

Resumen Termodinámica

9 de Junio de 2009

I. RELACIÓN ENERGÉTICA FUNDAMENTAL

$$U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (1)$$

Derivando:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{U, V} dN_j \quad (2)$$

Conviene llamarle a estas derivadas nombres especiales:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \equiv T \quad \text{Temperatura} \quad (3)$$

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \equiv p \quad \text{Presión} \quad (4)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, \dots, N_r} \equiv \mu_j \quad \text{P. Electro-químico} \quad (5)$$

Así la ecuación 1 la escribimos

$$dU = T dS + \underbrace{-p}_{\spadesuit} dV + \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (6)$$

♠: Este término es definido como el trabajo cuasiestático dW_m .

Observación: cada término de la ecuación anterior tiene unidades de energía

En el caso de N constante, la ecuación 1 puede ser escrita como:

$$T dS = dU - dW_m \quad (7)$$

$$dQ = T dS \quad (8)$$

Un flujo cuasi-estático de calor en un sistema esta asociado con el incremento de la entropía del sistema.

$$dU = dQ + dW_m + dW_c \quad (9)$$

II. ECUACIONES DE ESTADO

La temperatura, la presión y el potencial electro-químico son derivadas parciales de funciones de S, V, N_1, \dots, N_r y consecuentemente también son funciones de S, V, N_1, \dots, N_r

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (10)$$

$$P = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (11)$$

$$\mu_j = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \quad (12)$$

Tales relaciones, expresan parámetros intensivos en términos de parámetros extensivos. Estas son llamadas **ecuaciones de estado**.

El conocimiento de una ecuación de estado **no** constituye el conocimiento de todas las propiedades del sistema termodinámico. Todas las ecuaciones de estado son equivalentes a la ecuación fundamental.

Es conveniente considerar una condensación de la notación:

$$U = U(S, X_1, X_2, \dots) \quad (13)$$

Los parámetros intensivos los denotamos por:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, X_2} \equiv T = T(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \quad (14)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{S, X_k} \equiv P_j = P(S, X_1, X_2, \dots, X_t) \quad (15)$$

de aquí que:

$$dU = T dS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j \quad (16)$$

Para sistemas de un componente la diferencial de la energía es comúnmente escrita en términos de cantidades molares.

$$u = u(s, v) \quad (17)$$

donde

$$s = \frac{S}{N} \quad v = \frac{V}{N} \quad (18)$$

$$u(s, v) = \frac{1}{N} U(S, V, N) \quad (19)$$

Tomando una infinitesimal variación de la ecuación 17

$$du = \frac{\partial u}{\partial s} ds + \frac{\partial u}{\partial v} dv \quad (20)$$

Entonces

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = T \quad (21)$$

y similarmente

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s = -P \quad (22)$$

Así

$$du = T ds - P dv \quad (23)$$

III. PARÁMETROS ENTRÓPICOS INTENSIVOS

Relación entrópica fundamental:

$$S = S(X_0, X_1, \dots, X_t) \quad (24)$$

Observación: los parámetros X_0, X_1, \dots, X_t se llaman parámetros extensivos entrópicos.

Tomando una variación infinitesimal:

$$dS = \sum_{k=0}^t \frac{\partial S}{\partial X_k} dX_k \quad (25)$$

las cantidades $\frac{\partial S}{\partial X_k}$ son denotadas por F_k

$$F_k \equiv \frac{\partial S}{\partial X_k} \quad (26)$$

a estos parámetros F_k los llamamos parámetros intensivos entrópicos. Además se observa que:

$$F_0 = \frac{1}{T} \quad F_k = -\frac{P_k}{T} \quad (27)$$

IV. EQUILIBRIO TÉRMICO - TEMPERATURA

Considere un sistema compuesto cerrado que consiste en dos sistemas simples separados por una muralla que es rígida e impermeable a la materia pero que permite el flujo de calor. El volumen y el número de moléculas de cada uno de los sistemas es fijo, pero las energías $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ pueden cambiar libremente sujeto a la restricción de conservación.

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante} \quad (28)$$

De acuerdo con el postulado fundamental, los valores $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ son los que maximizan la entropía. Esto es:

$$dS = 0 \quad (29)$$

La aditividad de la entropía para dos subsistemas da la relación:

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, \dots, N_j^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, \dots, N_j^{(2)}) \quad (30)$$

empleando la definición de temperatura:

$$dS = \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} \quad (31)$$

por la condición de conservación (ecuación 28) nosotros tenemos:

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad (32)$$

$$dS = \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU \quad (33)$$

La condición de equilibrio demanda que dS sea cero para valores arbitrarios de $dU^{(1)}$, entonces

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{1}{T^{(2)}} \quad (34)$$

Cuando las temperaturas $T^{(1)}$ y $T^{(2)}$ son iguales, se ha alcanzado el estado de equilibrio (de acuerdo a las ideas intuitivas).

