

## RELACIONES TERMODINAMICAS.

Combinando la primera ley:  $dU = dQ - PdV$  con la segunda ley:  $dQ = TdS$  se obtiene la relación fundamental:

$$dU = TdS - PdV \quad (1) \quad U(S, V)$$

Ella corresponde a la diferencial de la función energía interna  $U$  en términos de las variables  $S$  y  $V$  como variables independientes. Estas variables son consideradas por este motivo como las variables naturales para  $U$ .

En igual forma, de las definiciones de las funciones  $H = U + PV$  (Entalpía),  $A = U - TS$  (función de Helmholtz) y  $G = A + PV$  (función de Gibbs), obtenemos las expresiones diferenciales:

$$dH = TdS + VdP \quad (2) \quad H(S, P)$$

$$dA = -SdT - PdV \quad (3) \quad A(T, V)$$

$$dG = -SdT + VdP \quad (4) \quad G(T, P)$$

Todas estas diferenciales son diferenciales de funciones de estado, por lo que son diferenciales exactas. Aplicando la condición de exactitud a cada una de ellas se obtiene un grupo de relaciones conocidas como relaciones de Maxwell:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V & M1 \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P & M2 \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V & M3 \\ \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P & M4 \end{aligned} \quad (5)$$

Tenemos además, de

$$U(S, V) \rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \quad (6)$$

$$H(S, P) \rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad (7)$$

$$A(T, V) \rightarrow dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T dV \quad (8)$$

$$G(T, P) \rightarrow dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \quad (9)$$

Comparando las ecuaciones (1) y (6), (2) y (7), (3) y (8), (4) y (9) se encuentran las relaciones:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad ; \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V$$

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

Nuevas expresiones para  $C_P$  y  $C_V$ .

De (1), dividiendo por  $dT$  y considerando  $V$  constante, formamos:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

Pero,  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ , luego,  $\boxed{C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}$  (10)

En igual forma, de (2):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P, \text{ luego, } \boxed{C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}$$
 (11)

Ecuación de la energía:

De (1), dividiendo por  $dV$  y considerando  $T = \text{cte}$ , formamos:

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

Invocando la M3, se lleva a la forma final:

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P}$$
 (12)

Conocida como ecuación de la energía o ecuación termodinámica de estado.

Análogamente, de (2) obtenemos:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

La que, mediante M4, se lleva a la forma:

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V}$$
 (13)

### Ecuaciones TdS:

$$\text{De } S(T, V) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \quad / \cdot T$$

$$\text{y con } T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{M3}$$

se tiene:

$$\boxed{TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV} \quad (14) \quad \underline{1^a \text{ Ec. TdS}}$$

$$\text{Igualmente, de } S(T, P) \rightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad / \cdot T$$

$$\text{y con } T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

$$\boxed{TdS = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP} \quad (15) \quad \underline{2^a \text{ Ec. TdS.}}$$

### Expresión general para $C_P - C_V$ :

De la 1^a Ec. TdS:

$$TdS = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

dividiendo por  $dT$ , a  $P = \text{cte.}$ , formamos:

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\text{o sea, } \boxed{C_P - C_V = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P} \quad (16)$$

la que suele presentarse también en la forma:

$$\boxed{C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa}} \quad (17)$$

donde  $\beta$  y  $\kappa$  son los coeficientes de dilatación cúbica y de compresibilidad.

Finalmente, de

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \rightarrow \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = T\left[\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right]_T = T\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right]_P$$

$$\text{pero, } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad \text{M4.}, \text{ de modo que}$$

$$\left( \frac{\partial C_P}{\partial P} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P \quad (18)$$

Análogamente se obtiene:

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V \quad (19)$$

Hemos encontrado así una serie de relaciones termodinámicas sólo posibles de obtener en conocimiento de la segunda ley de la termodinámica.

Las ecuaciones (10), (11), (12), (13) y (16) han sido obtenidas en forma "económica", esto es, formando las derivadas parciales correspondientes. Estas mismas ecuaciones, por supuesto, pueden obtenerse en forma rigurosa, la que generalmente implica un desarrollo más extenso.

#### Aplicaciones:

1. En la expansión libre de un gas se definió el coeficiente  $\mu' = \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$ .

Mediante la identidad  $\underbrace{\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U}_{\mu'} \underbrace{\left( \frac{\partial V}{\partial U} \right)_T}_{C_V} \underbrace{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V}_{C_V} = -1$  se llevó a la forma

$$\mu' = -\frac{1}{C_V} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

Ahora, mediante la ec. (12) puede dársele la forma final:

$$\mu' = \frac{1}{C_V} \left[ P - T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \right]$$

cuyo segundo miembro es calculable si se conoce la ecuación de estado de la sustancia. Así, si se trata de un gas ideal, donde  $PV = nRT$ , se obtiene para  $\mu'$  el valor  $\mu' = 0$ .

