

Física 4: Termodinámica



Darío Mitnik

Instituto de Astronomía
y Física del Espacio

Departamento de Física
Universidad de
Buenos Aires

Argentina

Potenciales Termodinámicos

$$dU = T dS - P dV$$

Si queremos quitar dS definimos el **potencial libre de Helmholtz**:

$$F = U - TS$$

$$\begin{aligned}dF &= T dS - P dV - T dS - S dT = \\ &= -S dT - P dV\end{aligned}$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV$$

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

Potenciales Termodinámicos

$$dU = T dS - P dV$$

Si queremos quitar dV definimos la **Entalpía**:

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ dH &= T dS - P dV + P dV + V dP = \\ &= T dS + V dP \end{aligned}$$

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

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

Relaciones de Maxwell

$$dF = -S dT - P dV =$$
$$= \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right) = - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right)$$

Relaciones de Maxwell

$$\begin{aligned}dH &= T dS + V dP = \\ &= \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dP\end{aligned}$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial P \partial S} \right) = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S \partial P} \right)$$

Potencial de Gibbs

$$G = U - TS + PV$$

$$\begin{aligned} dG &= T dS - P dV - T dS - S dT + P dV + V dP = \\ &= -S dT + V dP \end{aligned}$$

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

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

Maxwell:

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

Entropía

En sistema aislado la entropía sólo puede **aumentar**

$$\Delta S > 0$$

En un estado de equilibrio, la entropía es **máxima**

(si no fuera así, sucederían procesos espontáneos hasta alcanzar el máximo).

Potenciales Termodinámicos

$$dU = T dS - P dV$$

Intensiva	Extensiva	Sistema
Presión ($-P$)	Volumen V	Químico
Campo Eléctrico (E)	Polarización p	Eléctrico
Campo Magnético (B)	Magnetización M	Paramagnético
Tensión Superficial (τ)	Superficie A	Película Superficial

$$dU = T dS - P dV + E dp + B dM + \tau dA + \dots$$

Mínimo de Energía

$$dU = T dS - P dV + Y_1 dX_1 + Y_2 dX_2 + Y_3 dX_3 + \dots$$

En un estado de equilibrio, la entropía es **máxima**

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$$

y la energía es **mínima**

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = -\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_X = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T^2 \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U > 0$$

Energía

Cuando un sistema realiza un proceso (reversible o irreversible) entre dos estados de equilibrio, el trabajo que **realiza** el proceso es:

$$W = (U_1 - U_2) + Q$$

Es decir, parte del trabajo lo realiza la energía interna que disminuye en $(U_1 - U_2)$, y en parte, fuentes térmicas con las que el sistema está en contacto, y proporcionan un flujo de calor de magnitud Q .

Una sola fuente de calor

$$\begin{aligned}\Delta S_u &= \Delta S_s + \Delta S_r = \\ &= (S_2 - S_1) + \Delta S_r \geq 0.\end{aligned}$$

Si llamamos Q al calor que suministra la fuente, esta baja su entropía en

$$\Delta S_r = -\frac{Q}{T},$$

por lo que

$$T(S_2 - S_1) \geq Q,$$

y

$$W_T = (U_1 - U_2) + Q \leq (U_1 - U_2) + T(S_2 - S_1).$$

Una sola fuente de calor

Definiendo

$$F \equiv U - TS,$$

$$\begin{aligned} W_T \leq & (U_1 - U_2) + T(S_2 - S_1) = (U_1 - U_2) + T(S_1 - S_2) = \\ & = F_1 - F_2, \end{aligned}$$

es decir

$$W_T \leq -\Delta F.$$

La energía libre de Helmholtz establece un límite superior al trabajo en cualquier proceso que tenga lugar entre dos estados de equilibrio a la misma temperatura, durante el cual se produzca un flujo de calor procedente de una sola fuente a esta temperatura.