Unidades de Temperatura

La relación entre unidades de temperatura y energía es:

$$\underbrace{1.3806 \times 10^{-23} \left[\frac{\text{Joules}}{\text{Kelvin}} \right]}_{k_B} \quad (35)$$

k_B es la constante de Boltzmann. Así $k_B T$ es Energía.

V. EQUILIBRIO MECÁNICO Y PRESIÓN

Consideremos un sistema cerrado copuesto por dos sistemas simples, separados por una pared diatérmica móvil que es impermeable al flujo de materia. Los valores de $U^{(1)}$ y $U^{(2)}$ puede cambiar, sujeto solo a la condición.

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{constante} \quad (36)$$

y los valores de $V^{(1)}$ y $V^{(2)}$ puede cambiar, sujeto solo a la condición:

$$V^{(1)} + V^{(2)} = \text{constante} \quad (37)$$

$$dS = 0 \quad (38)$$

donde:

$$\begin{aligned} dS = & \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial V^{(1)}} \right)_{U^{(1)}, \dots, N_k^{(1)}} dV^{(1)} \\ & + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}, \dots, N_k^{(2)}} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial V^{(2)}} \right)_{U^{(2)}, \dots, N_k^{(2)}} dV^{(2)} \end{aligned} \quad (39)$$

por condición de cierre:

$$dU^{(2)} = -dU^{(1)} \quad (40)$$

$$dV^{(2)} = -dV^{(1)} \quad (41)$$

entonces

$$dS = \left(\underbrace{\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}}}_0 \right) dV^{(1)} + \left(\underbrace{\frac{p^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{p^{(2)}}{T^{(2)}}}_0 \right) dV^{(1)} \quad (42)$$

de lo que:

$$T^{(1)} = T^{(2)} \quad (43)$$

$$p^{(1)} = p^{(2)} \quad (44)$$

VI. ECUACIÓN DE EULER

Puesto que la relación fundamental es homogénea de primer orden, permite que sea escrita de una conveniente forma, llamada la forma de Euler.

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_t) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_t) \quad (45)$$

Diferenciando respecto a λ

$$\frac{\partial U(..., \lambda X_k, ...)}{\partial(\lambda S)} \frac{\partial(\lambda S)}{\partial \lambda} + \frac{\partial U(..., \lambda X_k, ...)}{\partial(\lambda X_j)} \frac{\partial(\lambda X_j)}{\partial \lambda} + ... = U(S, X_1, ..., X_2) \quad (46)$$

Esta ecuación es cierta para cualquier λ , en particular para $\lambda = 1$. Así toma la forma:

$$\frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j + ... = U \quad (47)$$

$$U = TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j \quad (48)$$

En particular para un sistema simple tenemos

$$U = TS - PV + \mu_1 N_2 + \mu_r N_r \quad (49)$$

A las ecuaciones anteriores nos referimos como la relación de Euler. La representación entrópica de la relación de Euler tiene la forma:

$$S = \sum_{j=0}^t F_j X_j \quad (50)$$

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P}{T}\right)V - \sum_{k=1}^r \left(\frac{\mu_k}{T}\right)N_k \quad (51)$$

VII. LA RELACIÓN DE GIBBS-DUHEM

Una forma diferencial de la relación entre los parámetros intensivos puede ser obtenido directamente de la relación de Euler y se conoce como la relación de Gibbs-Duhem. Así tomando la variación infinitesimal de la ecuación

$$dU = T dS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j + \sum_{j=1}^t X_j dP_j \quad (52)$$

Pero de acuerdo a la ecuación 16 se sabe que

$$dU = T dS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j \quad (53)$$

De donde, por sustracción encontramos la relación Gibbs-Duhem

$$S dT + \sum_{j=1}^t X_j dP_j = 0 \quad (54)$$

En particular para un único componente de un sistema simple tenemos

$$S dT - V dP + N d\mu = 0 \quad (55)$$

$$d\mu = -s dT + v dP \quad (56)$$

La relación de Gibbs-Duhem representa la relación entre los parámetros intensivos en forma diferencial. La integral de esta ecuación produce la relación en forma explícita.

Para integrar la relación de Gibbs-Duhem se debe conocer la ecuación de estado que permite escribir los X_j 's en términos de los P_j 's o viceversa.

