

Repaso de Termodinámica II:

mié 9 sept. 2020

Ecuaciones fundamentales:

$$E = E(S, V, N)$$

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} dN$$
$$\downarrow$$
$$= T dS + \sum_{i=1}^n X_i dY_i \quad (\text{Reichl})$$

$$\text{con } \left(\frac{\partial E}{\partial S} \right)_{V, N} = T ; \left(\frac{\partial E}{\partial V} \right)_{S, N} = -p ; \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{S, V} = \mu$$

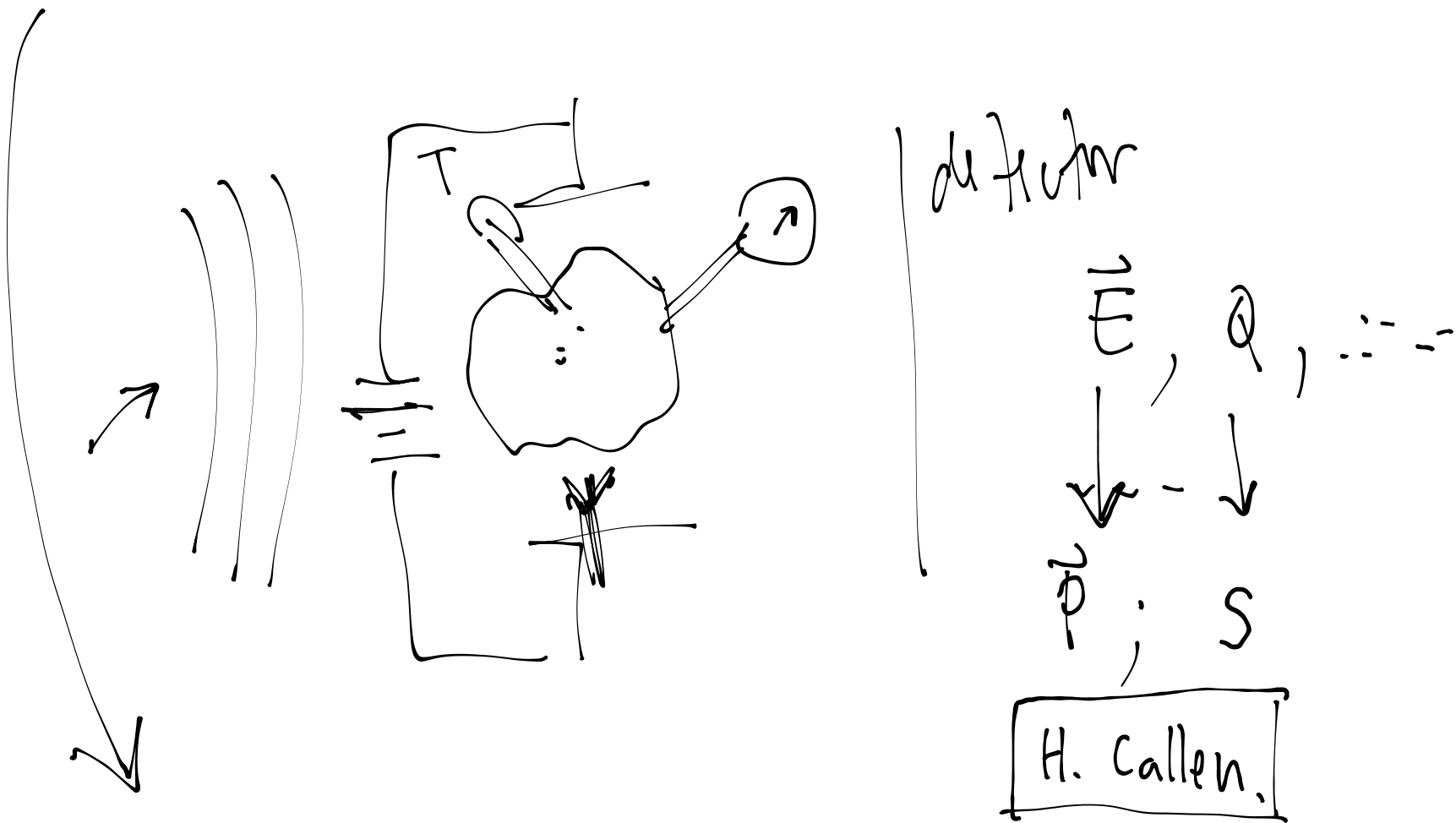
• Del mismo, se puede tener

$$S = S(E, V, N) : \text{ec. fundamental}$$

$$dS \text{ lo obtenemos de } dE = T dS - p dV + \mu dN$$

$$\left[dS = \frac{dE}{T} + \left(\frac{p}{T} \right) dV - \left(\frac{\mu}{T} \right) dN \right]$$

