

TERMODINÁMICA y FÍSICA ESTADÍSTICA I

Tema 8 - MÉTODOS MATEMÁTICOS DE LA TERMODINÁMICA Y POTENCIALES TERMODINÁMICOS

Funciones o potenciales termodinámicos de un sistema. Transformaciones de Legendre. La entalpía. La función de Helmholtz y la función de Gibbs. Relaciones de Maxwell. Diagrama mnemotécnico termodinámico. Las ecuaciones TdS y de las capacidades caloríficas. Licuación de gases por efecto Joule-Thomson.

BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

- Zemansky, Capítulos 10–11 (7^a edición) ó Capítulos 9 y 13 (6^a edición)
- Aguilar, Capítulos 10 y 16
- Callen, Capítulos 5–7

Transformaciones de Legendre

$$f(x, y) \quad // \quad df = u \cdot dx + v \cdot dy$$

Definimos:

$$g \equiv f - u \cdot x$$

$$dg \equiv -x \cdot du + v \cdot dy$$

$$dg = df - u \cdot dx - x \cdot du = (u \cdot dx + v \cdot dy) - u \cdot dx - x \cdot du = -x \cdot du + v \cdot dy$$

$$f(x, y) \longrightarrow g(u, y)$$

$$u = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y \longrightarrow -x = \left(\frac{\partial g}{\partial u} \right)_y$$

Transformaciones de Legendre: analogía con la lagrangiana y el hamiltoniano

Se trata de, para una ecuación general de la forma $Y = Y(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n)$

encontrar un método por el que las derivadas

$$p_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial x_k}$$

puedan considerarse variables independientes sin perder nada del contenido de la ecuación general dada.

* Caso trivial de una sola variable:

$$Y = Y(x) \rightarrow \Psi(p) // p \equiv \frac{\partial Y}{\partial x}$$

$$\Psi \equiv Y - p \cdot x$$

$$d\Psi = dY - p \cdot dx - x \cdot dp = -x \cdot dp$$

$$-x = \frac{\partial \Psi}{\partial p}$$

Transformaciones de Legendre: analogía con la lagrangiana y el hamiltoniano

En general,

$$Y = Y(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$p_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial x_k}$$

$$\Psi \equiv Y - \sum_k p_k \cdot x_k$$



$$d\Psi = -\sum_k x_k \cdot dp_k$$



$$-x_k = \frac{\partial \Psi}{\partial p_k}$$

$$Y = Y(x_0, x_1, x_2, \dots, x_n)$$



$$\Psi = \Psi(p_0, p_1, p_2, \dots, p_n)$$

$$p_k \equiv \frac{\partial Y}{\partial x_k}$$

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_r; v_1, v_2, v_3, \dots, v_r)$$

$$v_k = \dot{q}_k$$

$$-H \equiv L - \sum_1^r p_k v_k$$



$$\mathcal{H} = \mathcal{H}(q_1, q_2, q_3, \dots, q_r; p_1, p_2, p_3, \dots, p_r)$$

$$p_k \equiv \frac{\partial L}{\partial v_k}$$

Transformaciones de Legendre: La ENTALPÍA

$$f(x, y) \quad // \quad df = u \cdot dx + v \cdot dy$$

$$U(S, X_i \dots) \quad // \quad dU = T \cdot dS + Y_1 \cdot dX_1 + Y_2 \cdot dX_2 + \dots$$

En particular,

sist. hidrostático →

$$U(V, S) \quad // \quad dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$$

Definimos:

$$g \equiv f - u \cdot x$$

$$dg \equiv -x \cdot du + v \cdot dy$$

→ Definimos función ENTALPÍA:

$$H \equiv U + P \cdot V$$

$$dH \equiv V \cdot dP + T \cdot dS$$

$$U(V, S)$$



$$H(P, S)$$

Transformaciones de Legendre: La ENERGÍA LIBRE de Helmholtz

$$f(x, y) \quad // \quad df = u \cdot dx + v \cdot dy$$

$$U(S, V) \quad // \quad dU = T \cdot dS - P \cdot dV$$

Definimos:

$$g \equiv f - u \cdot x$$

$$dg \equiv -x \cdot du + v \cdot dy$$

→ Definimos función ENERGÍA LIBRE (de Helmholtz):

$$F \equiv U - T \cdot S$$

$$dF \equiv -S \cdot dT - P \cdot dV$$

$$U(S, V) \longrightarrow F(T, V)$$

Transformaciones de Legendre: La ENERGÍA LIBRE de Gibbs

$$f(x, y) \quad // \quad df = u \cdot dx + v \cdot dy$$

$$H(S, P) \quad // \quad dH = T \cdot dS + V \cdot dP$$

Definimos:

$$g \equiv f - u \cdot x$$

$$dg \equiv -x \cdot du + v \cdot dy$$

→ Definimos función ENERGÍA LIBRE (de Gibbs):

$$G \equiv H - T \cdot S$$

$$dG \equiv -S \cdot dT + V \cdot dP$$

$$U(S, V) \longrightarrow H(S, P) \longrightarrow G(T, P)$$

Las funciones potenciales termodinámicas (U, H, F, G) y las variables termodinámicas (T, P, V, S)

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$$

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$$

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

En general:

$$dU = -P \cdot dV + Y_2 \cdot dX_2 + \dots + T \cdot dS$$

$$dH = V \cdot dP - X_2 \cdot dY_2 - \dots + T \cdot dS$$


$$dF = -P \cdot dV + Y_2 \cdot dX_2 + \dots - S \cdot dT$$


$$dG = V \cdot dP - X_2 \cdot dY_2 - \dots - S \cdot dT$$

ENERGÍA INTERNA

$$U(V, S) \quad // \quad dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$$