La relación de Gibbs-Duhem de forma entrópica es:

$$\sum_{j=0}^t X_j dF_j = 0 \quad (57)$$

$$U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - \sum_{k=1}^r d\left(\frac{\mu_k}{T}\right) = 0 \quad (58)$$

VIII. RESUMEN DE LA ESTRUCTURA FORMAL

La ecuación fundamental

$$U = U(S, V, N) \quad (59)$$

contiene toda la información termodinámica sobre un sistema. Con la definición $T = \partial U / \partial S$ y las otras respectivas, la ecuación fundamental implica las ecuaciones de estado

$$T = T(S, V, N) = T(s, v) \quad (60)$$

$$P = P(S, V, N) = P(s, v) \quad (61)$$

$$\mu = \mu(S, V, N) = \mu(s, v) \quad (62)$$

si estas tres ecuaciones de estado son conocidas, sólo basta colocarlas en la relación de Euler y así recuperar la ecuación fundamental.

Si solo conocemos 2 ecuaciones de estado, la relación de Gibbs-Duhem puede ser integrada para obtener la tercera. La ecuación de estado obtenida aquí contendrá una constante de integración.

Una equivalencia lógica pero más directa y generalmente más conveniente de obtener la ecuación fundamental cuando dos ecuaciones de estado son dadas es por integración directa de la relación molar.

$$du = T ds - P dv \quad (63)$$

El conocimiento de $T = T(s, v)$ y $P = P(s, v)$ conlleva a una ecuación diferencial en tres variables u , s y v , y la integración resulta

$$u = u(s, v) \quad (64)$$

que es la ecuación fundamental. De nuevo tenemos obviamente una constante de integración indeterminada.

Siempre es posible expresar la energía interna como una función de otros parámetros distintos de S , V y N . Así podríamos eliminar S desde $U = U(S, V, N)$ y $T = T(S, V, N)$ para poder obtener una ecuación de la forma $U = U(T, V, N)$. Sin embargo no es una relación fundamental y no contiene toda la información termodinámica posible.

En efecto, renombrando T como $\partial U / \partial S$, notamos que $U = U(T, V, N)$ es una ecuación con derivadas parciales. Siempre que esta ecuación sea integrable, podría llevarse a la ecuación fundamental, con funciones indeterminadas. Así el conocimiento de la relación $U = U(S, V, N)$ permite el cálculo de $U = U(T, V, N)$, pero el conocimiento de

$U = U(T, V, N)$ no permite lo inverso.

Ejemplo: Un sistema obedece a la ecuación:

$$U = \frac{1}{2}PV \quad (65)$$

y

$$T^2 = \frac{AU^{\frac{3}{2}}}{VN^{\frac{1}{2}}} \quad (66)$$

donde A es una constante positiva. Encuentre la ecuación fundamental.

Solución: Escribimos las ecuaciones de la forma de ecuaciones de estado usando la representación entrópica (esto porque la presencia de U , V y N como parámetros independientes nos lo sugiere):

$$\frac{1}{T} = A^{-\frac{1}{2}}u^{-\frac{3}{4}}v^{-\frac{1}{2}} \quad (67)$$

$$\frac{P}{T} = 2A^{-\frac{1}{2}}u^{-\frac{1}{4}}v^{-\frac{1}{2}} \quad (68)$$

luego la forma diferencial de la ecuación fundamental molar, equivalente a la ecuación (63) es:

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv \quad (69)$$

reemplazamos

$$ds = A^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{v^{\frac{1}{2}}}{u^{\frac{3}{4}}} du + 2 \frac{u^{\frac{1}{2}}}{v^{\frac{1}{2}}} dv \right) \quad (70)$$

La ecuación para ds en términos de du y dv es una ecuación diferencial parcial. Como no sé integrarla, *mágicamente* nos damos cuenta que la palta entre paréntesis que queda arriba es el diferencial de $d(u^{1/4}v^{1/2})$, así:

$$ds = 4A^{-\frac{1}{2}} d(u^{1/4}v^{1/2}) \quad (71)$$

$$\int ds = \int 4A^{-\frac{1}{2}} d(u^{1/4}v^{1/2}) \quad (72)$$

$$s = 4A^{-1}u^{1/4}v^{1/2} + s_o \quad (73)$$

$$S = 4A^{-1}U^{1/4}V^{1/2}N^{1/4} + Ns_o \quad (74)$$

IX. GAS IDEAL SIMPLE

Un gas ideal es caracterizado por dos ecuaciones

$$PV = NRT \quad (75)$$

$$U = cNRT \quad (76)$$

donde c es una constante y R es la constante de universal de los gases ($R = N_A k_B = 8,3144$ J/mol K). Se ha observado experimentalmente que los gases compuestos de átomos monoatómicos sin interacción (como He, Ar, Ne) satisfacen las ecuaciones (75) y (76) a temperaturas en las que $k_B T$ es pequeña comparada con la energía de excitación electrónica (i.e. $T \lesssim 10^4$ [K]) y a bajas presiones. Todos estos *gases ideales monoatómicos* tienen un valor para $c = \frac{3}{2}$.