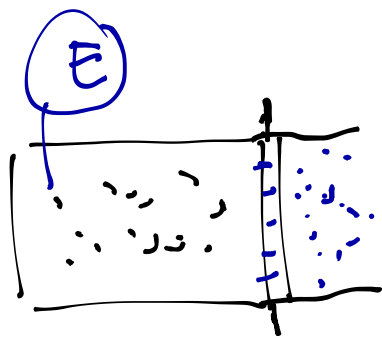
Principio de extremo de la termodinámica



Principio de la entropía máxima (max ent)

- a)
- "El valor que toma cualquier parámetro interno de un sistema en equilibrio termodinámico es tal que maximiza la entropía para un valor dado de la energía interna".

$$S = S(\underline{E}, \underline{V}, \underline{N})$$

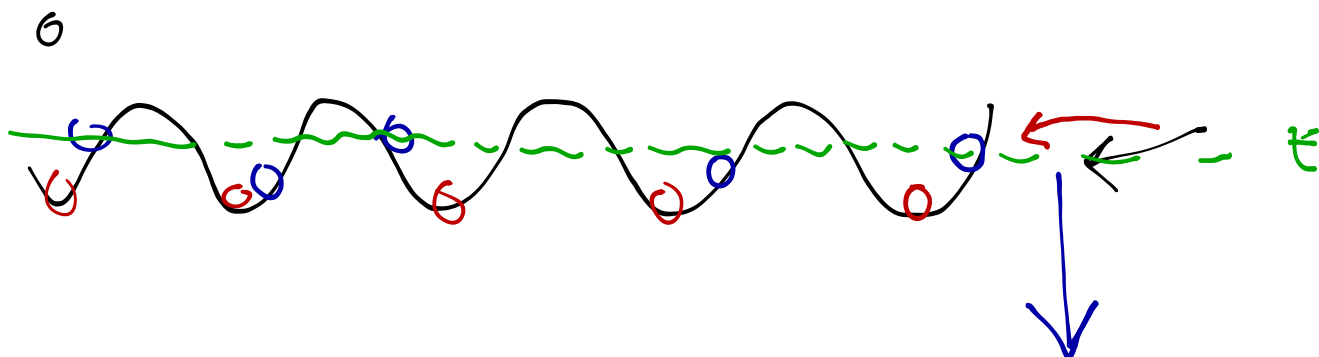


b) Principio de la mínima energía

"El valor que toma cualquier parámetro interno libre de un sistema termodinámico es tal que minimiza la energía para un valor dado de la entropía"

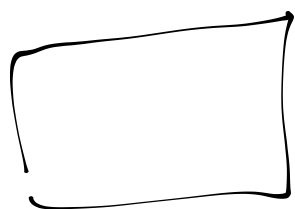
N.B:

a) y b) son equivalentes : $a \Leftrightarrow b$

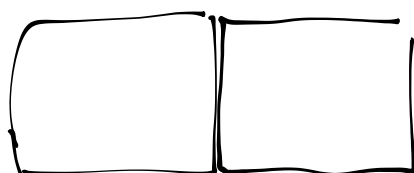
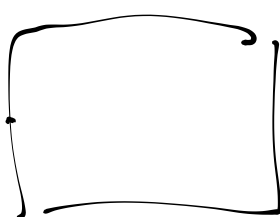


○ E_j : Equilibrio termodinámico

$U^{(1)}$



$U^{(2)}$



equilibrio, variables de estado no cambian

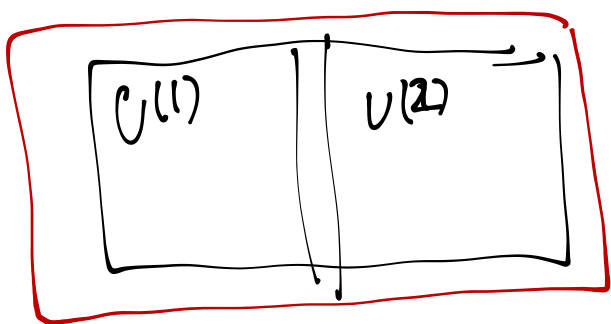
se deduce
de p_{ext}
de p_{ext}
de p_{ext}

$$T_1 = T_2 : \text{eq. térmica}$$

$$p_1 = p_2 : \text{eq. mecánica}$$

$$\mu_1 = \mu_2 : \text{eq. química}$$

Eq. térmica



Eq.:

