

Potenciales termodinámicos

$$U = U(S, V)$$

$$S = S(U, V)$$

Relaciones fundamentales

Si bien ambas tienen toda la información termodinámica sobre el sistema muchas veces su uso para cálculos prácticos es limitado. Por ejemplo, muchos experimentos se hacen a T constante poniendo al sistema en contacto con una fuente de calor. Sería conveniente tener la relación fundamental en función de parámetros intensivos como T y p en vez de extensivos con S y V . ¿Se puede hacer? ¿Como?

¿Qué es una relación fundamental?

¿Qué relación hay entre ecuación de estado y una relación fundamental?

¿Qué es una relación fundamental?

if we can calculate the entropy as a function of E , V , and N , we can calculate all thermal properties of the system. For this reason, the entropy as a function of energy, volume, and number of particles,

$$S = S(E, V, N) \tag{8.1}$$

is known as a ‘fundamental relation’. We will see later that there are a number of other functions that also contain the same, complete thermodynamic information about a system, which makes them equivalent to eq. (8.1). Such functions are also known as

$$S = S(U, V)$$

$S = C_V \ln(T) + nR \ln(V) + ctte$ No es una relación fundamental!!!!

$$S(U, V) = C_V \ln(U/C_V + b) + nR \ln V + a$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T}$$

Un poco de matematica: tranformacion de Legendre

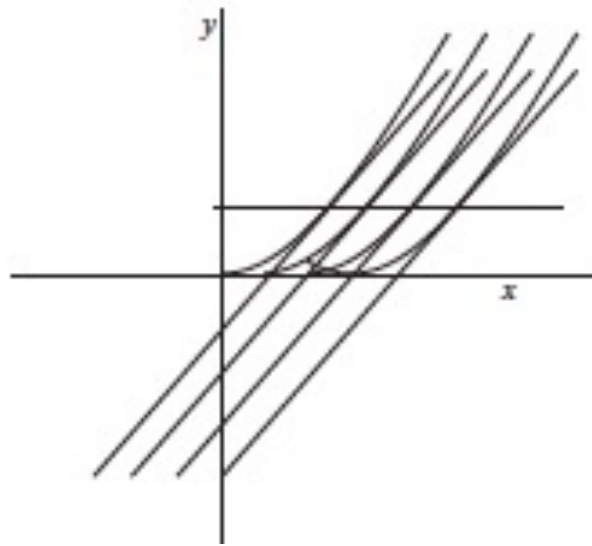
$$y = y(x)$$

$$p = \frac{dy}{dx} = p(x)$$

Quiero y en función de p

Un poco de matematica: transformacion de Legendre

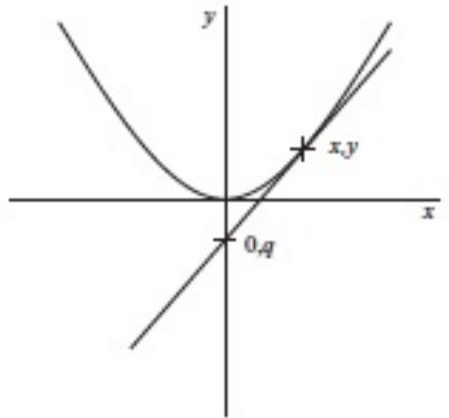
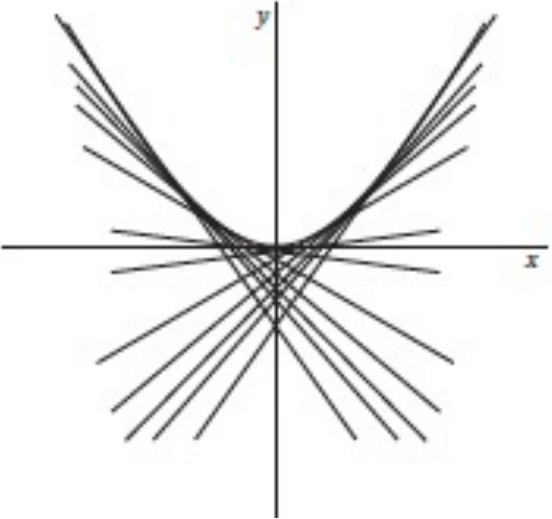
$$x = x(p) \quad y = y(x(p)) = y(p)$$



$$y(x - x_0)$$

Pierdo información de x_0 !!