Potenciales Termodinámicos

$$dU = T dS - P dV$$

Intensiva	Extensiva	Sistema
Presión ($-P$)	Volumen V	Químico
Campo Eléctrico (E)	Polarización p	Eléctrico
Campo Magnético (B)	Magnetización M	Paramagnético
Tensión Superficial (τ)	Superficie A	Película Superficial

$$dU = T dS - P dV + E dp + B dM + \tau dA + \dots$$

Trabajo Total (Presión externa constante)

Suponiendo que realiza un sistema no es sólo PdV , sino que hay otros términos:

$$W_T = P(V_2 - V_1) + A_T,$$

donde $A_T = YdX$.

Entonces

$$W_T = P(V_2 - V_1) + A_T \leq -\Delta F$$

$$A_T \leq (F_1 - F_2) + P(V_1 - V_2).$$

Si no cambia el volumen

$$A_T \leq (F_1 - F_2).$$

Una sola fuente de calor

Si no se realiza trabajo, entonces

$$\begin{aligned} 0 &\leq -\Delta F = F_1 - F_2 \\ F_2 &\leq F_1 . \end{aligned} \tag{1}$$

Es decir, en un proceso en el que no se realiza trabajo (por ejemplo, a volumen constante) y en contacto con una fuente térmica, un proceso sólo puede ocurrir si F **disminuye**.

Proceso a presión externa constante

$$\begin{aligned} A_{TP} &\leq (F_1 - F_2) + P(V_1 - V_2) \\ &\leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2). \end{aligned}$$

Definiendo

$$G \equiv U - TS + PV = F + PV,$$

$$(G_1 - G_2) = (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2),$$

es decir

$$A_{TP} \leq (U_1 - U_2) - T(S_1 - S_2) + P(V_1 - V_2) = (G_1 - G_2).$$

Es decir

$$A_{TP} \leq -\Delta G$$

La función de Gibbs establece un límite superior al trabajo **distinto de PdV** en cualquier proceso que tenga lugar entre dos estados de equilibrio a la misma temperatura y presión.

Entalpía

En un proceso a presión constante, dH es el calor que se entrega al sistema

$$dU = dQ - P dV$$

$$\begin{aligned}dH &= dU + P dV + V dP = dQ - P dV + P dV + V dP = \\ &= dQ + V dP\end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_v \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_p$$

Entalpía

En una reacción la entalpía determina si esta es exotérmica (libera calor, $\Delta H < 0$) o endotérmica (se debe proporcionar calor para que ocurra):

$$\Delta H = \sum \Delta H_{\text{prod}} - \sum \Delta H_{\text{react}}$$

Entalpía en procesos irreversibles

Supongamos que se realiza un proceso en el cual

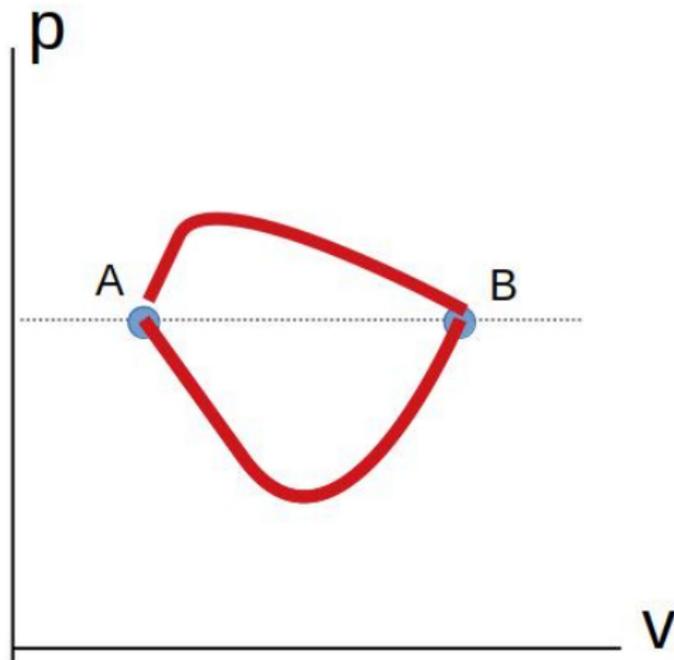
$$p_i = p_f = p_{\text{ext}} = \text{cte.}$$

$$\begin{aligned}\delta q &= du + p dv \\ \Delta Q &= u_f - u_i + p_{\text{ext}} v_f - p_{\text{ext}} v_i \\ &= H_f - H_i.\end{aligned}$$

El sistema intercambiará la misma cantidad de calor al pasar del estado inicial al final, **cualquiera sea el camino**.