$$U^{(1)} + U^{(2)} = \text{cte}$$

los valores de variables internas

son tales que maximizan S

$$S = S^{(1)}(U^{(1)}, V^{(1)}, N^{(1)}) + S^{(2)}(U^{(2)}, V^{(2)}, N^{(2)})$$

$$dS = 0 = \frac{\partial S}{\partial U^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{\partial S}{\partial U^{(2)}} dU^{(2)}$$

$$\Rightarrow 0 = \frac{dU^{(1)}}{T^{(1)}} + \frac{dU^{(2)}}{T^{(2)}}$$

$$\text{Como } dU^{(1)} = -dU^{(2)}$$

$$\boxed{\text{queda que en equlib. tenemos: } T^{(1)} = T^{(2)}}$$

• La ec. fundamental $\overset{=U}{E} = E(S, V, N)$ es
 ec. homogénea de 1^{er} orden:

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(S, V, N)$$

derivando con respecto a λ , y poniendo $\lambda = 1$

$$\Rightarrow U = TS - pV + \mu N$$

$$S = \frac{U}{T} + \frac{p}{T}V - \frac{\mu}{T}$$

$$\text{Como } dU = TdS - pdV + \mu dN + (SdT - Vdp + Nd\mu)$$

$$\Rightarrow \boxed{SdT - Vdp + Nd\mu = 0} : \begin{array}{l} \text{Relación} \\ \text{Gibbs-Duhem} \end{array}$$

• Variables intensivas T, p, μ ^{no} son independientes entre si.

Por ej, para un mol

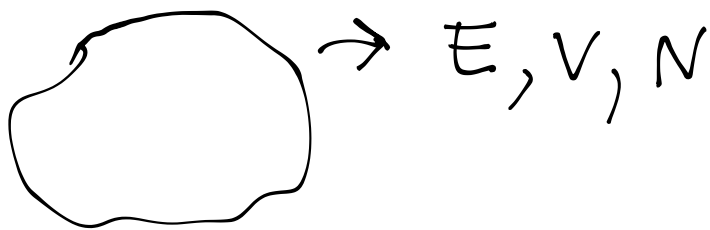
$$d\mu = -s dt + v dp$$

- def: grados de libertad termodinámicos: # de parámetros intensivos que se pueden variar libremente.

o Potenciales termodinámicos

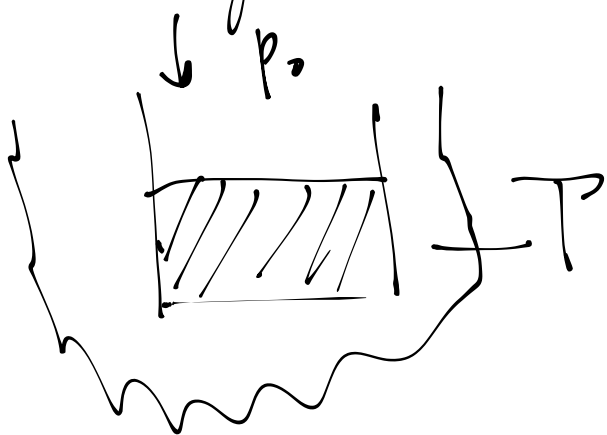
- Hasta ahora sistema $E = E(S, V, N)$

$$S = S(E, V, N)$$



¿que pasa si p, T u otra son las variables que

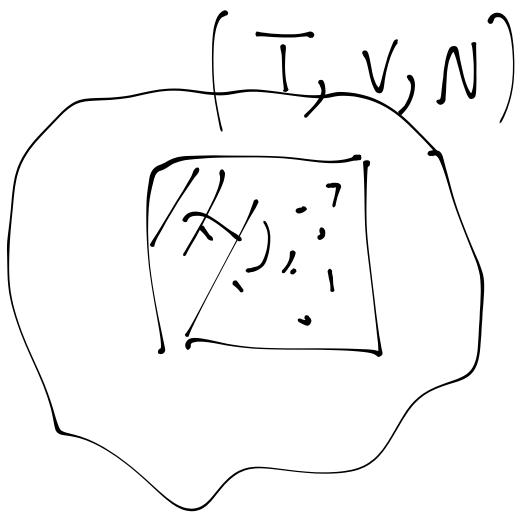
go controlan?



} sistema sometido en una
reservorio de presión y temperatura.

