Termodinàmica Fonamental

Luis Carlos Pardo
planta 11 Despatx 11.61

Recordem (com a exemple)

volem calcular com varia el volum

en canviar la Temperatura i la Pressió

$$dV(P,T) = \alpha V dT - \chi_T V dP$$

coneixent els coeficients de dilatació i de compressibilitat

Les variables amb diferencial T i P
son les que utilitzem per canviar l'estat del sistema

Per a l'energia interna, tenint en compte que $\delta Q = TdS$

volem calcular
com varia l'energia interna

en canviar l'entropia i el volum

$$dU(S,V) = TdS - PdV$$

coneixent la temperatura i la pressió gràcies a l'equació d'estat

Les variables amb diferencial S i V
son les que utilitzem per canviar l'estat del sistema

Però amb quin experiment canviem "l'entropia del sistema" controladament???

Necessitem expressar l'energia en funció de variables que poguem variar

$$dU(S,V) = TdS - PdV$$ Energia interna (S,V)

$$H \equiv U + PV$$

$$dH = dU + VdP + PdV = TdS - PdV + VdP + PdV$$

$$dH(S,P) = TdS + VdP$$ Entalpia (S,P)

$$F \equiv U - TS$$

$$dF = dU - TdS - SdT = TdS - PdV - TdS - SdT$$

$$dF(T,V) = -SdT - PdV$$ Funció de Helmholtz (T,V)

$$G \equiv U - TS + PV$$

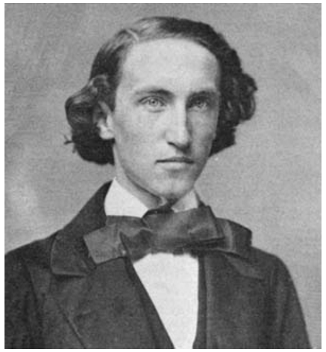
$$dG = dU - TdS - SdT + VdP + PdV = TdS - PdV - TdS - SdT + VdP + PdV$$

$$dG(T,P) = -SdT + VdP$$ Funció de Gibbs(T,P)

$$dG(T,P) = -SdT + VdP$$

Funció de Gibbs(T,P)

~~Leroy Jethro Gibbs~~



Willard Gibbs
1839-1903

$$dF(T,V) = -SdT - PdV$$

Funció de Helmholtz (T,V)

A aquell que es dediqui a la ciència buscant una utilitat pràctica inmediata, li podeu dir amb seguretat que busca en va
Heidelberg 1862

Hermann von Helmholtz
1821-1894

http://www.youtube.com/watch?v=x-OqKWXirsU

$$dU(S,V) = TdS - PdV$$

S i V s'anomenen ***variables naturals*** de l'energia interna

Si comparem amb l'expressió del diferencial de l'energia interna

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

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

Puc relacionar variables termodinàmiques
amb derivades parcials de l'energia interna!

de fet això ho podem fer amb tooots els potencials termodinàmics

Relacions de Maxwell d'ordre zero

$$dU(S,V) = TdS - PdV \qquad dU(S,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \Rightarrow \begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \\ P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \end{cases}$$

$$dH(S,P) = TdS + VdP \qquad dH(S,P) = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \Rightarrow \begin{cases} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S \end{cases}$$

$$dF(T,V) = -SdT - PdV \qquad dF(T,V) = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow \begin{cases} S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \\ P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \end{cases}$$

$$dG(T,P) = -SdT + VdP \qquad dG(T,P) = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \Rightarrow \begin{cases} S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \\ V = -\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T \end{cases}$$

i encara més...

$$dz(x,y) = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$$

Si tenim un diferencial, les derivades creuades son iguals

$$\left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}\right)_{y,x} = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}\right)_{x,y}$$

i encara més...

$$dU(S,V) = TdS - PdV$$

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

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

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}\right)_{V,S} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}\right)_{S,V}$$

Relació de Maxwell de primer ordre

$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}$$

Això ho podem repetir amb tots els potencials termodinàmics

Enegia interna U(S,V)

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S}\right)_{V,S} &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)_{S,V}\\
\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\partial S}\right)_{V,S} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S}\\
\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\partial V}\right)_{S,V} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V}
\end{aligned}\right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V}$$

Entalpia H(S,P)

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p\partial S}\right)_{p,S} &= \left(\frac{\partial^2 H}{\partial S\partial p}\right)_{S,p}\\
\left(\frac{\partial^2 H}{\partial p\partial S}\right)_{p,S} &= \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S}\\
\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S\partial p}\right)_{S,p} &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p}
\end{aligned}\right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p}$$

Funció de Helmholtz F(T,V)

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T}\right)_{V,T} &= \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\right)_{T,V}\\
\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V\partial T}\right)_{V,T} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T}\\
\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T\partial V}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V}
\end{aligned}\right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V}$$

Energia lliure de Gibbs G(P,T)

$$\left.\begin{aligned}
\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p\partial T}\right)_{p,T} &= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial p}\right)_{T,p}\\
\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p\partial T}\right)_{p,T} &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T}\\
\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial p}\right)_{T,p} &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}
\end{aligned}\right\} \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p}$$

Relacions de Maxwell de primer ordre

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

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

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

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

•Els productes creuats tnen dimensions d'enegia i son de la forma [*TS*]=[*pV*].