Las ecuaciones (75) y (76) nos permiten determinar la ecuación fundamental. La forma explícita de la energía U en (76) sugiere que utilicemos la representación entrópica.

$$\frac{1}{T} = cR \left(\frac{N}{U} \right) = \frac{cR}{u} \quad (77)$$

$$\frac{P}{T} = R \left(\frac{N}{V} \right) = \frac{R}{v} \quad (78)$$

Desde estas dos ecuaciones entrópicas de estado encontramos la tercera ecuación de estado

$$\frac{\mu}{T} = \text{función de } u, v \quad (79)$$

por integración de la relación Gibbs-Duhem:

$$d \left(\frac{\mu}{T} \right) = u d \left(\frac{1}{T} \right) + v d \left(\frac{P}{T} \right) \quad (80)$$

Finalmente, las tres ecuaciones de estado pueden ser sustituidas en la ecuación de Euler:

$$S = \left(\frac{1}{T} \right) U + \left(\frac{P}{T} \right) V - \left(\frac{\mu}{T} \right) N \quad (81)$$

Procediendo de esta manera en la relación de Gibbs-Duhem (ecuación 80)

$$\begin{aligned} d \left(\frac{\mu}{T} \right) &= u \times \left(-\frac{cR}{u^2} \right) du + v \times \left(-\frac{R}{v^2} \right) dv \\ &= -cR \frac{du}{u} - R \frac{dv}{v} \end{aligned} \quad (82)$$

e integrando se llega a

$$\frac{\mu}{T} - \left(\frac{\mu}{T} \right)_o = -cR \ln \left(\frac{u}{u_o} \right) - R \ln \left(\frac{v}{v_o} \right) \quad (83)$$

Aquí u_o y v_o son los parámetros de un estado de referencia fijo, y $\left(\frac{\mu}{T} \right)_o$ aparece como una constante de integración indeterminada. Luego de la relación de Euler:

$$S = Ns_o - NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_o} \right)^c \left(\frac{V}{V_o} \right) \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-(c+1)} \right] \quad (84)$$

donde

$$s_o = (c+1)R - \left(\frac{\mu}{T} \right)_o \quad (85)$$

La ecuación (84) es la ecuación fundamental para un gas ideal. Esta contiene toda la información termodinámica posible. Alternativamente, y más directamente, podemos integrar la ecuación molar:

$$ds = \left(\frac{1}{T} \right) du + \left(\frac{P}{T} \right) dv \quad (86)$$

lo que en nuestro caso es:

$$ds = c \left(\frac{R}{u} \right) du + \left(\frac{R}{v} \right) dv \quad (87)$$

$$s = s_o + cR \ln \left(\frac{u}{u_o} \right) + R \ln \left(\frac{v}{v_o} \right) \quad (88)$$

Esta última ecuación es equivalente a la obtenida anteriormente en (84).

X. COSNTANTES TERMODINÁMICAS

La variedad de segundas derivadas son descripciones de las propiedades de los materiales.

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \quad \text{coef. de exp. térmica} \quad (89)$$

$$\chi_T \equiv \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} \quad \text{comp. isotérmica} \quad (90)$$

$$\chi_S \equiv \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} \quad \text{comp. adiabática} \quad (91)$$

$$c_V \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \quad \text{calor específico a } V \text{ cte.} \quad (92)$$

$$c_P \equiv T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} \quad \text{calor específico a } P \text{ cte.} \quad (93)$$

El orden en que tomamos las segundas derivadas es irrelevante.

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (94)$$

Las constantes termodinámicas no son independientes. Se relacionan por las *relaciones de Maxwell*, como en el ejemplo anterior.

XI. USO DE JACOBIANOS

$$J \equiv \frac{\partial(u, v, \dots)}{\partial(x, y, \dots)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \dots \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \dots \\ \vdots & \vdots & \ddots \end{vmatrix} \quad (95)$$

Propiedades:

Cuando se cambian las filas o las columnas el determinante cambia de signo.