Energía libre de Helmholtz:

Sistema sumido a baño térmico, con V y N constantes.
(reservorio)



$$f = f(T, V, N)$$

$$= f\left(\frac{\partial E}{\partial S}, V, N\right)$$

Obtenemos lo pedido mediante transf. de Legendre:

$$dE = T dS - p dV + \mu dN$$

$$= d(TS) - S dT - p dV + \mu dN$$

$$\underline{d(E - TS)} = -S dT - p dV + \mu dN$$

$$\equiv F : \text{Helmholtz} : F = F(T, V, N)$$

$$dF = -S dT - p dV + \mu dN$$

$$F = E - TS$$



$$"E = W + Q"$$

$$\Delta E = \Delta W + \Delta Q$$

$$F = E - TS$$

"Q"

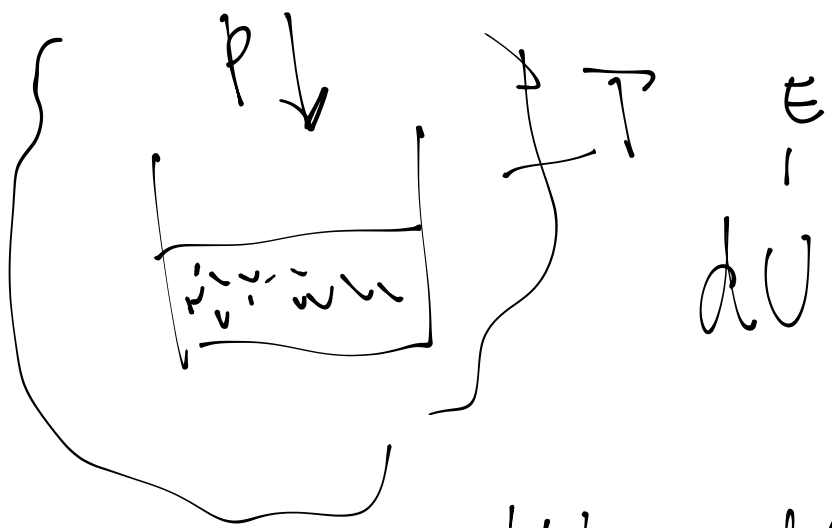
$$TS = Q$$

o Energia de Gibbs:

sisteme în echilibrio de

presiune și temperatură:

$$(T, p, N)$$



$$dU = Tds - pdV + \mu dN$$

$$dU = d(TS) - SdT - d(pV) + Vdp + \mu dN$$

$$d(U - TS + pV) = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$\Rightarrow G = G(T, p, N): \underline{\underline{\text{Gibbs}}}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN$$

$$G = U - TS + pV$$

• Potencial Gran canónico: $\Phi = \Phi_T(S, V, \mu)$

$$dU = Tds - pdV + \mu dN$$

$$dU = Tds - pdV + d(\mu N) - N d\mu$$

$$d(U - \mu N) = Tds - pdV - N d\mu$$

$$\equiv \Phi = \Phi(S, V, \mu)$$

• Entalpía: $H = H(S, p, N)$;

OJO: el gran canónico
de Mec. Estadística es

$$\Xi = \Xi(T, V, \mu)$$

• En general, se pueden construir potenciales

termodinámicos, i.e., ecuac. fundamentales,
en términos de cualquier variable termodinámica,

ya sean extensivas o intensivas,

existen ppios de extremo para cada uno de
ellos:

• Ppto de mínimo del potencial de Helmholtz.

" El valor que toma cualquier parámetro interno del sistema en equilibrio termodinámico en contacto con un reservorio de calor es tal que minimiza la energía libre de Helmholtz para un valor dado de la temperatura $T = T_R$ //

▷ Relaciones de Maxwell:

Relaciones entre derivadas de variables termodinámicas:

$$dU = Tds - pdV + \mu dN$$

$$\downarrow$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}$$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)$$

$$= \frac{\partial}{\partial S} \frac{\partial U}{\partial V}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

↕
pues U es diferencial exacta.

$$\text{Oka: } \frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) = - \frac{\partial}{\partial S} (p)_{V, N}$$

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

$$\Rightarrow \left[- \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, N} \right]$$

Tb:

$$- \left(\frac{\partial \mu}{\partial S} \right)_{V, N} = \left(\frac{\partial T}{\partial N} \right)_{S, V}$$

$$- \left(\frac{\partial \mu}{\partial V} \right)_{N, S} = - \left(\frac{\partial p}{\partial N} \right)_{V, S}$$

• Tb. para todos los potenciales termodinámicos.

p.ej. Helmholtz: $-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V, N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{N, T}$, etc.

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN$$