

Parte 5 = Entropía y primera Ley:

I Otra forma de la primera ley:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

$$dU = \delta Q - p dV + \mu dN$$

(sistemas abiertos: $dN \neq 0$, $dU \neq 0$, $dV \neq 0$, $\delta Q \neq 0$)

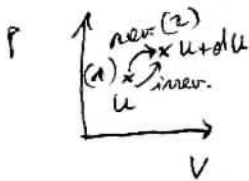
segunda ley: $\frac{\delta Q_{rev}}{T} \equiv dS$

↑ puede ser considerado como definición de la entropía, S.

para un proceso reversible:

$$dU = T dS - p dV + \mu dN \quad (1) \text{ diferencial total (práctica)}$$

ejemplo



si (1) y (2) son estados de equilibrio, sus variables de estado (U, T, S, P, V, μ, N) son bien definidas y no dependen del camino seguido.

Eq. (1) involucra solamente variables de estado \Rightarrow debe ser válida también si el proceso de (1) \rightarrow (2) es irreversible

para un proceso irreversible, también:

$$dU = T dS - p dV + \mu dN = \delta Q + \delta W$$

Ecuación válida para cualquier cambio infinitesimal entre estados de equilibrio (rev. o irrev.)

pero: $\delta Q \neq T dS$, por lo tanto $\delta W \neq -p dV + \mu dN$

($<$) ($>$)

por ejemplo: pistón en fricción ($N = \text{cte}$)

durante compresión: $\delta W = -p dV - \frac{p_0}{A} dV > -p dV$

$\frac{p_0}{A} > 0$ < 0

(porque $p_e = p + \frac{p_0}{A}$ para que avanze el pistón)

II Relaciones de Maxwell:

un truco matemático que permite relacionar distintas cantidades

$$f(x, y) \rightarrow df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy$$

$$f \text{ diferenciable } (C_2) \Rightarrow \left[\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)\right]_y$$

el orden de las derivadas no importa.

válido para cualquier sistema termodinámico

aplicación:

sistema cerrado hidrostático: $du = Tds - pdv$ se puede entender como $U = U(S, V)$

~~razón~~ $du = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V ds + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dv$

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

ahora usamos el hecho que $\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V}$

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

relación de Maxwell (M4)
(S, V variables indep.)

otras relaciones de Maxwell: V, T variables indep.

$S = S(V, T)$

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

sustituyendo en 1ª ley: $du = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \right] - pdv$
 $= \underbrace{\left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P \right]}_{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T} dV + T \underbrace{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}_{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} dT$

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

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

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

otra relación Maxwell (M3)

III) Relaciones entre ecuaciones térmicas y calóricas de estado:

ec. térmica de estado: $f(P, V, T, N) = 0$ o $P = g(V, T, N)$

ec. calórica de estado: $C_V = C_V(T, V, N)$

¿Relación entre los 2? Otra vez a partir de la primera ley

$du = Tds - pdv$ (N = cst para simplificar)

$\Rightarrow ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$ (1)

tomamos V y T como variables independientes: $S = S(V, T)$ (implícito)
 $U = U(V, T)$

(28)

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

sustituimos en (1)

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right] dV$$

$$\equiv \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

dado que $\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}$

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T}\right)_V$$

$$\frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \frac{\partial^2 U}{\partial T \partial V} + \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)\right)_V$$

Ecuación de Helmholtz :

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{P}{T}\right)\right)_V} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \quad (2)$$

↓
↓
 variaciones de la energía
 interna con V
ec. estado

Consecuencia de esta ecuación para C_V :

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V \Rightarrow \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right)_V = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]_V$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right)_T$$

recordamos que para un sistema cerrado ($N = \text{const}$)

$$dU = \delta Q - P dV$$

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_V = \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_V + 0$$

$$= C_V$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P\right]_V} = \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \quad (3)$$

↓
↓
 variaciones de C_V
 con V
ec. estado

Aplicación al gas ideal:

$$P = \frac{N k_B T}{V} \Rightarrow T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{N k_B T}{V} = P$$

$$(3) \Rightarrow \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} [0 - 0] = 0$$

C_V no depende de V para un gas ideal.

$$(2) \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad : U \text{ no depende de } V \text{ tampoco.}$$

IV Ecuación de Euler y ecuación de Gibbs-Duhem:

Otras identidades que derivan de la primera ley.

1 sustancia $\rightarrow dU = T dS - P dV + \mu dN$

varias sustancias $\rightarrow dU = T dS - P dV + \sum_{i=1}^K \mu_i dN_i$

U es una fct de variables extensivas: S, V, N_i, \dots e intensivas T, P, μ_i

U es extensivo. $S \rightarrow \alpha S$
 $V \rightarrow \alpha V$ donde α un factor multiplicativo (e.g., 2)
 $N \rightarrow \alpha N_i$

$$\Rightarrow U \rightarrow \alpha U$$
$$U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \alpha N_2, \dots, T, P, \mu_1, \dots) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, T, P, \mu_1, \dots) \quad (1)$$

pero T, P, μ_i no los pose modo:

$$T(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \alpha N_2, \dots) = T(S, V, N_1, N_2, \dots)$$

elegimos $\alpha = 1 + \epsilon$ con $\epsilon \ll 1$

$$(i) \quad U((1+\epsilon)S, (1+\epsilon)V, (1+\epsilon)N_1, \dots) = U(S, V, N_1, \dots) + \epsilon S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots} + \epsilon V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots} + \epsilon N_1 \left(\frac{\partial U}{\partial N_1} \right)_{S, V, N_2, \dots} + \dots$$

Sabemos que $\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots} = T$ (diferencial exacta)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots} = -P$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_j, \dots} = \mu_i$$

$$(ii) \text{ usando (i) } \Rightarrow (1+\epsilon) U(S, V, N_1, \dots) = U(S, V, N_1, \dots) + \epsilon [ST - PV + \sum \mu_i N_i + \dots]$$

$$\Rightarrow \boxed{U = TS - PV + \sum_{i=1}^K \mu_i N_i}$$

Ecuación de Euler

(integración de $dU = TdS - PdV + \mu dN$:
Lo sorprendente: es que es válida aunque T, P, μ dependen de S, V, N !)

\rightarrow podemos deducir la entropía si conocemos U , μ , estado y μ .

Relación de Gibbs-Duhem:

diferenciamos la ec. de Euler:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum(\mu_i dN_i + N_i d\mu_i)$$

y sabemos que $dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dN_i$

\Rightarrow $SdT - VdP + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i = 0$ Gibbs-Duhem

Significancia: tenemos variables intensas: T, P, μ_i } \rightarrow estas variables no son independientes.
y sus conjugados (productos a la vez): S, V, N_i

esta ecuación permite eliminar una de las variables T, P, μ_i .