Un poco de matematica: tranformacion de Legendre



Un poco de matematica: transformacion de Legendre

$$p = \frac{dy}{dx} = \frac{y - q}{x - 0} = p(x)$$

$$q = y - px = q(p) \equiv y[q]$$

↓
Transformada de Legendre de $y(x)$ con p
su variable independiente

$$dy = p dx$$

$$dq = -x dp$$

Potenciales termodinámicos

Energía libre de Helmholtz

Muchos experimentos se hacen a temperatura constante y tenemos termómetros para medir la temperatura. Sin embargo no es fácil medir la entropía por lo tanto sería ideal tener la relación fundamental en términos de la temperatura y no de la entropía

$$U = U(S, V)$$

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

Potenciales termodinámicos

Energía libre de Helmholtz

$$F(T, V) \equiv U[T] = U - TS$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dF = -SdT - pdV$$

Potenciales termodinámicos

Energía libre de Helmholtz

$$dF = -SdT - pdV$$

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

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad \text{Parecida a} \quad P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$$

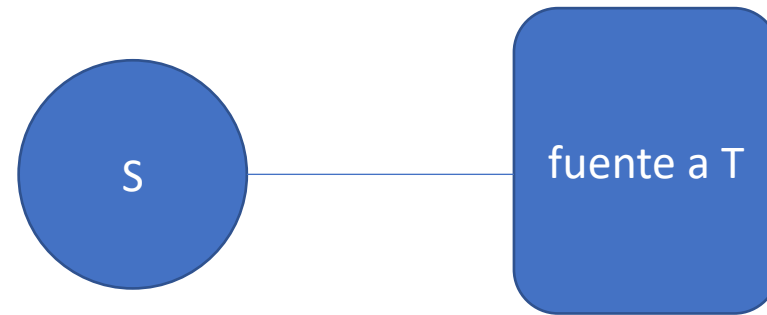
Potenciales termodinámicos

Energía libre de Helmholtz

$U = U(S, V, N)$	$F = F(T, V, N)$
$dU = TdS - PdV + \mu dN$	$dF = -SdT - PdV + \mu dN$
<hr/>	
$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}$	$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N}$
$F = U - TS$	$U = F + TS$
$F = F(T, V, N) = U[T]$	$U = U(S, V, N)$
<hr/>	
$dF = -SdT - PdV + \mu dN$	$dU = TdS - PdV + \mu dN$
<hr/>	

Potenciales termodinámicos

Energía libre de Helmholtz



Consideremos que el sistema hace una transformación de A a B y solo recibe calor de la fuente:

$$S(B) - S(A) \geq \int \frac{dQ}{T}$$

Potenciales termodinámicos

Energía libre de Helmholtz

$$Q = \int dQ \leq T[S(B) - S(A)]$$

$$W = -\Delta U + Q$$

$$W \leq U(A) - U(B) + T(S(B) - S(A)) = F(A) - F(B) = -\Delta F$$

$$-W \geq \Delta F$$

Esta desigualdad fija el límite superior a la cantidad de trabajo que se puede obtener de la transformación de A a B

Potenciales termodinámicos

Energía libre de Helmholtz

$$-W \geq \Delta F$$

$$W \leq F_A - F_B = -\Delta F$$

Si un sistema sufre una transformación reversible desde un estado inicial A hasta un estado final B , siendo la temperatura en ambos estados igual a la del medio ambiente, y si durante la transformación el sistema intercambia calor solo con el medio ambiente, el trabajo que el mismo efectúa durante la transformación es igual a la disminución de la energía libre del sistema. Si la transformación es irreversible, el decremento de la energía libre del sistema es solo un límite superior del trabajo realizado por el mismo.¹

Potenciales termodinámicos

Energía libre de Helmholtz

* Si el sistema se encuentra dinámicamente aislado: $W=0$

$$F(B) \leq F(A)$$

* Energía libre de un gas ideal (1mol):

$$S = C_V \ln T + R \ln V + a = C_p \ln T - R \ln p + a + R \ln R$$

$$F = C_V T - T(C_V \ln T + R \ln V + a)$$

Potenciales termodinámicos

Entalpía: es la transformación de Legendre de la energía respecto de la presión. Es muy usada en química porque los experimentos se hacen a presión atmosférica

$$U = U(S, V)$$

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

Potenciales termodinámicos

Entalpía

$$H(S, P) \equiv U[P] = U + PV$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$$