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(u, v)}{\partial(y, x)} = \frac{\partial(v, u)}{\partial(y, x)} \quad (96)$$

Si tenemos dos variables que a su vez dependen de dos variables, se usa regla de la cadena.

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(r, s)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} \frac{\partial(x, y)}{\partial(r, s)} \quad (97)$$

Ejemplo de propiedad.

Sea $u = u(x, y)$, x e y son independientes, entonces tenemos las siguientes equivalencias:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial y}{\partial x} & \frac{\partial y}{\partial y} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (98)$$

Por último tenemos la propiedad:

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}} \quad (99)$$

Ejemplo

Escribir en términos de segundas derivadas de U

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (100)$$

Para resolverlo consideremos que:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, T)} \quad (101)$$

$$= \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, S)} \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \quad (102)$$

$$= \frac{\partial(p, T)}{\partial(V, S)} \frac{1}{\frac{\partial(V, T)}{\partial(V, S)}} \quad (103)$$

$$= \left\{ \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \right\} / \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V \quad (104)$$

$$= \frac{1}{\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}} \{ -U_{VV} U_{SS} + U_{SV}^2 \} \quad (105)$$

$$= \frac{U_{SV}^2 - U_{VV} U_{SS}}{U_{SS}} \quad (106)$$

$$\therefore \chi_T = \frac{1}{V} \left\{ \frac{U_{SS}}{U_{SV}^2 - U_{VV} U_{SS}} \right\} \quad (107)$$

Relación importante

$$c_p = c_v + TV \frac{\alpha^2}{\chi_T} \quad (108)$$

Las constantes termodinámicas no son independientes. Demostración:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{U_{SV}}{U_{SS} U_{VV} - U_{SV}^2} \quad (109)$$

$$c_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{U_{SS}} \quad (110)$$

$$c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{T U_{VV}}{U_{SS} U_{VV} - U_{SV}^2} \quad (111)$$

Los reemplazamos en la ecuación por demostrar y queda. Esta relación nos dice que $c_p > c_v$

Para un gas ideal $pV = N_k T$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial \frac{N_k T}{p}}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \frac{N_k T}{p} \frac{1}{T} = \frac{1}{T} \quad (112)$$

para un gas ideal también se pueden demostrar las siguientes relaciones:

$$\chi_T = \frac{1}{p} \quad (113)$$

$$c_p = c_v + \frac{pV}{T} = c_v + N K_B \quad (114)$$

XII. PROCESOS FACTIBLES Y LOS QUE NO LO SON

Los procesos de transformación de energía calórica en mecánica o viceversa deben ser tales que hagan crecer la entropía o a lo sumo la mantenga constante. De lo contrario se violaría el segundo principio de la termodinámica.

Ejemplo

Un sistema particular es contenido a un número de moles y volumen constante. Así ningún trabajo puede ser hecho por el sistema o sobre éste. Además, la capacidad de calor del sistema es C . La ecuación fundamental del sistema es $S = S_0 + C \ln(\frac{U}{U_0})$. Entonces $U = CT$

Dos sistemas con igual capacidad calórica, tiene temperatura inicial T_{10} y T_{20} . Un motor es diseñado para levantar un elevador sacando energía desde los dos sistemas termodinámicos. ¿Cuál es máximo de trabajo que puede producirse?

Solución

Ambos sistemas alcanzan una temperatura común T_f . El cambio de energía de los sistemas térmicos será entonces

$$\Delta U = 2CT_f - C(T_{10} + T_{20}) \quad (115)$$

y el trabajo entregado al sistema mecánico será $W = -\Delta U$, es decir,

$$W = C(T_{10} + T_{20} - 2T_f) \quad (116)$$

Cuál es la relación entre la energía y la temperatura?

El cambio de la entropía total ocurre completamente en los dos sistemas térmicos, para los cuales:

$$\Delta S = C \ln\left(\frac{T_f}{T_{10}}\right) + C \ln\left(\frac{T_f}{T_{20}}\right) = 2C \ln\left(\frac{T_f}{\sqrt{T_{10}T_{20}}}\right) \quad (117)$$

Para maximizar el trabajo claramente se desea minimizar T_f (Por ec. (109)). De acuerdo con la ec. (110) se tiene que minimizar ΔS , el mínimo posible es cero que corresponde a un proceso irreversible. Así un motor óptimo será el que cumpla con:

$$T_f = \sqrt{T_{10}T_{20}} \quad (118)$$

y

$$W = C(T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{10}T_{20}}) \quad (119)$$

XIII. MÁQUINAS DE CALOR

Aparatos idealizados que convierten calor en trabajo mecánico.

