

ECUACIÓN FUNDAMENTAL

(a partir de observaciones de Gibbs)

Trabajamos con la ecuación fundamental: $U = U(S, V)$

Truco matemático

Recordar:

Ecuación homogénea de grado n: cumple $f(\lambda x_1, \lambda x_2, \dots, \lambda x_k) = \lambda^n f(x_1, \dots, x_k)$

Derivando con respecto a λ se llega a: $\sum_i \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial(\lambda x_i)}{\partial \lambda} = n \lambda^{n-1} f(x_1, \dots, x_k)$, y particularizando $\lambda = 1$

Teorema de Euler:
$$x_1 \frac{\partial f}{\partial x_1} + \dots + x_k \frac{\partial f}{\partial x_k} = n f(x_1, \dots, x_k)$$

Aplicación

Sea un sistema multicompuesto: $U = U(S, V, N_1, \dots, N_c)$. Ahora, ¡todas las variables son extensivas!

$$U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_c) = \lambda U(S, V, N_1, \dots, N_c) \Rightarrow \text{es homogénea de grado 1!!!}$$

Aquí, por Euler:

$$S \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right) + V \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right) + N_1 \left(\frac{\partial U}{\partial N_1} \right) + \dots + N_c \left(\frac{\partial U}{\partial N_c} \right) = U$$

Ahora, sabemos: $T = \frac{\partial U}{\partial S}$

$-P = \frac{\partial U}{\partial V}$

$\mu = \frac{\partial U}{\partial N}$

$$\Rightarrow \boxed{U = T \cdot S - P \cdot V + \sum_i \mu_i \cdot N_i} \quad (\text{relación de Euler})$$

$$\boxed{S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \sum_i \frac{1}{T} \mu_i N_i} \quad (\text{relación de Gibbs-Duhem})$$

Y si diferenciamos: $dU = T dS + S dT - P dV + \sum_i (\mu_i dN_i + N_i d\mu_i)$

pero $dU = T dS - P dV + \sum_i \mu_i dN_i \Rightarrow \boxed{S dT - V dP + \sum_i N_i d\mu_i = 0}$ (relación de Gibbs-Duhem)

La igualdad de los dos primeros miembros \Rightarrow los parámetros internos son homogéneos de grado 0. Relación de los parámetros externos (T, P, μ)

Ahora:

$$\mu_k = \mu_k(S, V, N_1, \dots, N_c) = \mu(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_c)$$

$$\text{Así, podemos tomar } \lambda = \frac{1}{N} = \frac{1}{\sum_i N_i}$$

No variables de estado (no más) \Rightarrow no campo de

$$\mu_k = \mu_k\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \dots, \frac{N_c}{N}\right) = \mu_k(s, v, \chi_1, \dots, \chi_{c-1})$$

Análogo, $P = P(T, v, \chi_1, \dots, \chi_{c-1})$

• Volumen de Gibbs-Duhem: $u = U = U(S, V, N_1, \dots, N_c)$

$$T = T(S, V, N_1, \dots, N_c) = T\left(\frac{S}{N_c}, \frac{V}{N_c}, \frac{N_1}{N_c}, \dots, \frac{N_{c-1}}{N_c}\right)$$

$$P = P(S, V, N_1, \dots, N_c) = P\left(\frac{S}{N_c}, \frac{V}{N_c}, \frac{N_1}{N_c}, \dots, \frac{N_{c-1}}{N_c}\right)$$

$$\mu_k = \mu_k(S, V, N_1, \dots, N_c) = \mu_k\left(\frac{S}{N_c}, \frac{V}{N_c}, \frac{N_1}{N_c}, \dots, \frac{N_{c-1}}{N_c}\right)$$

Luego $\begin{matrix} C+2 \text{ ecuaciones} \\ C+1 \text{ variables} \end{matrix} \Rightarrow \exists f(T, P, \mu_1, \dots, \mu_c) = 0 \rightarrow$ relación de Gibbs-Duhem