Entalpía en procesos irreversibles

El sistema intercambiará la misma cantidad de calor al pasar del estado inicial al final, **cualquiera sea el camino**.



Proceso a presión externa constante

Si X es constante, o si el único trabajo es PdV , entonces

$$\begin{aligned} 0 &\leq -\Delta G = G_1 - G_2 \\ G_2 &\leq G_1. \end{aligned} \tag{2}$$

Es decir, tal proceso sólo puede ocurrir si G **disminuye**.

Cambios de fase

Si las moléculas del líquido adquieren una cierta energía cinética, pueden vencer las fuerzas atractivas y pasar a estado **gaseoso** : Evaporación

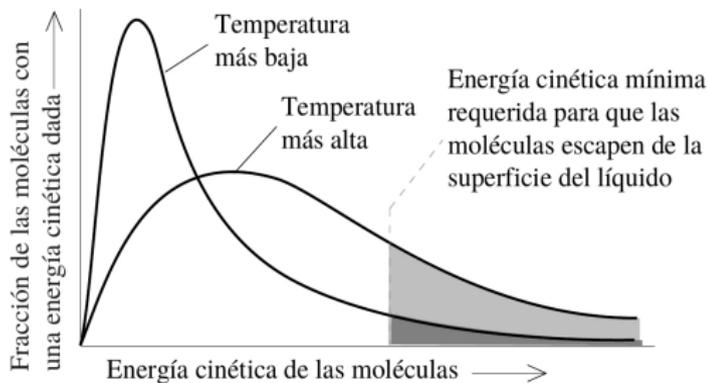
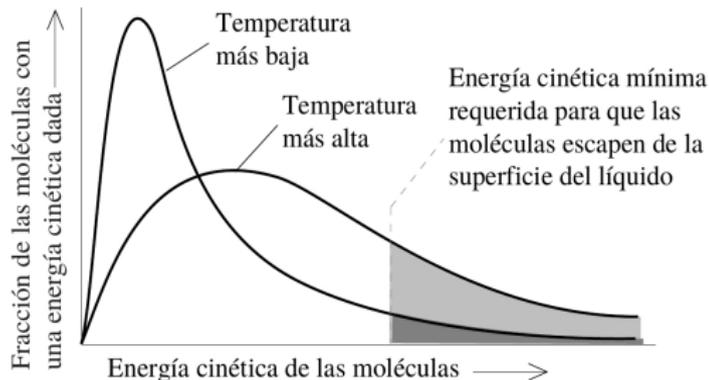