•La variable independent al denominador es variable constant en l'altre

•El signe és positiu si *T* i *p* estan associades (o *S* i *V*) i negatiu si no es així(*T* amb*V* i *S* amb *p*).

http://www.youtube.com/watch?v=GHX2mvFVQMs&feature=related

Objectiu:
expressar l'entropia en funció de les variables T i P en funció de funcions d'estat

$$dS = \overbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p}^{?} dT + \overbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}^{?} dp$$

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp$$

$$T\partial S = \partial Q$$

Relacions de Maxwell

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

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = C_p$$

$$dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\boxed{TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp}$$

Això ho podem repetir amb tots els potencials termodinàmics

S(T,V)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{1}{T}\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T}\cdot\frac{(\partial Q)_V}{dT} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \rightarrow TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

S(P,T)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = \frac{1}{T}\left(\frac{T\partial S}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T}\cdot\frac{(\partial Q)_p}{dT} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \rightarrow TdS = C_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

S(P,V)

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV = \frac{T}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \frac{dT}{dT} dp + \frac{T}{T}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \frac{dT}{dT} dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dV = \frac{1}{T} C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{1}{T} C_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dV$$

$$\Rightarrow TdS = C_V dT + C_p dV$$

Això ho podem repetir amb tots els potencials termodinàmics

S(T,V)

$$TdS = nc_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

S(P,T)

$$TdS = nc_p dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

S(P,V)

$$TdS = nc_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + nc_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

http://www.youtube.com/watch?v=O5dj1gbX1kQ

Objectiu:
Obtenir propietats energètiques per a un sistema

$$dU = TdS - pdV \rightarrow TdS = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV$$

$$\Rightarrow TdS = nc_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV$$

Primera llei

$$TdS = nc_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Equació TdS

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - V}$$

Objectiu:
Obtenir propietats energètiques per a un sistema

Energia interna

$$dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

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

$$\boxed{dU(T,V) = C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - P\right] dV}$$

i et diré l'energia interna ⇐ Digues-me la funció d'estat

Objectiu:
Obtenir propietats energètiques per a un sistema

Energia interna

$$dU(T,V) = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

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

$$\boxed{dU(T,V) = C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - P\right] dV}$$

Entalpia

$$dH(T,P) = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = C_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V}$$

$$\boxed{dH(T,P) = C_p dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right] dp}$$

Objectiu:
Obtenir una expressió per l'equació de Mayer generalitzada on apareixin només propietats del sistema ("eliminar la derivada parcial!!")

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] V\alpha$$

Relació de Mayer generalitzada

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

Relació obtinguda anteriorment

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = C_V + Tp\beta V\alpha = \boxed{C_V + \frac{TV\alpha^2}{\chi}}$$

$$\alpha = p\beta\chi$$

Objectiu:
Obtenir una expressió pel coeficient de Joule-Kelvin en funció de propietats del sistema ("eliminar la derivada parcial!!")

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H \left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = -1$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

$$\mu_{JK} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_H = -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P} = \boxed{\frac{1}{nc_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = c_p$$

1.- Potencials termodinàmics

1.1.- Definició dels potencials termodinàmics

1.2.- Relacions de Maxwell

3.- Equacions TdS

3.1.- T i P independents

3.2.- T i V independents

3.3.- Relació de Mayer generalitzada

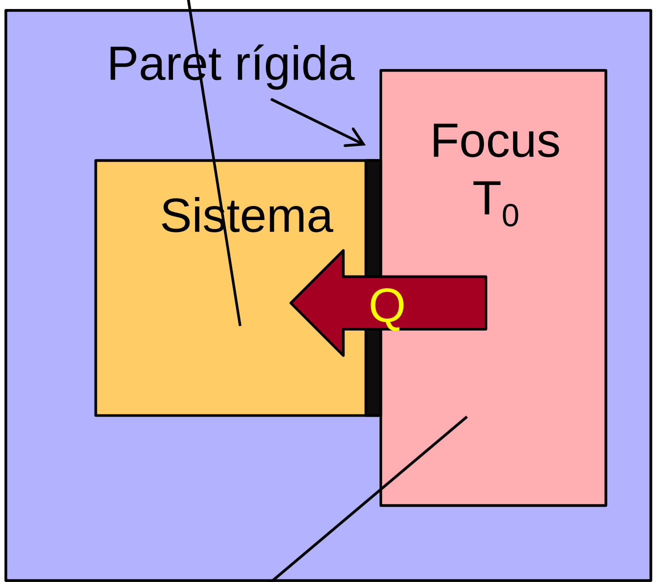
3.4.- Coeficient de Joule-Kelvin

4.- Significat físic dels potencials termodinàmics

Funció de Helmholtz F(T,V)