Para hallar f , diferenciamos la relación de Euler:

$$dU = TdS + SdT - PdV - VdP + \sum \mu_k dN_k + \sum N_k d\mu_k$$

Respondo 1º ppº: $dU = TdS - PdV + \sum \mu_k dN_k$

Así: $SdT - VdP + \sum N_k d\mu_k = 0$ Relación de Gibbs-Duhem

Es una relación entre las tensiones de fase

Llegado solo f

Si hay una sola componente, divide por N :

$$d\mu = -sdT + v dP$$

Revisa

• Tenemos una ecuación fundamental de la que derivamos todo:

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

de la que derivamos tres parámetros intensivos:

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

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

$$\mu(S, V, N) = \frac{\partial U}{\partial N}$$

• Dar estas tres ecuaciones de estado equivale a dar la ecuación fundamental.

• Si nos dan sólo dos, la tercera la deducimos integrando Gibbs-Duhem: $d\mu = -s dT + v dP$.

Aquí, como la ecuación fundamental sólo una etc.

• Ejemplo: gas ideal monoatómico

$$\begin{cases} P \cdot V = n R T \\ U = \frac{3}{2} n R T \end{cases}$$

Zimatek

Buscamos la ecuación fundamental vía Gibbs-Duhem

Lo lógico es trabajar en entropía: $S = S(U, V, n)$. Ahí, las ecuaciones de estado son:

$$\begin{cases} \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{n R}{U} = \frac{3}{2} \frac{R}{u} \\ \frac{P}{T} = \frac{n R}{V} = \frac{R}{v} \\ \frac{\mu}{T} = ? \rightarrow \text{si las, aplico } S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \left(\frac{\mu}{T}\right) n \end{cases}$$

$$\text{Gibbs-Duhem: } d\left(\frac{\mu}{T}\right) = n_0 d\left(\frac{1}{T}\right) + v_0 d\left(\frac{P}{T}\right) = -\frac{3}{2} \frac{R}{u^2} du - \frac{R}{v^2} dv =$$

$$= -R \left[\frac{3}{2} \frac{1}{u} du + \frac{1}{v} dv \right]$$

$$\left(\frac{\mu}{T}\right) - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -\frac{3}{2} R \ln \frac{u}{u_0} - R \ln \frac{v}{v_0} \quad (\dots)$$

$$S = S_0 \frac{n}{n_0} + n R \ln \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{n}{n_0}\right)^{-5/2} \right]$$

de ahí se deduce que la $\left(\frac{\mu}{T}\right)_0$ tiene un v_0

$\frac{5}{2} n_0 R - n_0 \left(\frac{\mu}{T}\right)_0$

Em geral, para um gás ideal

$$S = S_0 + m C_p \ln T - m R \ln P \quad (\text{para o estado } T, P)$$



Zimatek

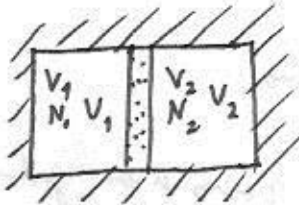
Condiciones de equilibrio

Como $\Delta S > 0$, el equilibrio se alcanzará al maximizar la entropía. (Si no está aislado, autómata y no está en equilibrio)

Equilibrio térmico

Sea un sistema aislado $\left\{ \begin{array}{l} \text{Paredes} \\ \text{Adiabáticas} \\ \text{Rígidas} \\ \text{Impermeables} \end{array} \right.$, compuesto por dos subsistemas separados por

una pared $\left\{ \begin{array}{l} \text{Diatermana} \\ \text{Rígida} \\ \text{Impermeable} \end{array} \right.$



al ser el sistema aislado:

- $V = V_1 + V_2 = \text{cte.}$
- $N = N_1 + N_2 = \text{cte.}$
- $U = U_1 + U_2 = \text{cte.}$

ahora, debido a la pared intermedia, V_1, V_2, N_1, N_2 permanecerán cte.