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


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


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

ENTALPÍA

$$H(P, S) \quad // \quad dH = V \cdot dP + T \cdot dS$$

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

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

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

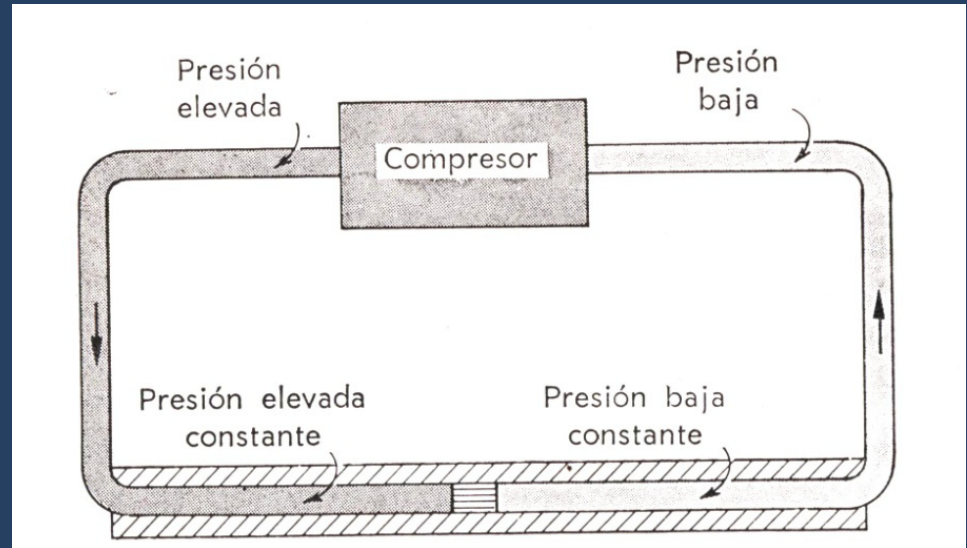
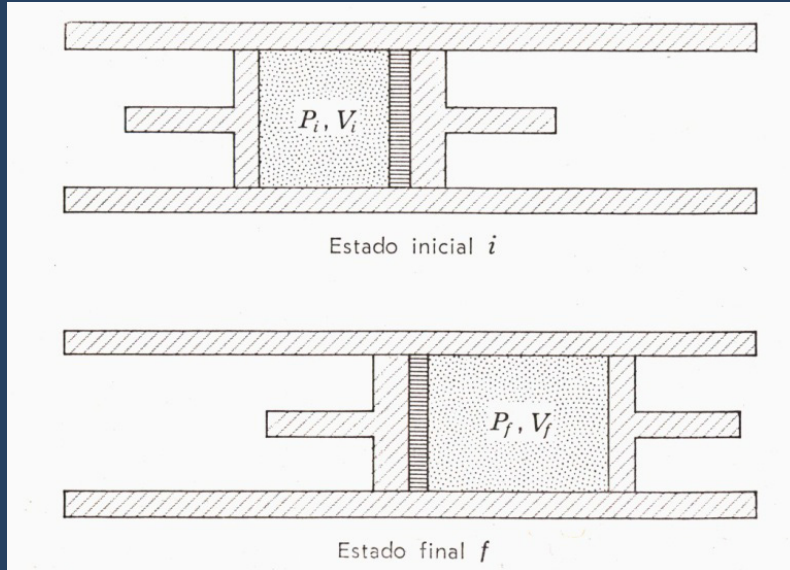
$$H \equiv U + PV \Rightarrow dH = dU + P \cdot dV + V \cdot dP = \delta Q + V \cdot dP$$

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

ENTALPÍA

Proceso de estrangulación Joule-Thomson:



$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = 0 \Rightarrow U_f - U_i = W = - \int_0^{V_f} P_f \cdot dV - \int_{V_i}^0 P_i \cdot dV = -P_f V_f + P_i V_i$$

$$U_f + P_f \cdot V_f = U_i + P_i \cdot V_i$$



$$H_f = H_i$$

ENTALPÍA

$$H \equiv U + PV$$

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS$$


Comparación de U y H


Energía interna U	Entalpía H
<p>En general</p> $dU = \delta Q - P dV$ $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$	<p>En general</p> $dH = \delta Q + V dP$ $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$
<p>Proceso isocórico</p> $U_f - U_i = Q$ $U_f - U_i = \int_i^f C_V dT$	<p>Proceso isobárico</p> $H_f - H_i = Q$ $H_f - H_i = \int_i^f C_P dT$
<p>Proceso adiabático</p> $U_f - U_i = - \int_i^f P dV$	<p>Proceso adiabático</p> $H_f - H_i = \int_i^f V dP$
<p>Expansión libre</p> $U_i = U_f$	<p>Proceso de estrangulación</p> $H_i = H_f$
<p>Para un gas perfecto</p> $U = \int C_V dT + \text{const.}$	<p>Para un gas perfecto</p> $H = \int C_P dT + \text{const.}$
<p>Proceso reversible</p> $dU = T dS - P dV$ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$ $P = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S$	<p>Proceso reversible</p> $dH = T dS + V dP$ $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S$

ENERGÍA LIBRE de Helmholtz

$$F(V, T) \quad // \quad dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$$

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



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



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

ENERGÍA LIBRE de Gibbs

$$G(P, T) \quad // \quad dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

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


$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T$$


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

Algunos teoremas matemáticos útiles

TEOREMA 1:

$$f(x, y, z) = 0$$

$$f(x, y, z) = 0 \rightarrow dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \equiv u \cdot dx + v \cdot dy$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \right); \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y = \left(\frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x} \right)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)_y$$

$$dz = u \cdot dx + v \cdot dy$$

(condición de diferencial exacta)