Potenciales termodinámicos

Entalpía

Contenido calórico

$p = \text{ctte}$

$$dH = TdS + VdP = TdS + 0 = \bar{d}Q$$


Potenciales termodinámicos

Entalpía

$U = U(S, V, N)$	$H = H(S, P, N)$
$dU = TdS - PdV + \mu dN$	$dH = TdS + VdP + \mu dN$
<hr/>	
$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N}$	$V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S, N}$
$H = U + PV$	$U = H - PV$
$H = H(S, V, N) = U[P]$	$U = U(S, V, N)$
<hr/>	
$dH = TdS + VdP + \mu dN$	$dU = TdS - PdV + \mu dN$
<hr/>	

Potenciales termodinámicos

Energía libre de Gibbs: transformación de Legendre de la energía con respecto a la presión y temperatura

Se puede calcular de tres formas:

1. Encontrando la transformada de Legendre de la energía libre de Helmholtz con respecto a la presión
2. Encontrando la transformada de Legendre de la entalpia con respecto a la temperatura.
3. Empezar con la energía y hacer dos transformadas de Legendre simultaneas.

Potenciales termodinámicos

Energía libre de Gibbs

$$U = U(S, V, N)$$
$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

$$G = G(T, P, N)$$
$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

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

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

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

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

$$G = U - TS + PV$$

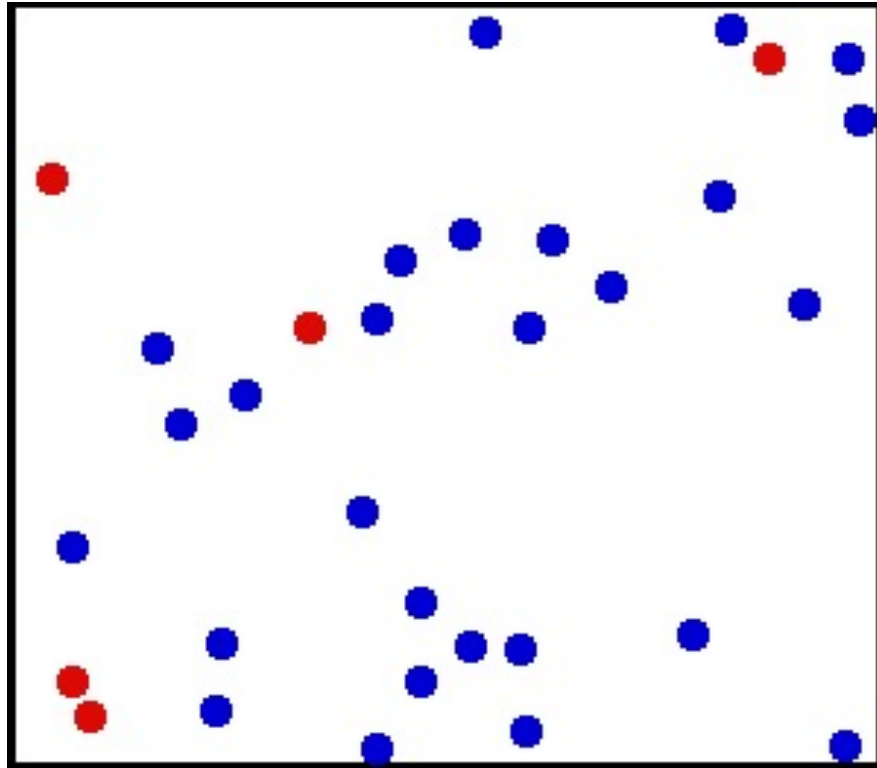
$$U = G + TS - PV$$

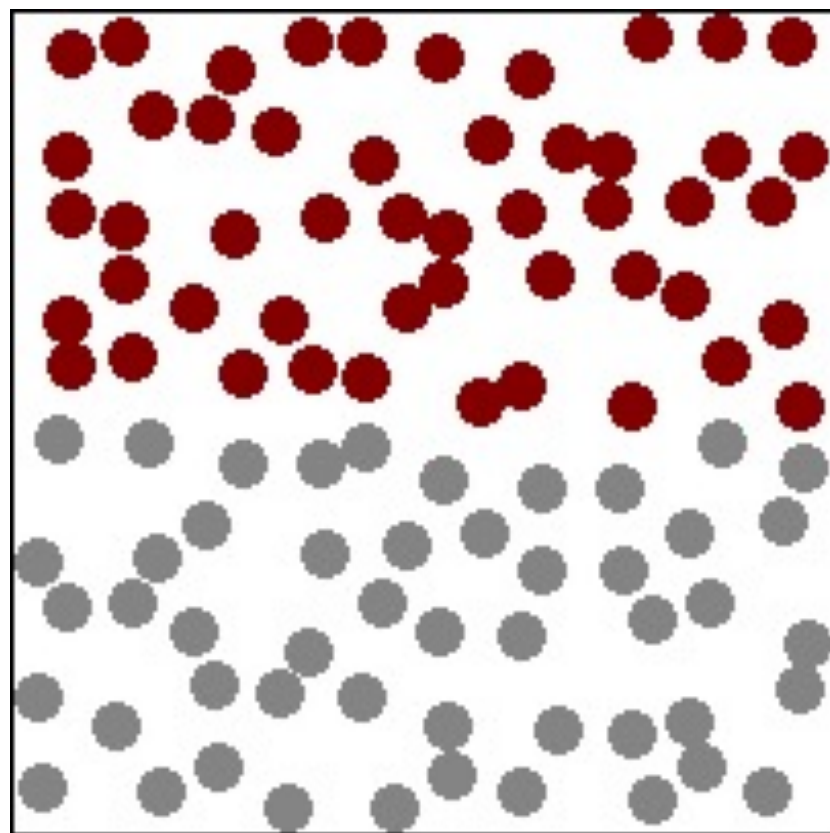
$$G = G(T, P, N) = U[T, P]$$

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

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

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$





Teoría cinética

Explica propiedades macroscópicas de gases ideales a partir de una descripción microscópica de procesos moleculares. Beroulli (S XVIII), Boltzmann y Maxwell (S XIX).

Idea básica: aplicar leyes de la dinámica de cada una de las moléculas y de estas leyes obtener ecuación de estado.

Hipótesis básicas:

- Las moléculas no ejercen fuerzas entre si salvo cuando chocan.
- Los choques son elásticos.
- En ausencia de fuerzas externas, las moléculas están distribuidas uniformemente en el volumen

