfacen condiciones de equilibrio para sistemas con condiciones de contorno en las variables naturales.
- Las condiciones de equilibrio implican condiciones en algunas variables termodinámicas.