Algunos teoremas matemáticos útiles

TEOREMA 2:

$$f(x, y, z) // \exists g(x, y, z) = 0$$

(cualquiera de las “variables” x, y, z ó f puede considerarse como función de 2 variables cualesquiera de entre las demás variables)

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

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial f} \right)_z df + \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f dz$$

$$dx = [\dots]df + [\dots]dz$$

\oplus

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f} \right)_z df + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_f dz$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f = \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_f$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_f \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_f = 1$$

(“regla de la cadena con 4 variables”)

Algunos teoremas matemáticos útiles

TEOREMA 3:

$$f(x, y, z) = 0$$

(cualquiera de las “variables” x, y, z puede considerarse como función de las otras 2 variables)

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

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

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

(“regla de la cadena con 3 variables”)

Las relaciones de Maxwell

entre las funciones potenciales termodinámicas (U, H, F, G)
y las variables termodinámicas (T, P, V, S)

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$$

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

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS$$

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

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$$

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

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

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

$$dz = u \cdot dx + v \cdot dy$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial v}{\partial x}\right)_y$$

Las relaciones de Maxwell

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$$

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$$

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

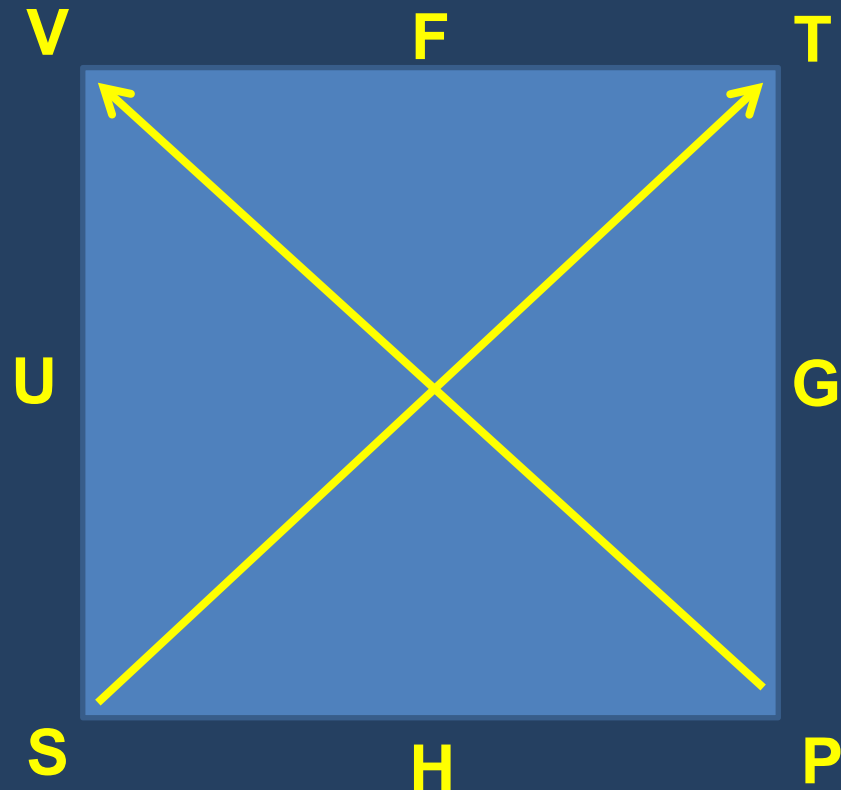
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

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

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

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

Diagrama nemotécnico de König-Born



Great **P**hysicists **H**ave **S**tudied
Under **V**ery **F**ine **T**eachers

Las relaciones de Maxwell

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$$

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$$

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

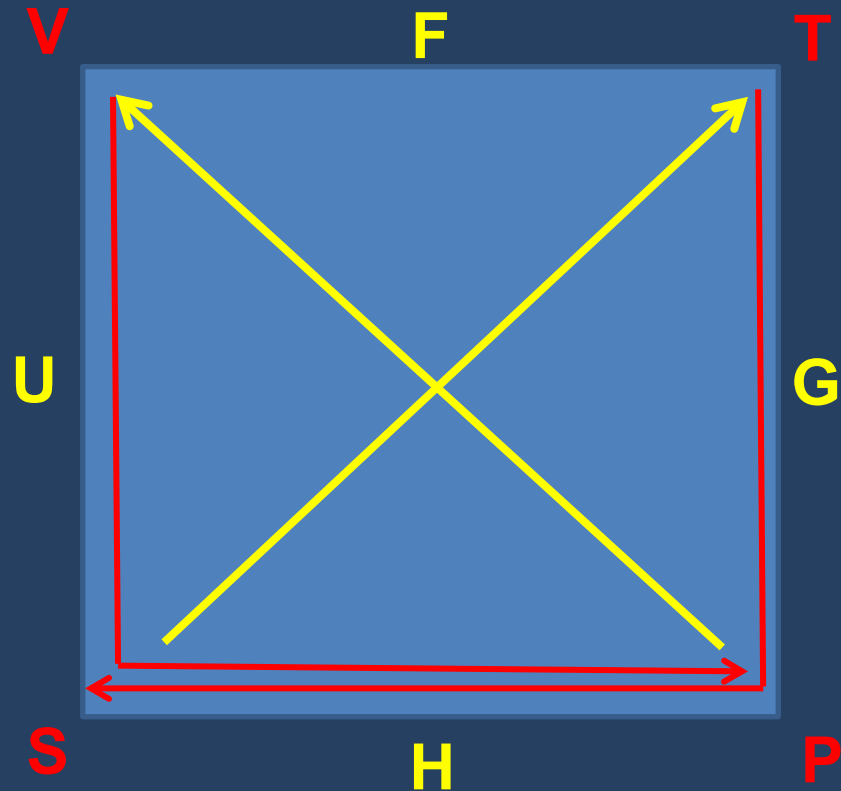
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