Figura tomada de Jesús Alcañiz

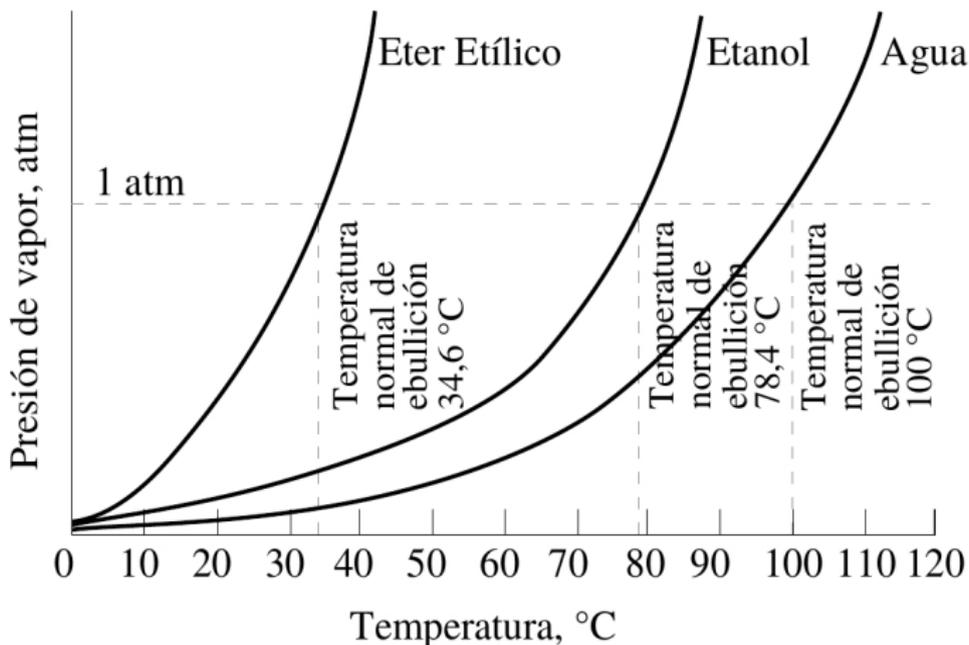
Cambios de fase

Las moléculas gaseosas pueden chocar con la superficie del líquido y ser capturada por ella, pasa a estado **líquido** :
Condensación

Para una sustancia y temperatura dadas, la presión parcial del gas en el equilibrio es una constante: **Presión de vapor del líquido**

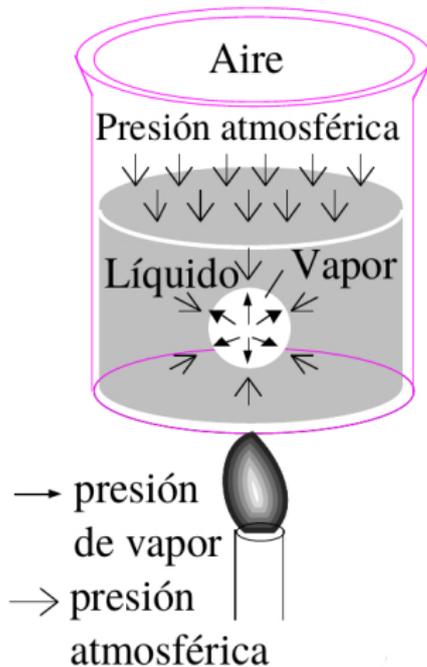
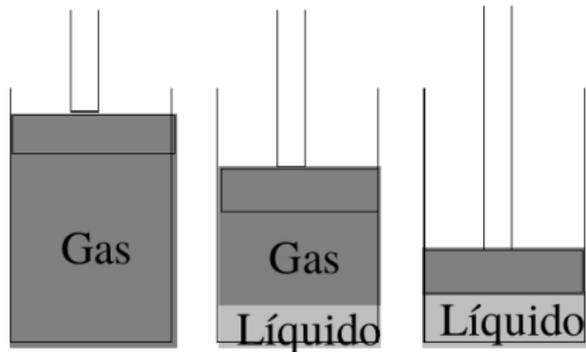


Presión de vapor del líquido

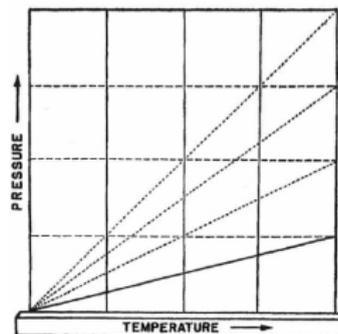
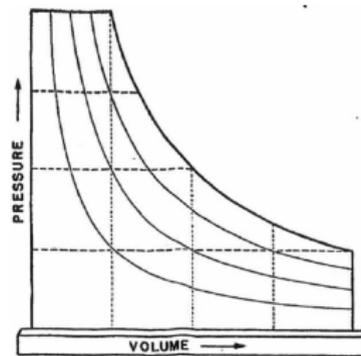
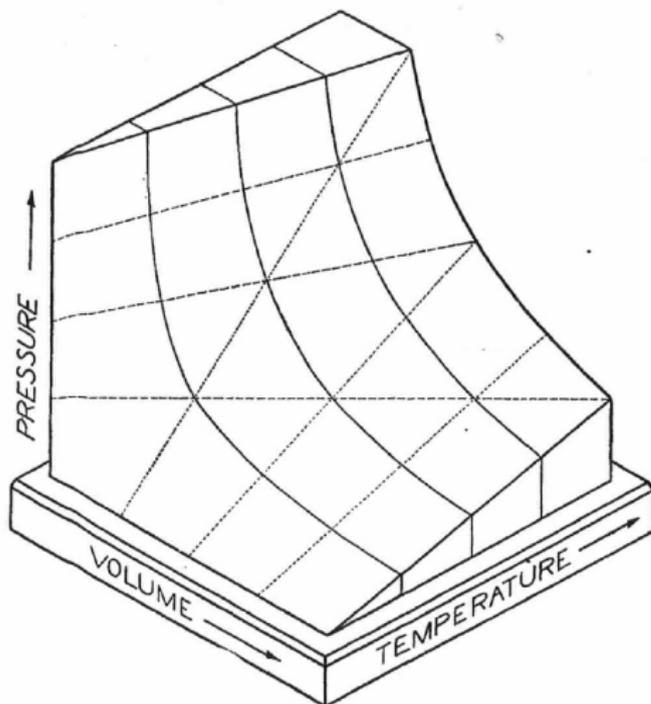