En su oportunidad, al introducir el gas ideal, junto a la ecuación de estado se dio la condición  $\mu' = 0$ , la que ahora aparece como redundante.

2. La ec. (16), para un gas ideal, conduce a  $C_P - C_V = nR$

que es la conocida relación de Mayer, deducida en su oportunidad en forma independiente.

**PROBLEMA:**

Para un mol de cierto gas se ha determinado que satisface la ecuación:  $P = e^{T-v}$  dentro de un intervalo dado de valores de  $T$  y  $v$ , en unidades SI. Se ha podido determinar además que para elevar la temperatura de un mol de este gas en 1 K, con su volumen constante igual a  $1 \text{ m}^3$ , se requiere una cantidad de calor igual a  $Te^T$  joule.

- a) Demostrar que su capacidad calórica molar  $c_v$  es:  $c_v = (A - e^{-v})Te^T$ , con  $A = 1 + \frac{1}{e}$
- b) Encontrar su entropía molar  $s(v, T)$ .
- c) Si inicialmente un mol de este gas se encuentra a temperatura  $T_0$  ocupando un volumen  $v_0$  y luego se le comprime en forma adiabática cuasiestática hasta que su volumen sea  $v_f < v_0$ , calcular su temperatura final  $T_f$ .
- d) Si 5 moles de este gas, inicialmente a 100 K, se comprimen en las condiciones indicadas anteriormente desde  $2 \text{ m}^3$  hasta  $1 \text{ m}^3$ , calcular su temperatura final.

#(1) a)  $\boxed{P = e^{T-v}} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = e^{T-v}, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_v = e^{T-v}$

Luego,  $\left(\frac{\partial C_v}{\partial v}\right)_T = T e^{T-v} \quad (1)$

De (1) se obtiene la ecuación diferencial para  $C_v$ :

$$dC_v = T e^{T-v} dv \quad (T = \text{cte})$$

Integrando, a  $T = \text{cte}$ ,  $\therefore C_v = T e^T \int e^{-v} dv + f(T) \rightarrow C_v = -T e^T e^{-v} + f(T) \quad (2)$

Determinación de la constante de integración  $f(T)$ :

de las condiciones del enunciado, para  $v = 1 \text{ m}^3$ ,  $C_v = T e^T$ , luego,

$$T e^T = -T e^T \cdot \frac{1}{e} + f(T) \Rightarrow f(T) = \left(1 + \frac{1}{e}\right) T e^T \quad (3)$$

Finalmente, de (2) y (3):

$$\boxed{C_v = (A - e^{-v}) T e^T} \quad (4) \quad \text{con } A = \left(1 + \frac{1}{e}\right) = 1,368$$

b) De  $T ds = C_v T + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv \rightarrow T ds = (A - e^{-v}) T e^T dT + T e^{T-v} dv$

$$\therefore ds = (A - e^{-v}) e^T dT + e^T e^{-v} dv \quad (5)$$

De  $s(T, v) \Rightarrow ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv \quad (6)$

luego,  $\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = (A - e^{-v}) e^T \quad (7) \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = e^T e^{-v} \quad (8)$

De (7):  $ds = (A - e^{-v}) e^T dT \quad (v = \text{cte})$

$$\therefore s = (A - e^{-v}) \int e^T dT + f(v)$$

$$\text{o} \quad s = (A - e^{-v}) e^T + f(v) \quad (9)$$

Derivando (9) parcialmente respecto de  $v$ :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = e^T e^{-v} + f'(v) \quad (10)$$

Igualando (10) = (8):  $e^T e^{-v} + f'(v) = e^T e^{-v} \rightarrow f'(v) = 0 \Rightarrow \boxed{f(v) = \text{cte}}$

Finalmente, de (9), con  $f(T) = u_e$ :

$$\boxed{S = (A - e^{-v}) e^T + u_e} \quad (11)$$

c) En una compresión adiabática cuasiestática  $\Delta S = S_f - S_o = 0$ .

Luego,  $S_f = S_o$ , o sea, según (11)

$$(A - e^{-v_f}) e^{T_f} + u_e = (A - e^{-v_o}) e^{T_o} + u_e$$

$$\therefore e^{(T_f - T_o)} = \frac{A - e^{-v_o}}{A - e^{-v_f}}$$

$$\therefore \boxed{T_f = \ln \frac{A - e^{-v_o}}{A - e^{-v_f}} + T_o} \quad (12)$$

d) con  $v = \frac{V}{5}$  y  $(1 + \frac{1}{e}) = 1,368$

$$T_f = \ln \frac{1,368 - e^{-\frac{2}{5}}}{1,368 - e^{-1/5}} + 100 \text{ K}$$

$$= (0,24 + 100) \text{ K}$$

$$\therefore \boxed{T_f = 100,24 \text{ K}}$$