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

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

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

Diagrama nemotécnico de König-Born



Great **P**hysicists **H**ave **S**tudied
Under **V**ery **F**ine **T**eachers

Las relaciones de Maxwell

$$dU = -P \cdot dV + T \cdot dS$$

$$dH = V \cdot dP + T \cdot dS$$

$$dF = -P \cdot dV - S \cdot dT$$

$$dG = V \cdot dP - S \cdot dT$$

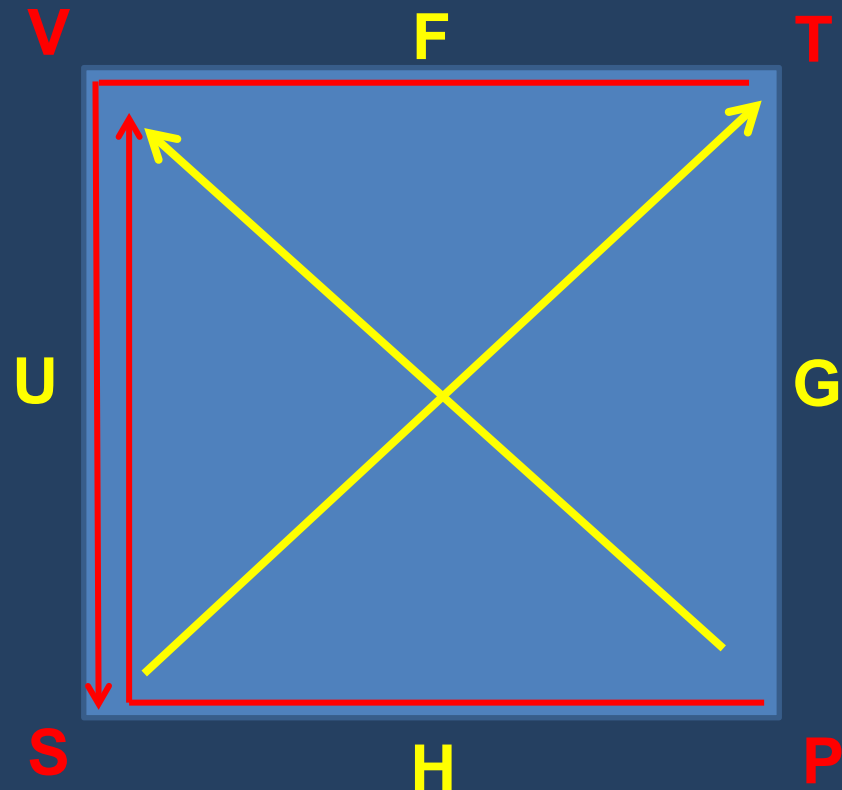
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$$

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

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

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

Diagrama nemotécnico de König-Born



Great Physicists Have Studied
Under Very Fine Teachers

Ecuaciones $T \cdot dS$ [1]

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

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

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\delta Q_R}{\partial T} \right)_V = C_V$$

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

[3ª relación de Maxwell]

$$\longrightarrow TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Ecuaciones $T \cdot dS$ [2]

$$S(T, P) \longrightarrow dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

$$\Rightarrow TdS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP$$

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\delta Q_R}{\partial T} \right)_P = C_P$$

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

[4ª relación de Maxwell]

$$\longrightarrow TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP$$

Relaciones generales entre coeficientes termodinámicos: Ecuaciones de las capacidades caloríficas y las compresibilidades

(Igualando las ecuaciones $T \cdot dS$
y usando el teorema matemático 3)

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

$$(c_P - c_V) = \frac{Tv\beta^2}{\kappa}$$

(Dividiendo las ecuaciones $T \cdot dS$
para el caso de entropía constante)


$$\frac{\kappa}{\kappa_S} = \frac{c_P}{c_V} \equiv \gamma$$

$$(\kappa - \kappa_S) = \frac{Tv\beta^2}{c_p}$$


Ecuaciones de la energía interna [1]

$$dU = TdS - PdV$$

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


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

[3ª relación de Maxwell]


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

Ecuaciones de la energía interna [2]