Pero hay infinitos posibles repartos de energía. ¿Cuál de ellos es el equilibrio? (Algunos de ellos podrían ser estados de equilibrio ligados o virtuales, pero solo uno es el estado de equilibrio real del sistema aislado de la pared que no es adiabática)

Debemos maximizar S: (de resto, depende en extremos. Ya no estamos más aislados con equilibrio estadístico real)

$$dS = 0$$

$$S = S_1 + S_2 = S_1(U_1) + S_2(U_1) \rightarrow \text{Auto los dos posibles, pero no van a ser } \leftarrow \text{ pues } U_2 = U - U_1$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_1} dU_1 = 0. \text{ Ahora, por la condición de conservación, } dU_1 = -dU_2:$$

$$\frac{\partial S_1}{\partial U_2} dU_1 + \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \frac{\partial U_2}{\partial U_1} dU_1 = 0$$

$$\text{Ahora, } dU_1 \left[\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right] = 0 \quad \forall dU_1 \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \Rightarrow T_1 = T_2$$

Ahora, a U cte., el equilibrio se va a alcanzar con $T_1 = T_2$

El punto de energía se halla en $\left\{ \begin{array}{l} U = U_1 + U_2 \\ T_1(U_1) = T_2(U_2) \end{array} \right.$ y después

Equilibrio mecánico y térmico

Ahora la pared es $\left\{ \begin{array}{l} \text{Diatermo} \\ \text{Móvil} \\ \text{Impenetrable} \end{array} \right.$, por lo que ahora tanto V_1 como V_2 son variables.

Como antes, tengo las condiciones de cierre:

$$V = V_1 + V_2 = \text{cte.}$$

$$N = N_1 + N_2 = \text{cte.}$$

$$U = U_1 + U_2 = \text{cte.}$$

Vuelvo a maximizar S con mis ligaduras:

$$\begin{cases} dS = 0 \\ U_1 + U_2 = \text{cte.} \\ V_1 + V_2 = \text{cte.} \end{cases}$$

Como antes, gracias a las ligaduras, $S = S(U_1, V_1)$

$$dS = 0 = dS_1 + dS_2 = \frac{\partial S_1}{\partial U_1} dU_1 + \frac{\partial S_1}{\partial V_1} dV_1 +$$

$$+ \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \frac{\partial U_2}{\partial V_1} dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} dV_1$$

$$0 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right) dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \right) dV_1 + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} dV_2$$

Entonces:

$$\begin{cases} \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \\ \frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} T_1 = T_2 \\ P_1 = P_2 \end{cases}$$

$$\frac{1}{T_1}(U_1, V_1) = \frac{1}{T_2}(U_2, V_2)$$

$$-\frac{P_1}{T_1}(U_1, V_1) = -\frac{P_2}{T_2}(U_2, V_2)$$

Como antes, esto significa haber V_1, V_2, U_1, U_2

$$T_1 = T_2$$

Equilibrio másico

Ahora luego, para sistemas multicomponentes, la pared permeable al componente K.

Como siempre:

$$\begin{cases} \frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \\ \frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \\ \frac{\partial S_1}{\partial N_1^k} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2^k} \end{cases}$$

$$\Leftrightarrow \begin{cases} T_1 = T_2 \\ P_1 = P_2 \\ \mu_1^k = \mu_2^k \end{cases}$$

→ Notar que, para decir esto, si la pared no tiene por qué ser rígida, si debe ser diatérmica, para ser algo.

$$\Rightarrow \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}; \frac{\mu_1^k}{T_1} = \frac{\mu_2^k}{T_2}$$

Construye esto nos permite hallar $U_1, V_1, N_1^k, U_2, V_2, N_2^k$

Analizamos el significado físico del potencial químico:

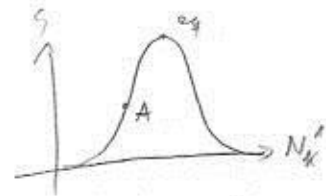
- Igual que T me dice a dónde va el calor (de ahí T es T); μ me dice hacia dónde va la masa (o el número de moles):

$$\mu_1^k > \mu_2^k \rightarrow \text{Masa}$$

- Veamos por qué ocurre esto:

$$dS = \frac{\mu_2^k - \mu_1^k}{T} dN_1^k$$

↳ positivo

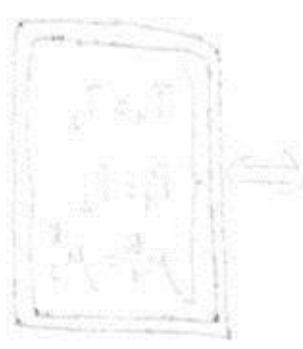


Ahí, si $\mu_2^k > \mu_1^k$ (A), el pedazo es positivo, y para ir a al equilibrio

N_1^k aumentará

Handwritten notes at the top of the page, partially obscured by the watermark.