Número medio de moléculas por
unidad de volumen

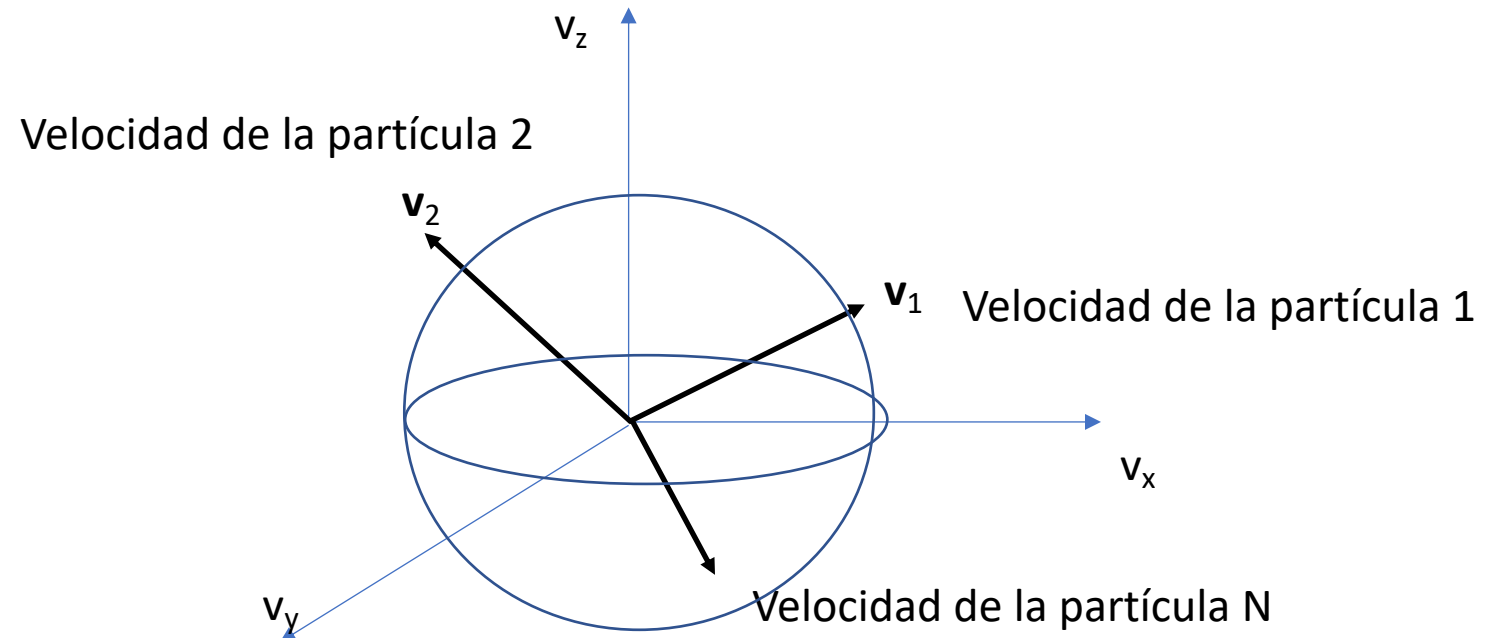
$$n = N/V$$

Número total de moléculas
Volumen del recipiente

$$\delta N = n\delta V$$

Hipótesis básicas:

- Todas las direcciones de las velocidades son igualmente posibles.



$$\frac{N}{4\pi r^2}$$

Valor medio del número de puntos por unidad de superficie que cortan la esfera

Teoría cinética

Número de puntos en la superficie

$$\delta N = \frac{N}{4\pi r^2} \delta A$$

Pasemos a coordenadas esféricas:

$$\delta A = r^2 \sin \theta \delta \theta \delta \phi$$

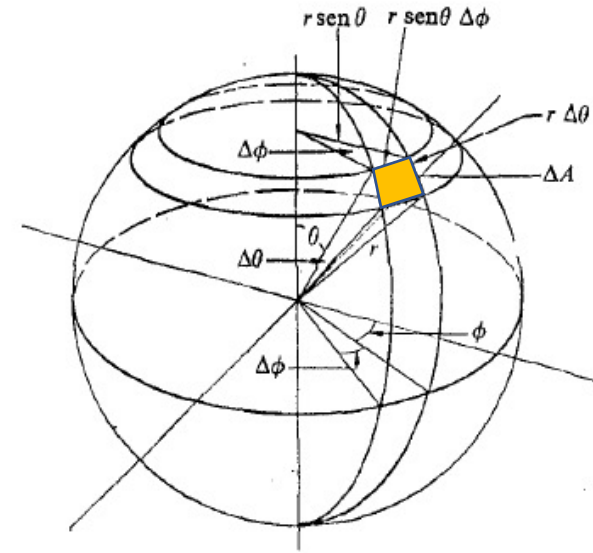


Fig. 9-1 Coordenadas polares.

Teoría cinética

Número de moléculas que tienen velocidades en dirección θ y ϕ

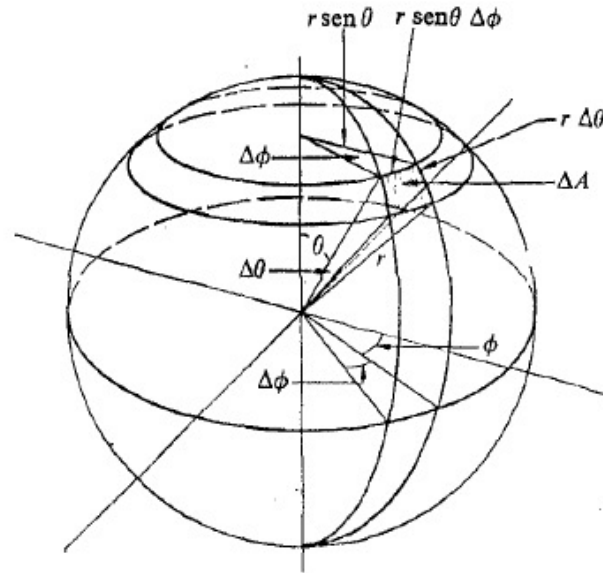


Fig. 9-1 Coordenadas polares.