$$dU = TdS - PdV$$

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



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

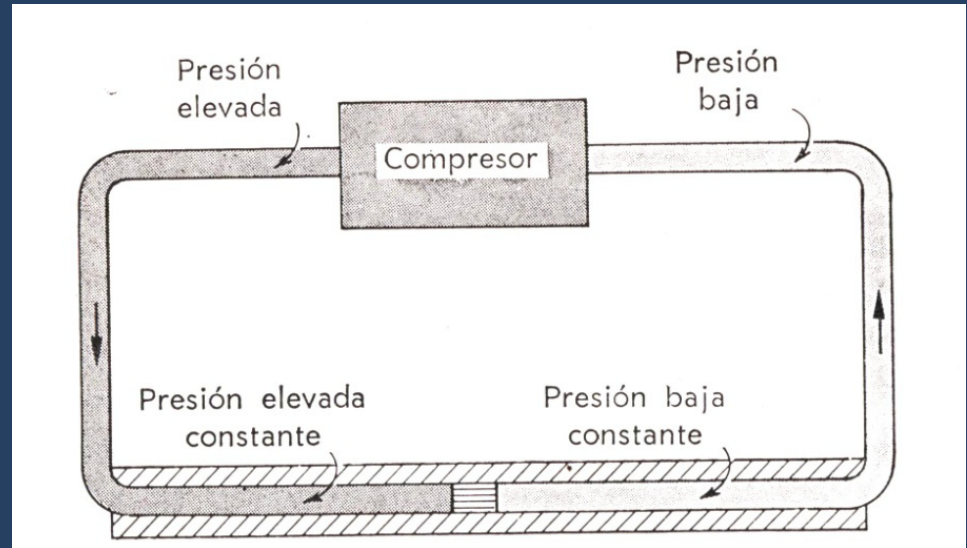
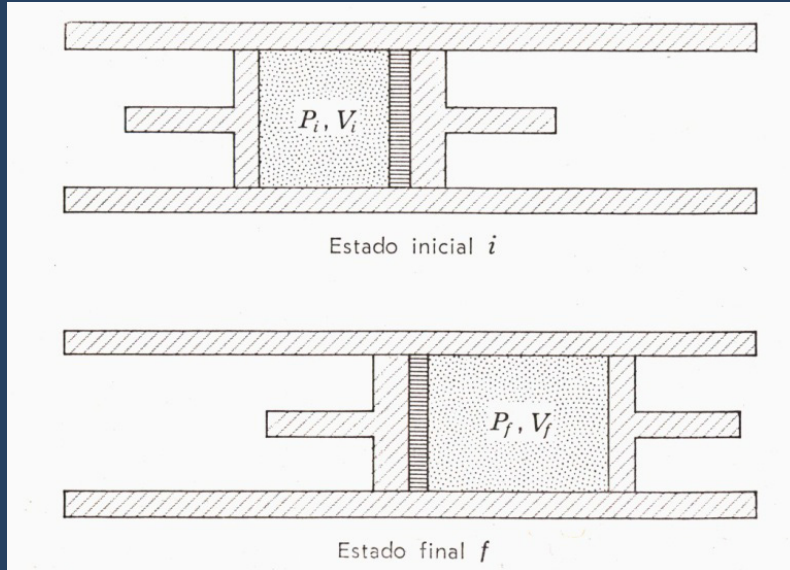
[4ª relación de Maxwell]



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

ENTALPÍA

Proceso de estrangulación Joule-Thomson:



$$\Delta U = Q + W$$

$$Q = 0 \Rightarrow U_f - U_i = W = - \int_0^{V_f} P_f \cdot dV - \int_{V_i}^0 P_i \cdot dV = -P_f V_f + P_i V_i$$

$$U_f + P_f \cdot V_f = U_i + P_i \cdot V_i$$



$$H_f = H_i$$

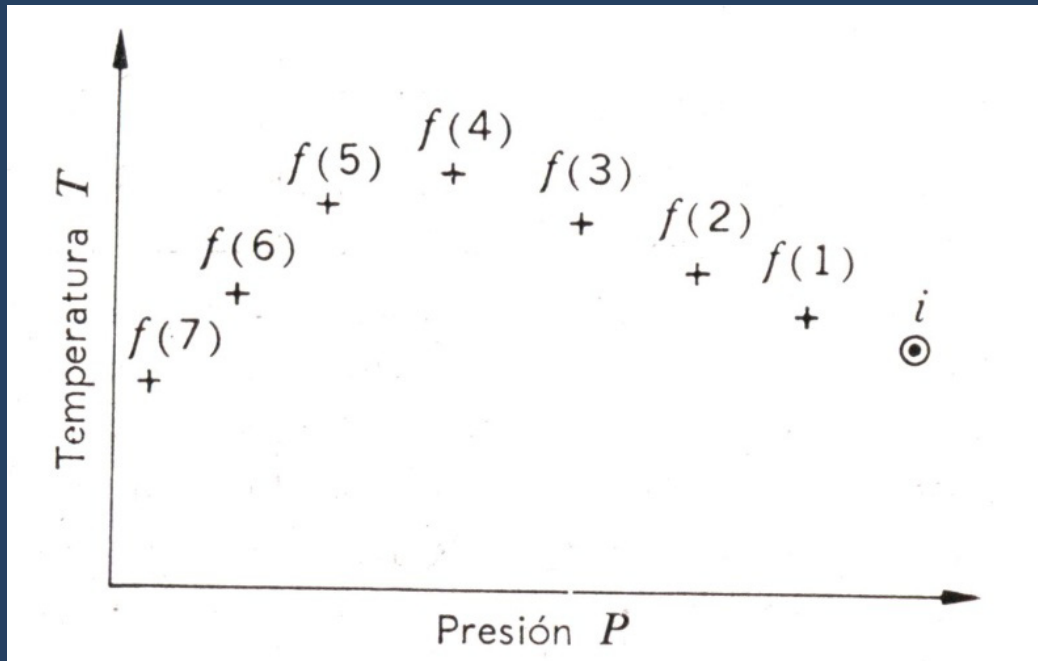
Proceso de expansión por estrangulación Joule-Thomson