Estanque de calor: suficientemente grande para que al sacar calor o poner calor no se altere su temperatura.

Estanque de Trabajo: se puede hacer trabajo y puede hacer trabajo.

La eficiencia en un proceso está dado por:

$$\eta = \frac{Q_{abs}}{Q_{total}} \quad (120)$$

la eficiencia del proceso está dado por:

$$\eta = \frac{Q_{abs}}{Q_{total}} = \frac{Q_I - Q_{II}}{Q_I} = 1 - \frac{Q_{II}}{Q_I} \quad (121)$$

...

XIV. TRANSFORMADA DE LEGENDRE

Hasta ahora hemos usado dos relaciones fundamentales $U = U(S, N, V)$ y $S = S(U, N, V)$ que están en función de parámetros extensivos. Los parámetros intensivos

$$P_k = \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)_{X_j \neq k} \quad (122)$$

Buscaremos ahora expresar una relación fundamental también con los parámetros intensivos sin perder información, es decir, buscamos una relación de la forma

$$y = y(X_j, P_k)$$

La pendiente (falta el mono (grafo) para verlo mejor):

$$p = \frac{y - \psi}{x - 0} \quad (123)$$

Cambiamos la curva de que tiene toda la información como sus pendientes y la intersección con el eje Y. Entonces reconstituimos todas las intersecciones con el eje Y y todas las pendientes

$$\psi = y - px, \quad -x = \left(\frac{\partial \psi}{\partial p} \right)_y \quad (124)$$

ψ es la transformada de Legendre de y .

$$\psi = \psi(p) \quad (125)$$

Esta última ecuación contiene toda la información del sistema.

XV. FORMULACIONES ALTERNATIVAS

Tenemos por la definición de la transformada de Legendre:

$$y = y(\underbrace{X_j, P_j}_{t\text{-variables}}) = y(X_j) - \underbrace{\sum_{k=1}^r P_k X_k}_{\star} \quad (126)$$

$1 \leq k \leq r \leq t$. Cada vez que quito a $y(X_j)$ un \star aparece una variable intensiva.

Entre las variables intensivas, hay una dependencia y es posible relacionarlas con la rel. de Gibbs - Duhemm. Entonces $r < t$ ya que al menos necesitamos una variable extensiva.

$$U = U(S, V, N) \longrightarrow U = U(T, V, N) = U\left(\frac{\partial U}{\partial S}, V, N\right) \quad (127)$$

La única condición que se requiere es que:

$$\frac{d^2 y}{dX_j^2} \neq 0 \quad (128)$$

Veamos ahora una transformada de Legendre: Energía libre de Helmholtz (X: entropía, P: temperatura).

$$F = F(T, V, N) \quad F = U - TS \quad (129)$$

Derivando

$$dF = dU - Tds - SdT \quad (130)$$

$$= Tds - pdV + \mu_j dN_j - Tds - SdT \quad (131)$$

$$= -SdT - pdV + \mu_j dN_j \quad (132)$$

queda en función de T, V, N !!!

$$F = F(T, V, N) \quad (133)$$

Las posibilidades que hay son:

- 2 parámetros extensivos, 1 parámetro intensivo.
- 1 parámetro extensivo, 2 parámetros extensivos.

Para el primer caso:

$$F = F(T, V, N) \quad \text{E libre de Helmholtz} \quad (134)$$

$$H = H(S, P, N_j) \quad \text{Entalpía} \quad (135)$$

$$(S, V, N_j) \quad \text{sin nombre} \quad (136)$$

Para el segundo caso:

$$G = G(T, P, N_j) \quad \text{E libre de Gibbs} \quad (137)$$

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu_j) \quad \text{P. Gran Canónico} \quad (138)$$

$$(S, P, \mu_j) \quad \text{sin nombre} \quad (139)$$

XVI. PRINCIPIOS DE MÍNIMOS PARA LOS POTENCIALES

Principio de Energía mínima

Los valores asumidos por los parámetros extensivos en ausencia de una restricción interna son aquellos que minimizan la energía interna sobre el múltiple de estados de equilibrios restringidos, para un valor dado de la entropía total.

Antes manteníamos U fija, y dejar que al remover una restricción S alcanzara su máximo ($dS = 0$).

Ahora queremos fijar S y encontrar la mínima energía U ($dU = 0$).