$$\Delta S_u = \Delta S_{sist} + \Delta S_{font} \geq 0$$

$$\Delta S_{sis} = S_2 - S_1$$



$$\Delta S_{font} = -\frac{Q}{T_0}$$

Segona llei

$$\left(S_2 - S_1\right) - \frac{Q}{T_0} \geq 0 \rightarrow Q \leq T_0\left(S_2 - S_1\right)$$

Primera llei

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

$$W = \left(U_1 - U_2\right) + Q$$

$$W \leq \left(U_1 - U_2\right) + T_0\left(S_2 - S_1\right) = \left(U_1 - T_0 S_1\right) - \left(U_2 - T_0 S_2\right)$$

$$\boxed{W \leq F_1 - F_2 \Rightarrow W \leq -\Delta F}$$

L'energia lliure o funció de Helmholtz ens diu
el treball màxim que es pot fer en un procés en contacte amb una font tèrmica

De la desigualtat anterior

$$W \leq -\Delta F$$

$$\boxed{\Delta F \leq -W}$$

Si el sistema està mecànicament aïllat
(paret rígida i per tant volum constant)

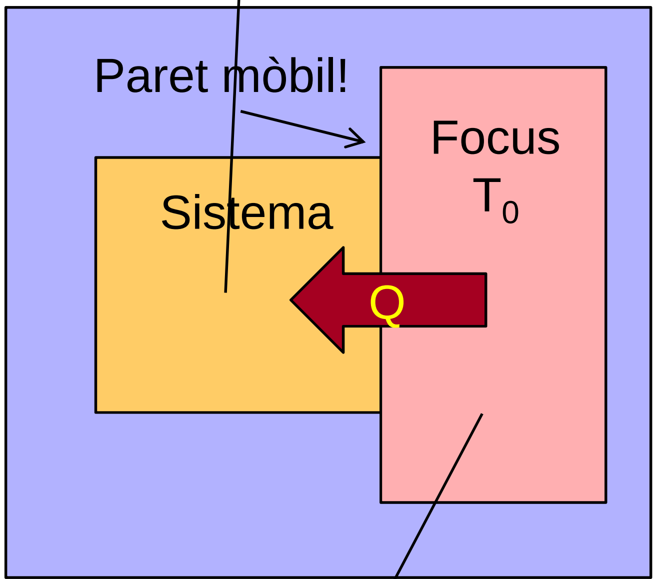
$$\boxed{\Delta F \leq 0}$$

Per tant qualsevol procés espontani minimitzarà l'energia lliure

Condició d'equilibri
si el sistema està en contacte amb una font tèrmica
i el sistema te volum constant