Figuras tomadas de Jesús Alcañiz

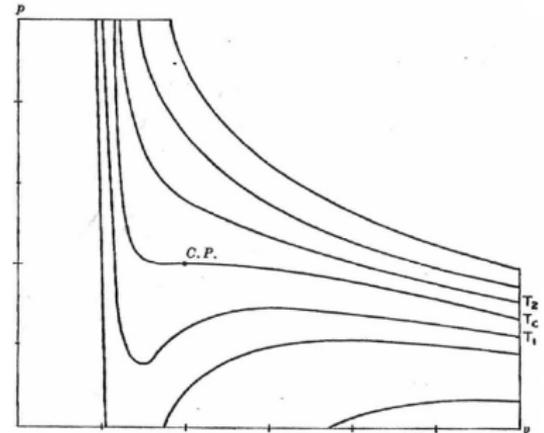
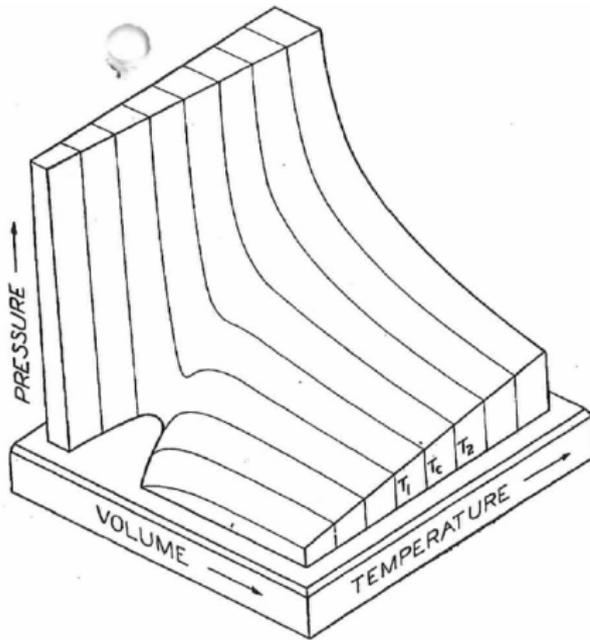
Cambios de fase



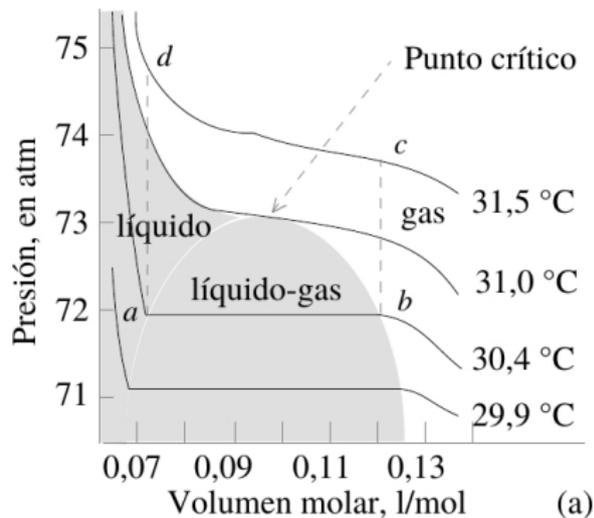
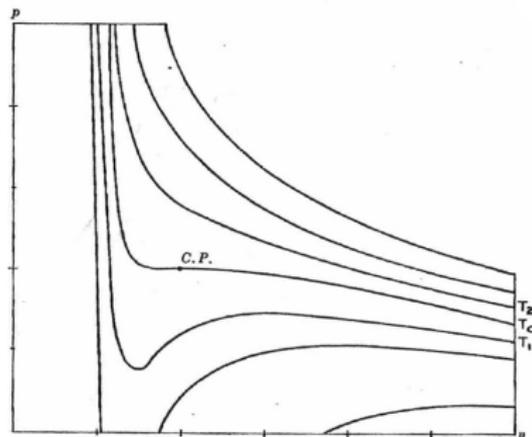
Gas Ideal