Handwritten notes below the top section.



$\frac{25}{100}$	$\frac{25}{100}$
$\frac{25}{100}$	$\frac{25}{100}$
$\frac{25}{100}$	$\frac{25}{100}$



Zimatek

Handwritten notes and mathematical symbols in the middle-bottom section.

Handwritten notes at the bottom of the page.

Procesos de trabajo máximos

Sean dos focos a temperaturas T_1 y T_2 . los utilizo para obtener trabajo:
 $|Q_1| - |Q_2| = |W| \quad (T_1 > T_2)$

Ahora, con los focos T_1 etc.:

$$\left. \begin{array}{l} \Delta S_1 = -\frac{|Q_1|}{T_1} \\ \Delta S_2 = +\frac{|Q_2|}{T_2} \end{array} \right\} \Delta S_T = -\frac{|Q_1|}{T_1} + \frac{|Q_2|}{T_2} \geq 0$$

$|Q_2| \geq \frac{T_2}{T_1} |Q_1|$

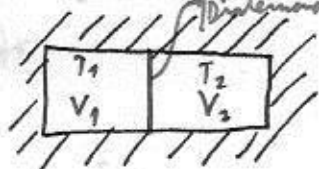
Entonces, $|Q_1| - |W| \geq \frac{T_2}{T_1} |Q_1|$

\Downarrow
 $|W| \leq |Q_1| \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$

Es decir, $W_{\max} = |Q_1| \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \rightarrow$ límite al ciclo de Carnot!!!

• Nota que el trabajo máximo está asociado a $\Delta S_T = 0 \Leftrightarrow$ reversibilidad.

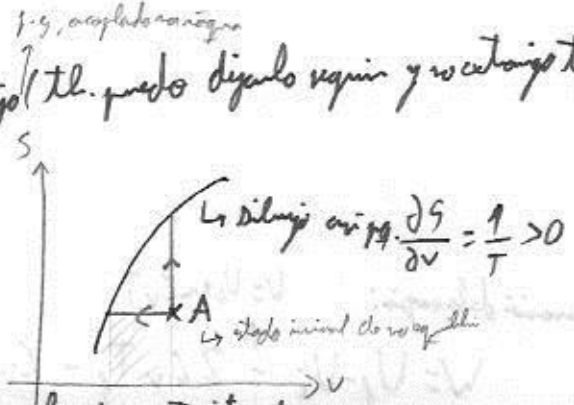
• Estudiar más generalmente esto! ^{si focos} ^{independientes} ^{el sistema} } irreversibilidad; no los falta



\rightarrow No equilibrio

en el paso al equilibrio, podría extraer trabajo (th. puede dígale seguir y extraer trabajo)

Como V_1, N_1, V_2, N_2 son etc.; $S = S(V)$:



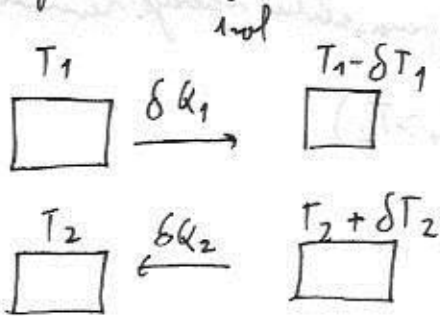
\rightarrow No extraer trabajo $\Rightarrow V$ etc.

\rightarrow lo hago todo reversible $\Rightarrow S$ etc.

} hacerlo alcanzar cualquier punto intermedio

Como el trabajo es el área, el trabajo se maximiza con reversibilidad.

Ejemplo: dos gases ideales (NO son forz.) $i W_{máx}$? $i T_f$?