$$U_f + P_f \cdot V_f = U_i + P_i \cdot V_i$$



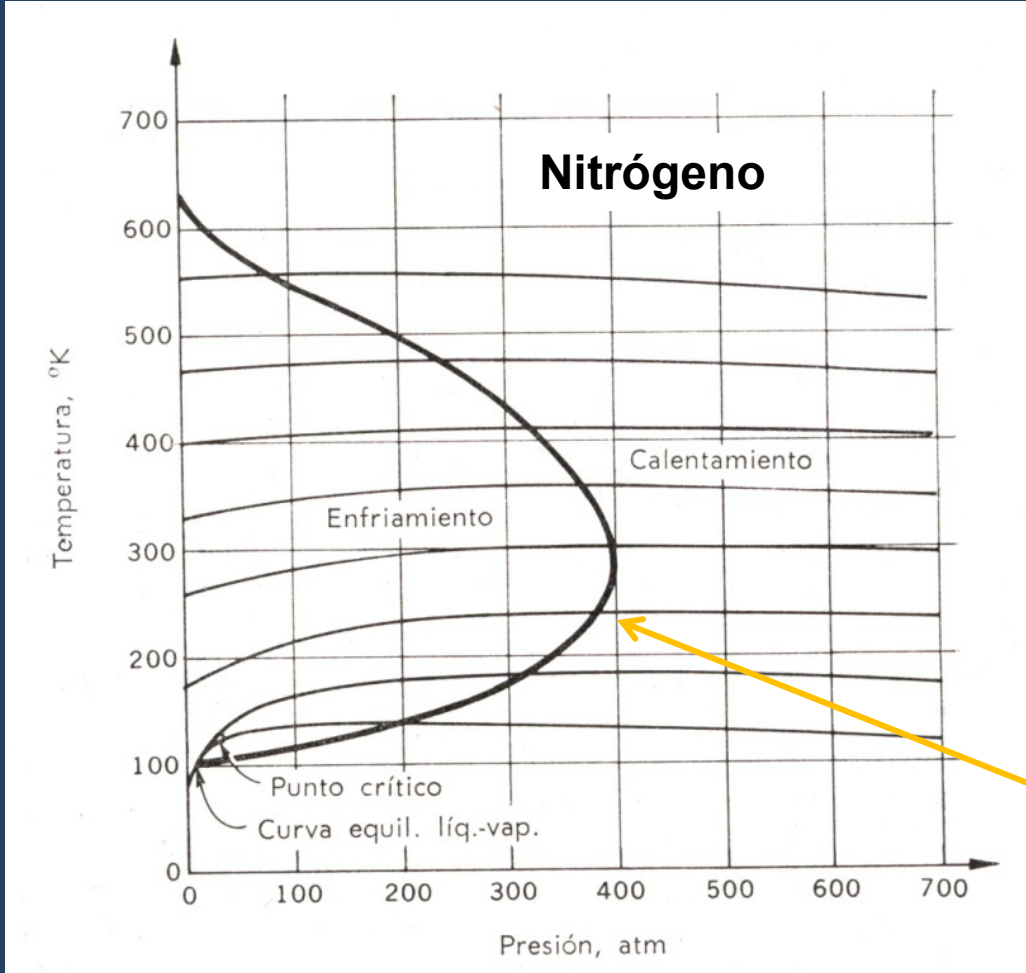
$$H_f = H_i$$

Fijamos P_i y T_i en el lado de alta presión y medimos para distintas P_f :



Curva ISOENTÁLPICA:
puntos de estados de equilibrio
con la misma entalpía

Seguimos fijando P_i , pero ahora variamos la T_i y medimos distintas curvas isoentálpicas