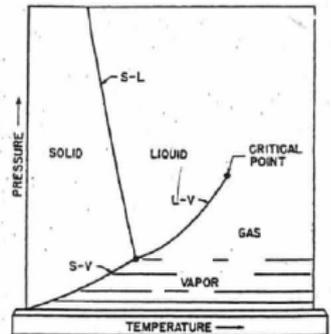
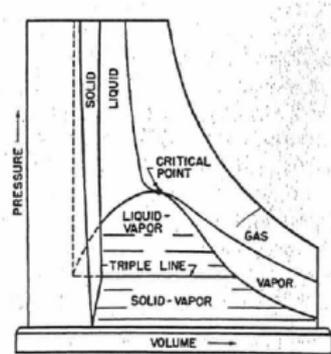
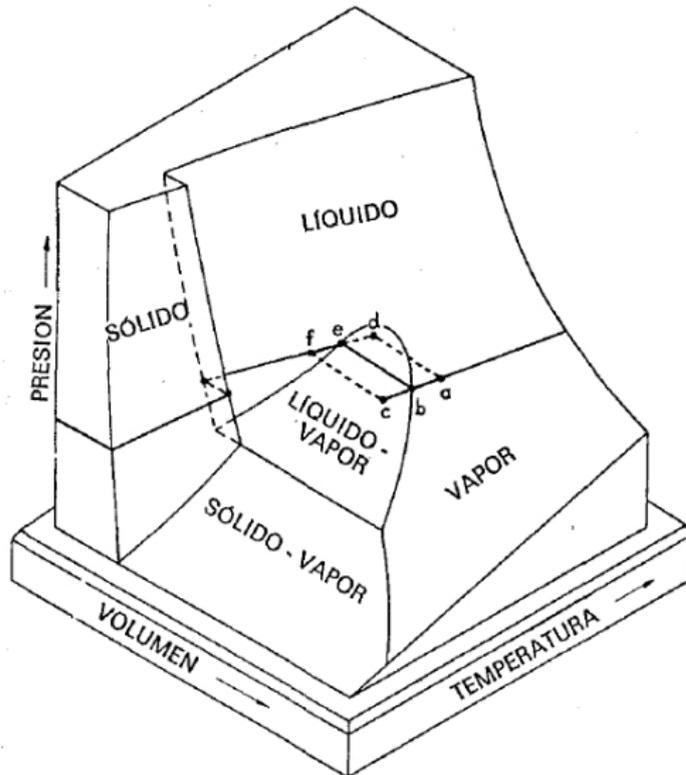
Gas de Van der Waals



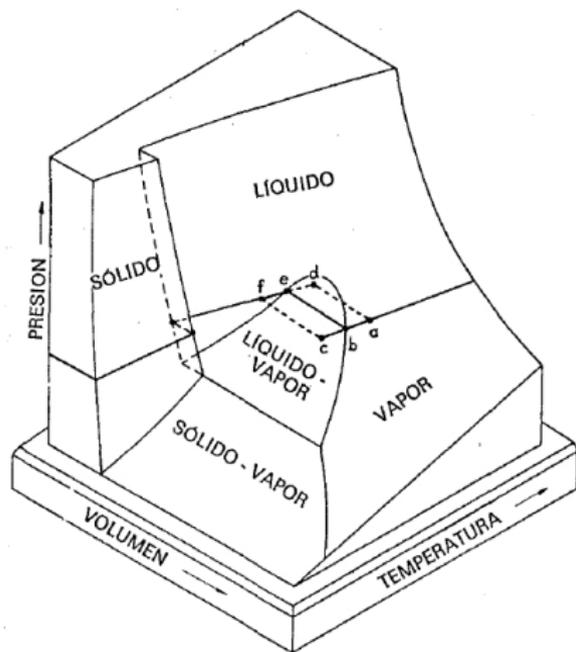
Gas Real (CO_2)