$$\delta^2 N_{\theta\phi} = \frac{N}{4\pi r^2} r^2 \sin \theta \delta\theta \delta\phi = \frac{N}{4\pi} \sin \theta \delta\theta \delta\phi$$

Teoría cinética

Divido por V para tener por unidad de volumen

$$\delta^2 n_{\theta\phi} = \frac{N}{4\pi V} \sin \theta \delta\theta \delta\phi$$

Número de moléculas por unidad de volumen que tienen velocidad entre θ y $\theta+\delta\theta$ y ϕ y $\phi+\delta\phi$

Teoría cinética

Choque con las paredes:

¿ Cuantas moléculas alcanzan la superficie dA durante un tiempo dt moviéndose en dirección θ, ϕ con velocidad v ?
Las que están en este cilindro

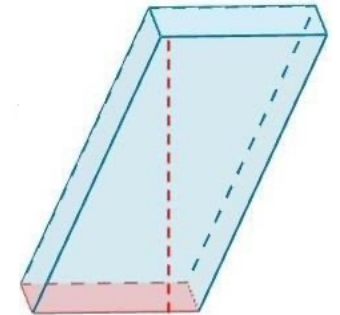
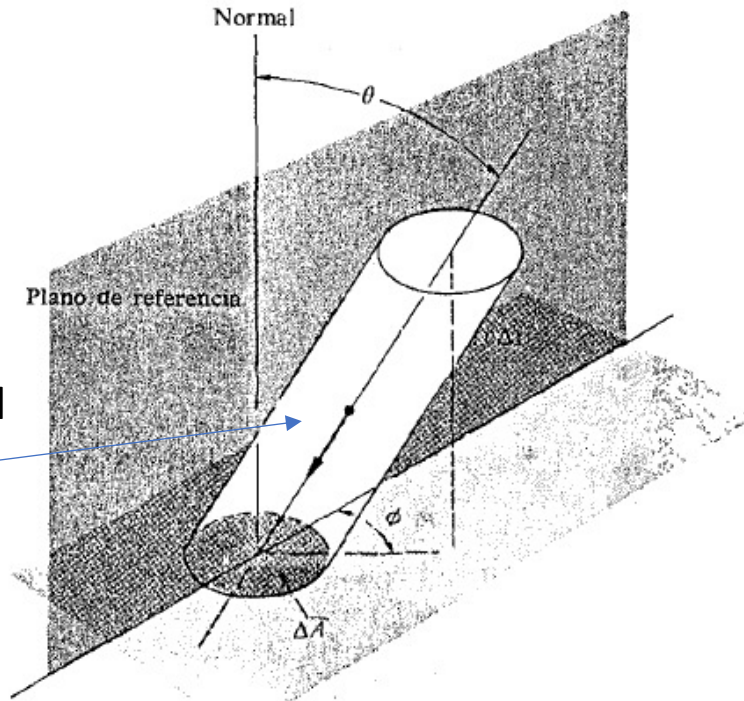


Fig. 9-2 Sólo las moléculas $\theta\phi v$ del cilindro alcanzarán el área ΔA en el tiempo Δt .

$$dV = dA v dt \cos(\theta)$$

Teoría cinética

Choque con las paredes:

$$\delta^3 n_{\theta\phi v} = \frac{1}{4\pi} dn_v \sin \theta d\theta d\phi$$

El número de moléculas en el cilindro:

$$\delta^3 n_{\theta\phi v} dV = dA dt v \frac{1}{4\pi} dn_v \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi$$

El número que choca por unidad de área y unidad de tiempo (flujo):

$$\frac{\delta^3 n_{\theta\phi v} dV}{dA dt} = v \frac{1}{4\pi} dn_v \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi$$

Teoría cinética

Choque con las paredes:

Entonces el número de choques x unidad de área y unidad de tiempo que efectúan las moléculas se obtiene integrando en θ entre 0 y $\pi/2$ y ϕ entre 0 y 2π

$$\frac{\delta^3 n_{\theta\phi v} dV}{dA dt} = v \frac{1}{4\pi} dn_v \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi$$

$$\rightarrow \frac{1}{4} v dn_v$$

Teoría cinética

Choque con las paredes:

Ahora integro para tener todas las velocidades posibles y uso que

$$\bar{v} = \frac{\int v dn_v}{n} \quad n = \frac{dN}{dV}$$

$$\bar{v} = \frac{v_1 \Delta N_1 + v_2 \Delta N_2 + v_3 \Delta N_3 + \dots}{N} = \frac{1}{N} \sum v \Delta N_v$$

Divido el numerador y denominador por V

$$\bar{v} = \frac{1}{n} \sum v \Delta n_v$$

Teoría cinética

Choque con las paredes:

Ahora integro para tener todas las velocidades posibles y uso que

$$\bar{v} = \frac{\int v dn_v}{n} \quad n = \frac{dN}{dV}$$

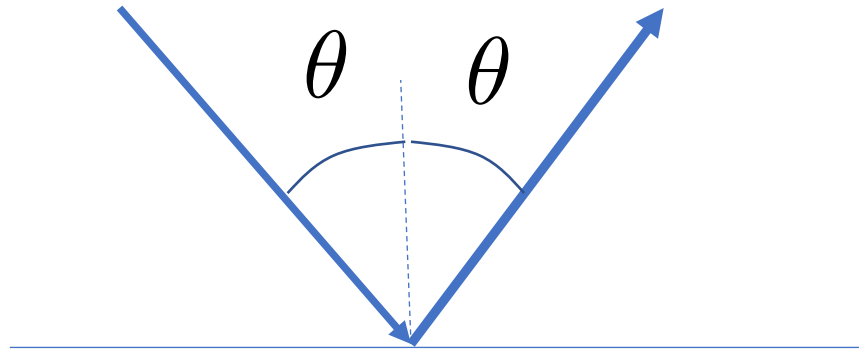
El numero total de choques contra la pared por unidad de área y unidad de tiempo es:

$$\frac{1}{4} n \bar{v}$$

Teoría cinética

Calculemos la fuerza neta ejercida sobre un elemento de superficie por las moléculas del gas:

$$\Delta p = mv \cos \theta - (-mv \cos \theta) = 2mv \cos \theta$$



Teoría cinética

Calculemos la fuerza neta ejercida sobre un elemento de superficie por las moléculas del gas:

El numero de moléculas que choca por unidad de área y unidad de tiempo:

$$\frac{\delta^3 n_{\theta\phi v} dV}{dA dt} = v \frac{1}{4\pi} dn_v \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi$$

$$\delta^3 n_{\theta\phi v} dV = dA dt v \frac{1}{4\pi} dn_v \sin \theta \cos \theta d\theta d\phi$$



La cantidad de variación de p es:

$$dA dt v \frac{1}{4\pi} dn_v \sin \theta d\theta d\phi 2mv \cos^2 \theta$$

Teoría cinética

Calculemos la fuerza neta ejercida sobre un elemento de superficie por las moléculas del gas:



La cantidad de variación de p es:

$$dA dt v \frac{1}{4\pi} dn_v \sin \theta d\theta d\phi 2mv \cos^2 \theta$$

integrando en θ entre 0 y $\pi/2$ y ϕ entre 0 y 2π y en v :


$$\frac{1}{3} m \int v^2 dn_v dA dt = \Delta p_{total}$$

Teoría cinética

Calculemos la fuerza neta ejercida sobre un elemento de superficie por las moléculas del gas:

$$\frac{1}{3}m \int v^2 dn_v dA dt = \Delta p_{total}$$

$$\frac{dp}{dt} = F$$

 $\frac{1}{3}m \int v^2 dn_v = \frac{F}{dA}$

Teoría cinética

Ecuación de estado de los gases ideales:

La presión media ejercida sobre la superficie: $\bar{p} = \frac{F}{dA}$

$$\bar{p} = \frac{F}{dA} = \frac{1}{3}m \int v^2 dn_v$$

$$\int v^2 dn_v = n\bar{v}^2 \quad \bar{p} = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2$$

$$n = N/V$$

Teoría cinética

Ecuación de estado de los gases ideales:

$$\bar{p}V = \frac{1}{3}Nm\bar{v}^2$$

$$pV = nRT = NkT$$

Se asemeja a la ecuación de estado de un gas ideal!!!!

$$\longrightarrow NkT = \frac{1}{3}Nm\bar{v}^2 \quad \longrightarrow \quad \bar{v}^2 = 3kT/m$$

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2}kT$$