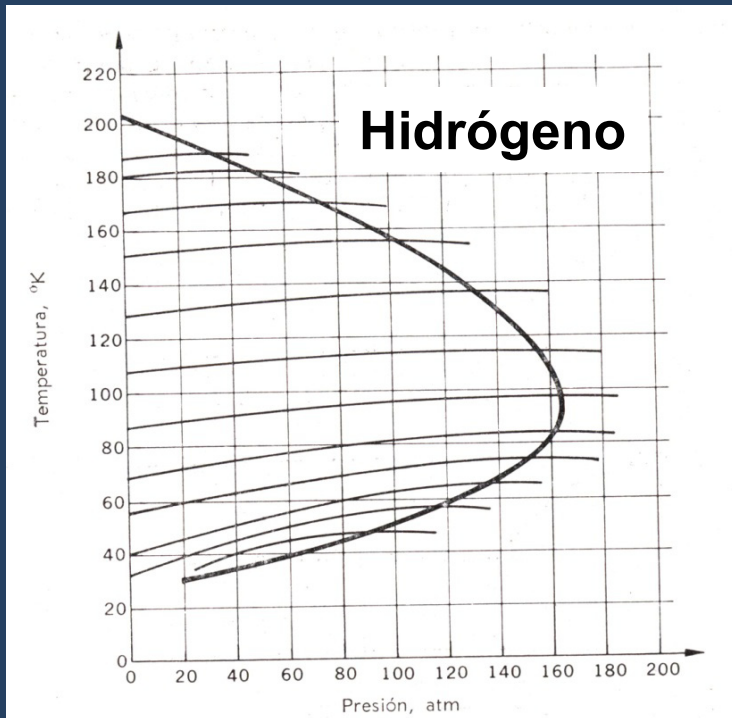
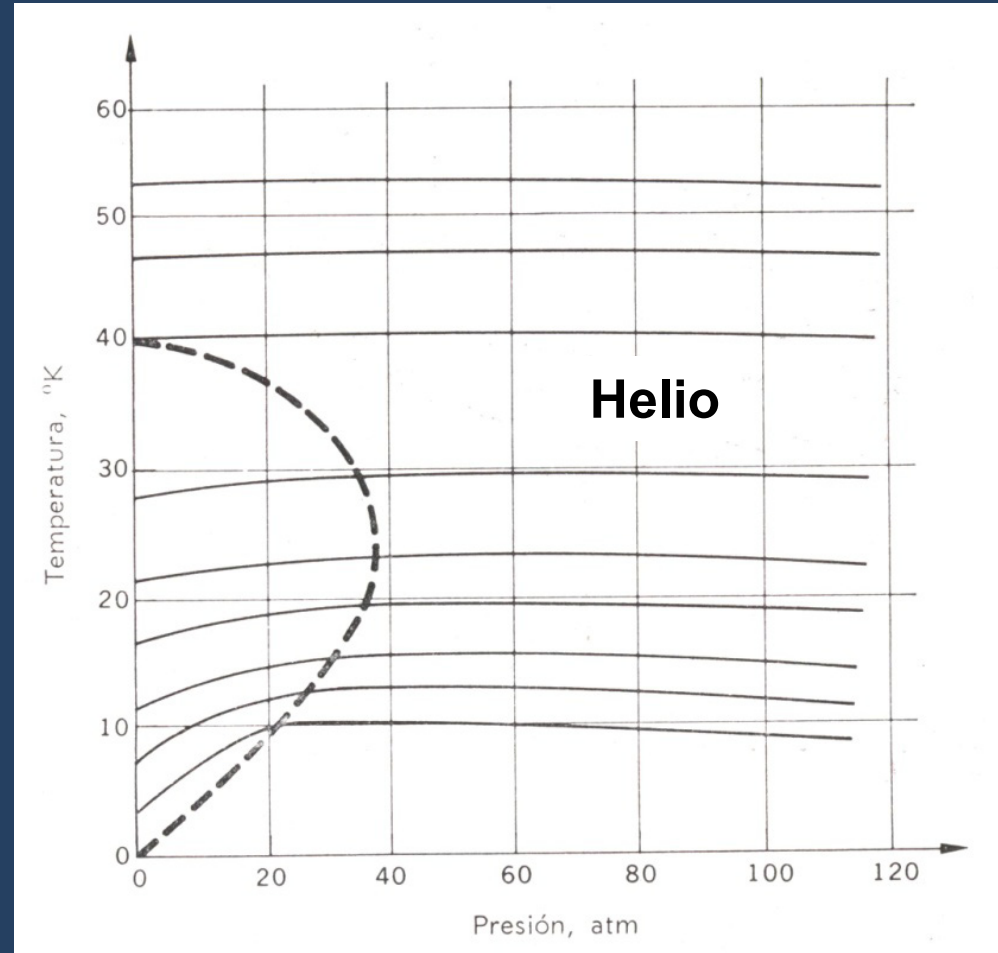
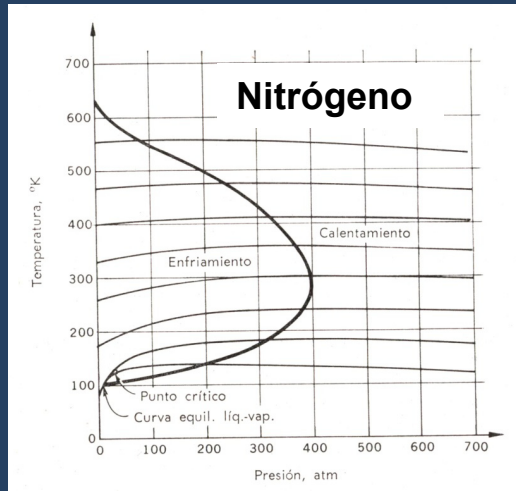


Coefficiente Joule-Thomson
(pendiente de las isoentálpicas):

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

Curva de inversión
 $\mu = 0$

Licuación de gases por expansión Joule-Thomson



Ecuación termodinámica del coeficiente Joule-Thomson

$$dh = Tds + vdP$$

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$

+ 2ª ecuación TdS :

$$TdS = C_P dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP$$

$$\Rightarrow dh = c_P dT - T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P dP + vdP = c_P dT - \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] dP$$