Para un sistema inicialmente con una pared adiabática que separa dos secciones: 1 y 2, la energía total del sistema es:

$$U = U^{(1)} + U^{(2)} \quad (140)$$

$$\therefore dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} \quad (141)$$

Removemos la restricción, haciendo la pared diatérmica. Se tiene el flujo

$$S = cte \longrightarrow dS^{(1)} = -dS^{(2)} \quad (142)$$

Minimizando la energía interna

$$dU = 0 \longrightarrow (T^{(1)} - T^{(2)})dS^{(1)} = 0 \quad (143)$$

$$\longrightarrow T^{(1)} = T^{(2)} \quad (144)$$

Equilibrio térmico.

Principio Mínimos para la Energía libre de Helmholtz:

Tenemos un sistema y lo ponemos en un estanque con temperatura constante ($T^{(e)}$). El sistema consta de dos partes: 1 y 2, separadas por una pared rígida (V cte) e impermeable. Tenemos:

$$dU = T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} + T^{(e)}dS^{(e)} + \dots \quad (145)$$

Para equilibrio: $dU^{\text{tot}} = 0$ Además la entropía es constante.

$$S = cte \longrightarrow dS + dS^{(e)} = 0 \quad (146)$$

$$T^{(1)}dS^{(1)} + T^{(2)}dS^{(2)} + T^{(e)}(dS^{(1)} + dS^{(2)}) = 0 \quad (147)$$

$$(T^{(1)} - T^{(e)})dS^{(1)} + (T^{(2)} - T^{(e)})dS^{(2)} = 0 \quad (148)$$

$$\longrightarrow T^{(1)} = T^{(2)} = T^{(e)} \quad (149)$$

por lo tanto, lo que se minimiza es:

$$dU + T^{(e)}dS^{(e)} = 0 = dU - T^{(e)}dS \quad (150)$$

$$d(U - T^{(e)}S) = 0 \quad (151)$$

$$dF = 0 = d(U - TS) \quad (152)$$

El valor de equilibrio de cualquier parámetro intensivo no restringido de un sistema, en contacto diatérmico con un estanque de calor (a T), minimizar F a esa temperatura T.

XVII. PROCESO DE JOULE - THOMSON

Consideremos el sistema de la figura, em el centro hay un pistón con una membrana, que separa un gas (que a cada lado tiene diferentes presiones).

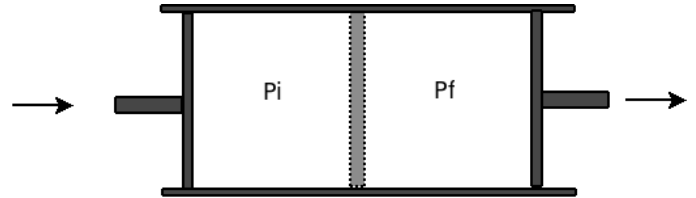


Fig. 1. El sistema realiza un proceso adiabático

Como el proceso es adiabático $dQ = 0$ y el número de partículas es cte. Determinemos la diferencia de energía:

$$U_f - U_i = -p_f V_f + p_i V_i \quad (153)$$

$$U_f + p_f V_f = U_i + p_i V_i \quad (154)$$

$$H = U + pV \longrightarrow H_i = H_f \quad (155)$$

Entalpía constante (función que se minimiza en contacto con un estanque de presión)

$$\Delta P \longrightarrow \Delta T \quad (156)$$

Cuál es el cambio de temperatura asociado al proceso?

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial(T, H)}{\partial(p, H)}\right) \quad (157)$$

$$= \frac{\partial(T, H)}{\partial(T, p)} \frac{\partial(T, p)}{\partial(p, H)} \quad (158)$$

$$= \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad (159)$$

$$= -\frac{1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \quad (160)$$

donde

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V + T \left(\frac{S}{p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (161)$$

Que hacer ahora? nos acordamos de G.

$$G = G(T, P, N_j) \quad (162)$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu_j dN_j \quad (163)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (164)$$

Entonces:

$$\frac{-1}{c_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{c_p} \left\{ T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right\} \quad (165)$$

$$= \frac{1}{c_p} \left\{ TV \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right\} = \frac{V}{c_p} \{T\alpha - 1\} \quad (166)$$

Como hay un cambio de P, hay un cambio de T.
Para un gas ideal:

$$\frac{V}{c_p} \left\{ T \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - 1 \right\} = ? \quad (167)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{N_k T}{p} \right\}_p = \frac{N_k T}{pV} \frac{V}{T} = \frac{V}{T} \quad (168)$$

$$\rightarrow \frac{V}{c_p} \left\{ \frac{T}{V} \frac{V}{T} - 1 \right\} = 0 \quad (169)$$

Para un gas ideal en el proceso de Joule - Thomson el cambio de T es 0

Cuál es el cambio de entropía asociado al proceso?