$$\Delta S_u = \Delta S_{sist} + \Delta S_{font} \geq 0$$

$$\Delta S_{sis} = S_2 - S_1$$



$$\Delta S_{font} = -\frac{Q}{T_0}$$

Segona llei

$$(S_2 - S_1) - \frac{Q}{T_0} \geq 0 \rightarrow Q \leq T_0 (S_2 - S_1)$$

Primera llei

distingim el treball de dilatació

$$\Delta U = Q - PdV - W_{nd}$$

$$W_{nd} = Q - \Delta U - PdV$$

$$W_{nd} \leq (U_1 - U_2) - T_0 (S_1 - S_2) + p_0 (V_1 - V_2) =$$

$$= (U_1 - T_0 S_1 + p_0 V_1) - (U_2 - T_0 S_2 + p_0 V_2) = (G_1 - G_2)$$

$$\boxed{W_{nd} \leq -\Delta G}$$

L'entalpia lliure o funció de Gibbs ens diu

el treball màxim que no sigui de dilatació

que es pot fer en un procés en contacte amb una font tèrmica a pressió constant

De la desigualtat anterior

$$W_{nd} \leq -\Delta G$$

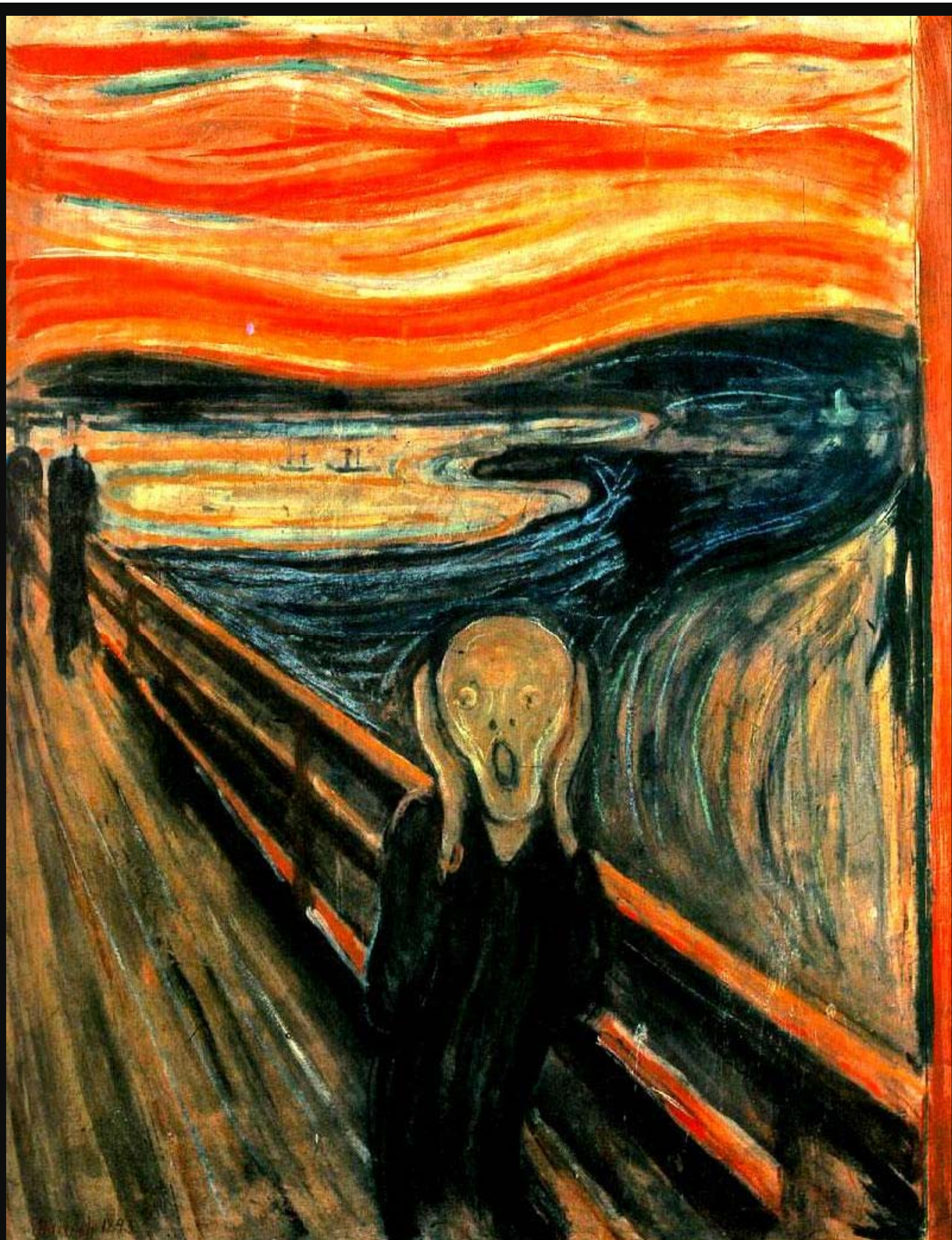
$$\boxed{\Delta G \leq -W_{nd}}$$

Si sobre el sistema no es fa treball, exceptuant el de dilatació a pressió constant (la paret pot ser mòbil, però no existeix treball dissipatiu, elèctric per exemple)

$$\boxed{\Delta G \leq 0}$$

Per tant qualsevol procés espontani minimitzarà l'entalpia lliure

Condició d'equilibri
si el sistema està en contacte amb una font tèrmica
pot fer treball de dilatació en contra de una pressió externa constant
però no existeix treball dissipatiu



Relacions de Maxwell

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

De les equacions TdS

$$u \Leftarrow p, T, C_v \qquad dU(T,V) = C_v dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - P\right] dV$$

Equacions TdS

$$p, T, C_v \Rightarrow S \qquad TdS = nc_V dT + T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

Relació de Mayer generalitzada

$$C_p = C_V + \frac{TV\alpha^2}{\chi}$$

Coeficient de Joule-Kelvin

$$\mu_{JK} = \frac{1}{nc_p}\left[T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right]$$

7,9,15,17,20

Chomolungma (8.848 m) des del Kala Patthar (5.545m)