

Ecuación T ds

Hoy vimos:

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

$$\rightarrow \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + P \right]$$

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

$$\rightarrow C_v$$

$$\rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$$

$$\frac{\beta}{\kappa}$$

=>

$$T ds = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

Ecuación T ds
en función de
T y v

Entropía de un gas ideal (en función de T, v)

$$T ds = c_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv$$

Sea (P_0, v_0, T_0) un estado de referencia: Integrando:

$$s = \int_{T_0}^T \frac{c_v}{T} dT + \int_{v_0}^v \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv + s_0$$

Para gas ideal $Pv = RT \rightarrow P = \frac{RT}{v} \rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v}$

$$\Rightarrow S = c_v \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + R \int_{v_0}^v \frac{dv}{v} + S_0$$

$$= c_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) + S_0$$

$$S - S_0 = c_v \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \ln\left(\frac{v}{v_0}\right)$$

Se podría pasar a $S(T, P)$ o $S(P, v)$ usando acá la ecuación de estado, o directamente a partir de las otras ecs. Tds.

• Adiabáticas (revisited)

$$S = C_v \ln T + R \ln v = \text{cte}$$

$$\ln (T^{C_v} v^R) = \text{cte}$$

$$\rightarrow T^{C_v} v^{C_p - C_v} = \text{cte}$$

$$\cdot (T v^{\delta-1})^{C_v} = \text{cte}$$

$$T v^{\delta-1} = \text{cte}$$

Funciones de Helmholtz y de Gibbs

Ya vimos 3 funciones de estado:

1) Energía interna: U

2) Entalpía: $H = U + PV$ (ver sección 3-12)

3) Entropía: S

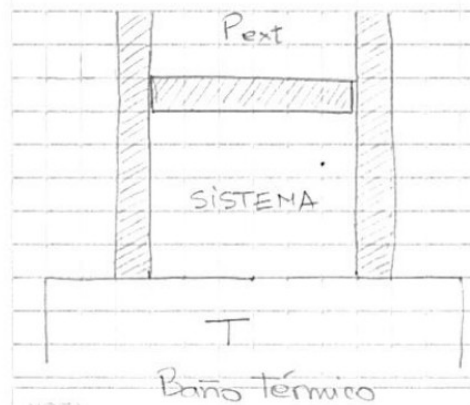
Introducimos 2 funciones de estado más. Ambas son llamadas a veces "energía libre", pero siendo más específicos las llamamos:

4) Función o energía libre de Helmholtz: $F = U - TS$

5) Función o energía libre de Gibbs: $G = U - TS + PV$

Se las llama energías libres porque son las energías máximas que pueden ~~extraerse~~^{obtenerse} del sistema ^{como trabajo,} bajo determinadas condiciones.

Energía libre de Helmholtz: trabajo máximo



Considerar esta situación:

El sistema intercambia calor con una única fuente a T

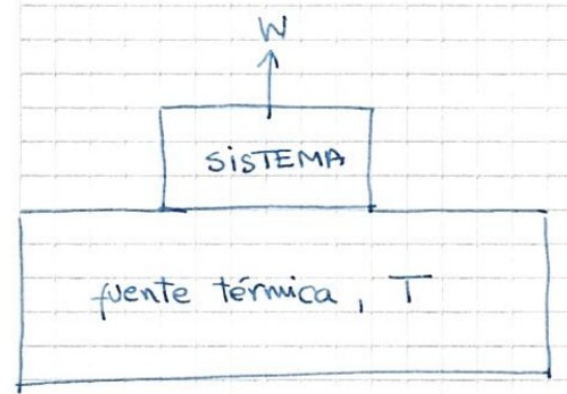
Por 1^{er} ppio.: $W = -\Delta U + Q$

$$\Delta U \leftarrow U(B) - U(A) = Q - W$$

→ El sistema realiza trabajo y "lo paga" en parte con su energía interna. y en parte con Q que obtiene. Si encima el Q fuese negativo, gastaría más de su energía interna.