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = \frac{-V}{p} < 0 \quad (170)$$

Ya que teníamos que

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (171)$$

y

$$\left(\frac{\partial S}{\partial(-p)}\right)_H = \frac{V}{T} > 0 \quad (172)$$

Ya que la variación de presión es positiva (presión disminuye)

XVIII. ESTABILIDAD DE SISTEMAS TERMODINÁMICOS

Consideremos un sistema y una subsección de ese subsistema tal que $V' \ll V$. Los cosos con primas corresponden al subsistema. Se tienen entonces las siguientes condiciones.

$$V + V' = V_t \quad (173)$$

$$V n_j + V' n'_j = N_{j,t} \quad (174)$$

$$V s + V' s' = S_t \quad (175)$$

$$V u + V' u' = U_t \quad (176)$$

Buscamos ΔU_t preguntandonos si es estable o no.
Por series de Taylor de segundo orden:

$$\begin{aligned} \Delta U &= V \left\{ \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right)_{eq} \Delta s + \left(\frac{\partial u}{\partial n_j}\right)_{eq} \Delta n_j \right\} \\ &+ V' \left\{ \left(\frac{\partial u'}{\partial s'}\right)_{eq} \Delta s' + \left(\frac{\partial u'}{\partial n'_j}\right)_{eq} \Delta n'_j \right\} \\ &+ \frac{1}{2} V \left\{ u_{ss} (\Delta s)^2 + 2 u_{sn_j} \Delta s \Delta n_j \right. \\ &\left. + \sum_{i,j} u_{n_i n_j} \Delta n_i \Delta n_j \right\} + \dots \end{aligned} \quad (177)$$

La condición de estabilidad:

$$u_{ss} (\Delta s)^2 + 2 u_{sn_j} \Delta s \Delta n_j + u_{n_i n_j} \Delta n_i \Delta n_j > 0 \quad (178)$$

Esto puede escribirse como una matriz Hessiana.

$$\begin{pmatrix} u_{ss} & u_{sn_1} & u_{sn_2} & \dots \\ u_{n_1 s} & u_{n_1 n_1} & u_{n_1 n_2} & \dots \\ u_{n_2 s} & u_{n_2 n_1} & u_{n_2 n_2} & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots \end{pmatrix}$$

Queremos encontrar el mínimo, por lo que necesitamos que todos los determinantes sean positivos definidos.

XIX. SISTEMAS DE UNA COMPONENTE

$$u_{ss} \left(\frac{\Delta s}{\Delta u}\right)^2 + 2 u_{sn} \left(\frac{\Delta s}{\Delta u}\right) + u_{nn} > 0 \quad (179)$$

Para que las raíces reales el discriminante debe ser negativo.
Es decir

$$u_{sn}^2 - u_{ss} u_{nn} < 0 \rightarrow u_{ss} u_{nn} > u_{sn}^2 \quad (180)$$

Analizamos los menores de la matriz, deben ser > 0 , así que:

$$u_{ss} > 0:$$

$$\begin{aligned} u_{ss} &= \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{\partial u}{\partial s}\right) = \frac{\partial T}{\partial s} = V \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right) \\ &= VT \frac{1}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_V = \frac{VT}{c_v} > 0 \end{aligned} \quad (181)$$

Por lo que se concluye que $c_v > 0$, por ende, para que el sistema sea estable, al agregarle calor, debe subir su temperatura (De lo contrario, el sistema está cambiando de fase).

$$u_{ss}u_{nn} - u_{sn}^2 > 0:$$

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial T}{\partial s} \right)_n \left(\frac{\partial \mu}{\partial n} \right)_s - \left(\frac{\partial T}{\partial n} \right)_s \left(\frac{\partial \mu}{\partial s} \right)_n = \left(\frac{\partial(T, \mu)}{\partial(s, n)} \right) \\ & = \frac{\partial(T, \mu, V)}{\partial(S, N, V)} V^2 = V^2 \frac{\frac{\partial(T, \mu, V)}{\partial(T, N, V)}}{\frac{\partial(S, N, V)}{\partial(T, N, V)}} = V^2 \frac{\left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T, V}}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{N, V}} \frac{T}{T} \\ & = \frac{VT^2}{c_V} \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T, V} \rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T, V} > 0 \quad (182) \end{aligned}$$

Por lo tanto si agrego partículas al sistema con T, V constantes, el potencial químico aumenta.

De esto se concluye que **la condición de estabilidad es que las constantes termodinámicas sean mayores a cero.**

REFERENCES

- [1] Callen H.B. Thermodynamics And An Introduction To Thermodynamics 2ed., Wiley, 1985