Capítulo 6. Primer y Segundo Principio Combinados

Ecuación Fundamental de la Termodinámica

i) T y v independientes

ii) T y p independientes

iii) P y v independientes

Primero y Segundo Principio Combinados

Primer Principio en forma diferencial

$$d'Q = dU + d'W$$

Segundo Principio: Para un proceso reversible entre dos estados de equilibrio

$$d'Q_r = TdS$$

Sistema PVT $\rightarrow$ Trabajo en proceso reversible

$$d'W = PdV$$

En cualquier proceso reversible para un sistema PVT

$\mathbf{TdS = dU + PdV} \rightarrow$ Formulación del Primero y segundo principio combinados.

Ecuación Fundamental de la Termodinámica.

i) T y v independientes

Ecuaciones en función de magnitudes específicas

$$\mathrm{ds} = \frac{1}{T}(\mathrm{du} + \mathrm{pdv})$$

$$\mathrm{u} = \mathrm{u}(\mathrm{T}, \mathrm{v})$$

$$\mathrm{du} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

$$\mathrm{ds} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + \frac{1}{T}\, pdv$$

$$\mathrm{ds} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv \quad ;$$

Además, $\mathrm{ds} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$

Como dT y dv son independientes, sus coeficientes en las ecuaciones anteriores deben ser iguales.

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \qquad (*)$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] \qquad (**)$$

Las segundas derivadas de s y u respecto a T y v son independientes del orden de diferenciación.

$$\left[\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\right]_v = \frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v}$$

Aplicando las segundas derivadas a las ecuaciones (*) y (**) se obtienen:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial T} = \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T}$$

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial v} = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]\right) = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right]$$

Igualando estas expresiones

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left[\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v} + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right]$$

$-\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = 0$ multiplicando por T^2 y despejando se obtiene:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\frac{\beta}{\kappa} - p$$

Problema propuesto: Demostrar que: $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\beta}{\kappa}$. Utilizar la relación: $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = -1$

Como $\quad \mathrm{du} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv \quad$ y $\quad c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$

Entonces,

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T$$

$$du = c_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dv$$

Del primer principio, demostramos que: $c_p - c_v = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$

$$c_p - c_v = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p + p\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$c_p - c_v = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\right]\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Como

$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = T\frac{\beta}{\kappa}$ y $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v\beta$

Luego

$$\boldsymbol{c_p - c_v = \frac{\beta^2 T v}{\kappa}}$$

<u>Nota</u>: $c_p - c_v$ puede calcularse para cualquier sustancia a partir de la EDE o a partir de β y κ.

Sabemos que:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] = \frac{1}{T}\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p + p\right] = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\text{ds} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v$$

Luego ds puede escribirse como:

$$\text{ds} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

$\text{ds} = \frac{c_v}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$ multiplicando por T

Entonces

$$\mathbf{Tds} = \boldsymbol{c_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv}$$

ii) T y p independientes

Función entalpía **h = u+pv**

dh =du+pdv + vdp

du = dh –pdv –vdp

Primer y segundo principio combinados

$$\mathrm{ds} = \frac{1}{T}(\mathrm{du} + \mathrm{pdv})$$

$$\mathrm{ds} = \frac{1}{T}(\mathrm{dh} - \mathrm{pdv} - \mathrm{vdp} + \mathrm{pdv}) = \frac{1}{T}(\mathrm{dh} - \mathrm{vdp})$$

$$\mathrm{h} = \mathrm{h}(\mathrm{T}, \mathrm{p})$$

$$\mathrm{dh} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp$$

Luego

$$\mathrm{ds} = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp - vdp\right]$$

$$\mathrm{ds} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] dp$$

S = S(T,p)

$$\mathrm{ds} = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T dp$$

Luego,

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right]$$

Igualando las derivadas parciales de segundo orden mixtas de **s**, resulta:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v \quad = \quad -\beta v T + v \qquad (*).$$

Problema propuesto: Demostrar la relación (*): (Deben realizar: $\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T$)

La relación (*) nos dice que la dependencia de la entalpía con la presión a T= constante, se puede calcular a partir de la EDE o a partir de β , v y T.

Utilizando la expresión (*) y sabiendo que:

$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p$, las derivadas parciales de s respecto a T y p son:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T} \qquad ; \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T - v\right] = \frac{1}{T}\left[-T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p + v - v\right] = -\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

Luego $\mathbf{Tds = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp}$

iii) p y v independientes

Si p y v se consideran independientes resulta:

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_v = \frac{c_v}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{c_v}{T}\frac{\kappa}{\beta}$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_p = \frac{c_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = \frac{c_p}{Tv\beta}$$

$$\mathbf{Tds} = \boldsymbol{c_p\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + c_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp}$$

Ecuaciones “Tds”

En resumen

$$\mathbf{Tds} = c_v dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dv$$

$$\mathbf{Tds} = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\mathbf{Tds} = c_p\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + c_v\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp$$

Nota: Estas ecuaciones se denominan ecuaciones **“Tds”**. Nos permiten calcular la cantidad de calor $\mathbf{d}'q_r = \mathbf{Tds}$ absorbido por cualquier sustancia homogénea en un proceso reversible.

Si esta ecuaciones se dividen por T, se obtienen expresiones **ds** en función de las diferenciales de cada par de las variables de estado.