En todo proceso entre estados A y B, vale la desigualdad:

$$\int_A^B \frac{dq}{T} \leq S(B) - S(A)$$



Recordar que T es la temp. de la fuente, no necesariamente la del sistema. Como $T = \text{cte}$

$$\int_A^B \frac{dq}{T} = \frac{1}{T} \int_A^B dq = \frac{Q}{T}$$

Entonces: $\frac{Q}{T} \leq S(B) - S(A)$

$$\leftrightarrow Q \leq T [S(B) - S(A)]$$

$$\Delta U + W \leq T [S(B) - S(A)]$$

$$W \leq U(A) - U(B) - T [S(A) - S(B)]$$

$$W \leq U(A) - T S(A) - [U(B) - T S(B)]$$

NOTA

Esta desigualdad da una cota máxima al trabajo que puede ser extraído del sistema en contacto con la fuente a temp. T .

La igualdad vale para procesos reversibles.

Suposición adicional

Supongamos que $T(A) = T(B) = T$

Definimos una nueva función de estado:

$$F \equiv U - TS$$

Energía libre de Helmholtz.
Función

con la que podemos escribir:

$$W \leq F(A) - F(B) = -\Delta F$$

"La disminución de la función de Helmholtz establece un límite superior al trabajo en cualquier proceso entre estados a igual Temp. estando el sistema en contacto térmico con una fuente a esa temperatura."

(Notar que este límite máximo no tiene porqué ser igual al hallado antes de hacer la última suposición).

Potenciales termodinámicos

Hemos definido cuatro energías: U, H, F, G

Las diferenciales se pueden expresar:

$$\left\{ \begin{array}{l} dU = T ds - P dv \\ dH = T ds + V dP \\ dF = -S dT - P dv \\ dG = -S dT + V dP \end{array} \right.$$

	DEFINICIONES
U	
$H = U + PV$	
$F = U - TS$	
$G = U - TS + PV$	

La du la dedujimos antes, usando 1^{er} y 2^{do} ppio.

Veamos dH : $H = U + PV$

$$dH = dU + P dV + V dP$$

$$= T ds - P dV + V dP + P dV$$

$$= T ds + V dP$$

Veamos dF ~~≠~~ $F = U + TS$

$$dF = dU - T ds + s dT$$

$$= T ds - P dV - T ds + s dT$$

$$= -s dT - P dV$$

Identificamos las derivadas parciales con los coeficientes de los diferenciales:

Potenciales termodinámicos

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

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

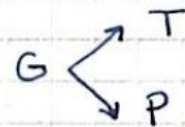
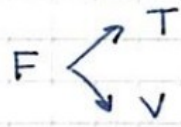
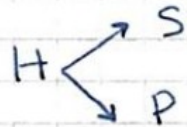
$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P$$

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

Esto es formalmente análogo a la relación entre un campo y el potencial: $\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi$

F, G (y U, H) son los potenciales termodinámicos.

Variables características



Ecuación de estado

+

ecuación de la energía

$$\begin{aligned} & \cdot U = U(S, V) \\ \leftarrow & H = H(S, P) \\ & F = F(T, V) \\ & G = G(T, P) \end{aligned}$$

Ec. característica..

Con una ec. característica podemos sacar todo lo demás.

Uso de la ecuación característica : permite deducir la ecuación de estado y la ecuación de la energía.

Supongamos conocer $F = F(T, V)$. Entonces:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \leftarrow \text{esta expresión es la ecuación de estado que relaciona } P, V, T.$$

La entropía se obtiene con:

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \text{ también en función de } (T, V)$$

La ecuación de la energía :

$$U = F + TS = F(T, V) - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = U(T, V) \quad (*)$$

con la ecuación de estado puedo expresar $U(T,P)$, $U(P,V)$

- Trabajando con $G(T,P)$

Ecuación de estado: $V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$

Entropía: $S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P$

Ecuación de la energía:

$$H = G + TS = G - T \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \quad (*)$$

$$\text{y } U = H - PV.$$

(*) Son las ecuaciones de Gibbs-Helmholtz