Gas Real



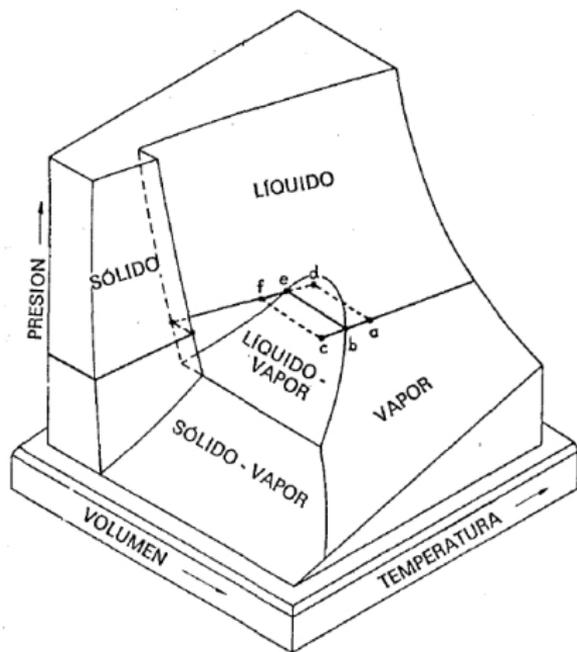
Entalpía



En un cambio de fase, el calor es el calor latente

$$L(P) = \Delta H = H_v - H_f$$

Valores importantes del Agua



▶ Hielo:

$$\blacktriangleright c_{pH} = 0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} = 2.09 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\blacktriangleright L_{HL} = 79.7 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 333.5 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

▶ Líquido:

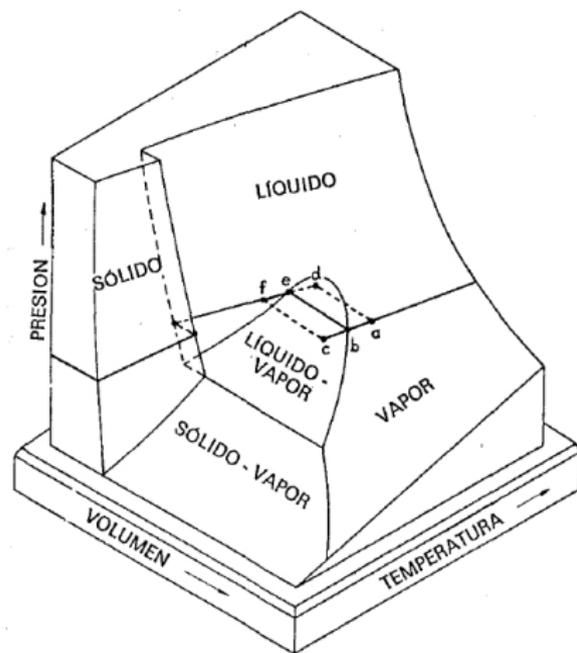
$$\blacktriangleright c_{pL} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} = 4.18 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

$$\blacktriangleright L_{LV} = 538.7 \frac{\text{cal}}{\text{g}} = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}}$$

▶ Vapor:

$$\blacktriangleright c_{pV} = 0.5 \frac{\text{cal}}{\text{g K}} = 2.09 \frac{\text{kJ}}{\text{kg K}}$$

Ejercicio



Calcular y graficar el cambio de entropía en el agua en función de la temperatura, siguiendo la isobara de la figura ($p = 1 \text{ atm}$), partiendo de $T_i = -20^\circ\text{C}$, hasta $T_f = 200^\circ\text{C}$.