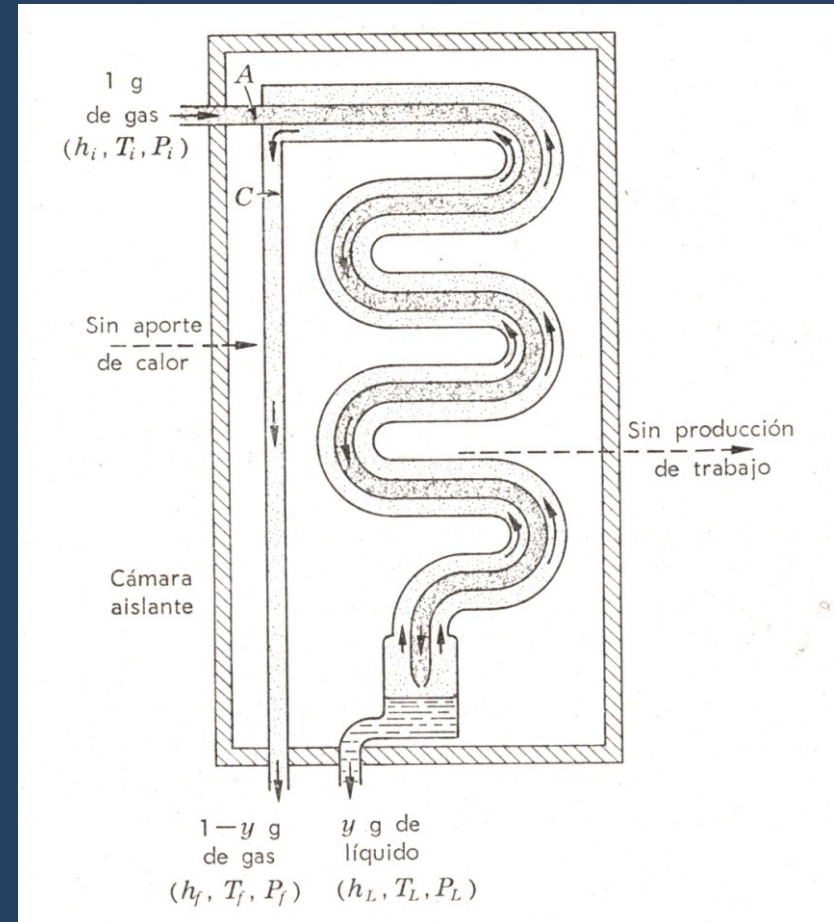
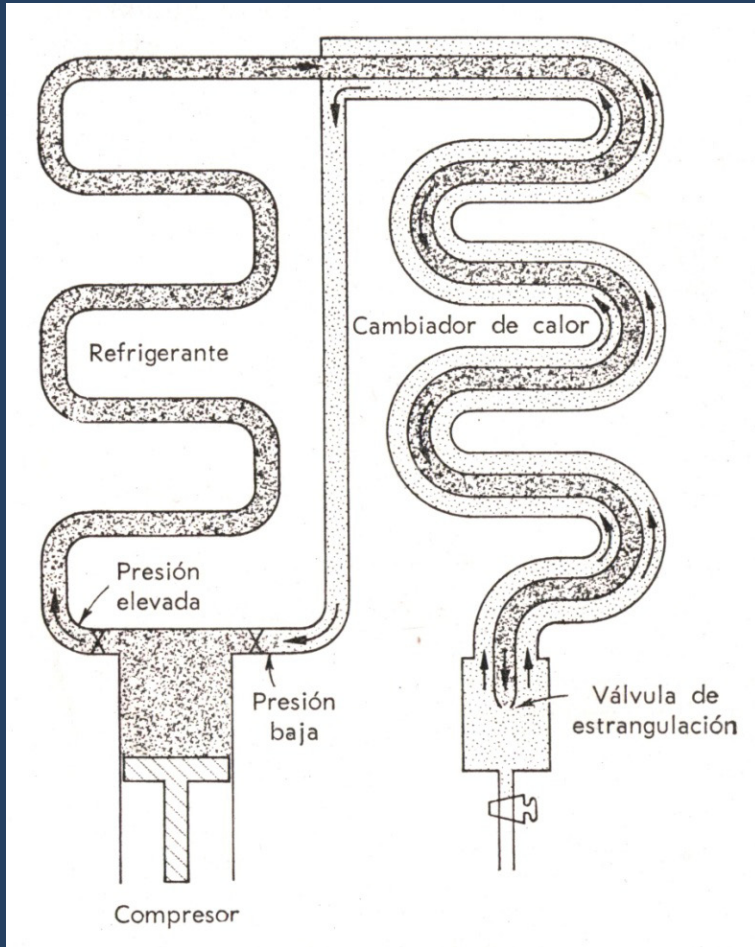
$$\Rightarrow dT = \frac{1}{c_P} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right] dP + \frac{1}{c_P} dh$$

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h$$



$$\mu = \frac{1}{c_P} \left[T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_P - v \right]$$

Licuación de gases por expansión Joule-Thomson



$$h_i = yh_L + (1-y)h_f$$

Licuación de gases por expansión Joule-Thomson

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L}$$

$h_L \approx$ constante (P sobre el líquido)

$h_f \approx$ constante (P y T en punto $C \approx A$)

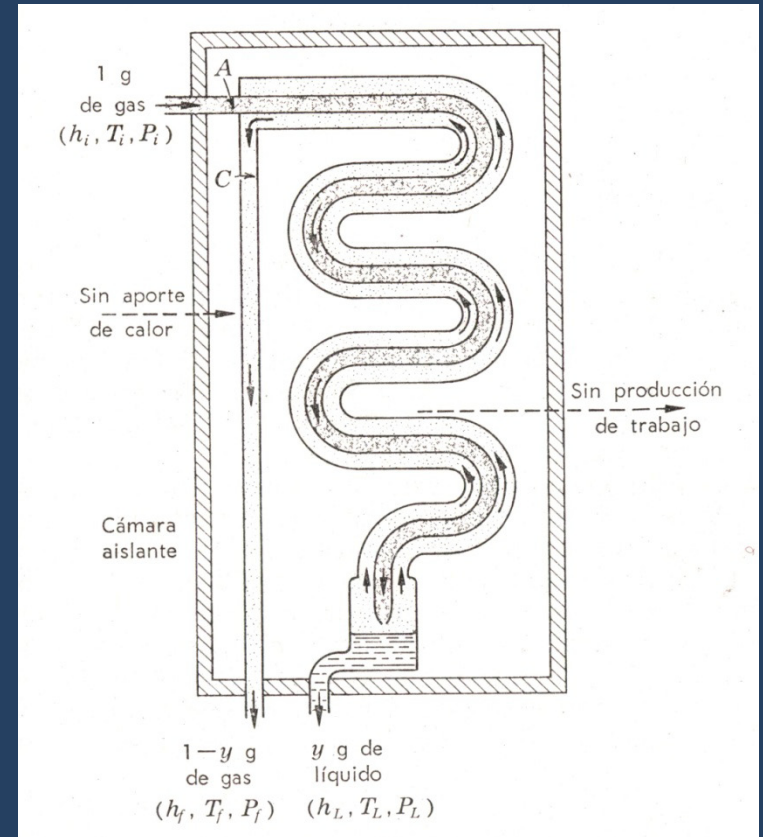
h_i puede variarse mediante P_i

y máxima

(h_i mínima) \Rightarrow

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_{T=T_i} = 0$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_h = -c_P \mu$$



$$h_i = yh_L + (1-y)h_f$$

\Rightarrow para que y sea máxima: $\mu = 0$, para $T=T_i \Rightarrow$ ¡sobre la curva de inversión!