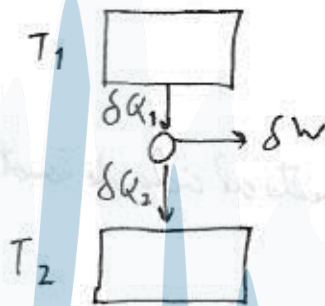
Podemos hacerlo sin aprovechar trabajos. Así, $V = \text{cte.} \Rightarrow$

$$T_1 + T_2 = 2 \cdot T_f$$

\Downarrow

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (\text{la media aritmética})$$

O podemos extraer trabajos:



La máquina seguirá funcionando hasta que no haya salto térmico

Zimatek

Como $W_{máx}$ es con reversibles, $\Delta S = 0$

En un gas ideal, $S = S_0 + n C_v \ln T + n R \ln V$

$$n C_p \ln T_1 + n R \ln V_1 + n C_v \ln T_2 + n R \ln V_2 = n C_p \ln T_f + n R \ln V_1 + n C_v \ln T_f + n R \ln V_2$$

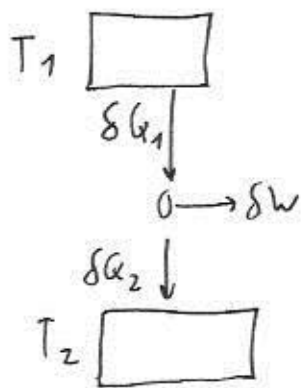
$$\ln T_1 \cdot T_2 = \ln T_f^2$$

$$T_f = \sqrt{T_1 T_2} \quad (\text{la media geométrica})$$

Conservación de la energía: $U = U_0 + n C_v T$

$$W = U_f - U_i = 2 n C_v T_f - n C_v T_1 - n C_v T_2 = n C_v [2 \sqrt{T_1 T_2} - (T_1 + T_2)] = W_{máx}$$

Caso más general:



$$W_{\text{máx}} \Leftrightarrow \Delta S = 0$$

Integrando (de $\delta Q_1 < 0$ a $dT_1 < 0$)

$$dS_1 = \frac{\delta Q_1}{T_1} \rightarrow \Delta S = 0 = \int_{T_1}^{T_f} \frac{\delta Q_1}{T_1} +$$
$$dS_2 = \frac{\delta Q_2}{T_2} \rightarrow \int_{T_2}^{T_f} \frac{\delta Q_2}{T_2}$$

$$\text{Ahora, } \delta Q = m C dT \Rightarrow -m \int_{T_1}^{T_f} C \frac{dT_1}{T_1} = m \int_{T_2}^{T_f} C \frac{dT_2}{T_2}$$

Si C no depende de T :

$$- \ln \frac{T_f}{T_1} = \ln \frac{T_f}{T_2}$$

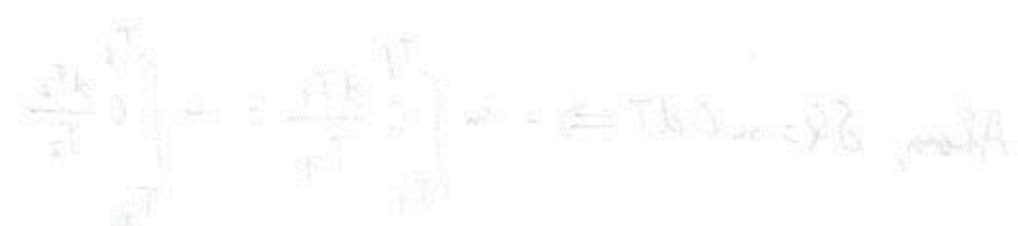
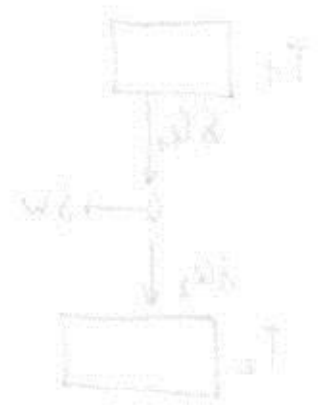
$$T_f^2 = T_1 T_2 \Rightarrow T_f = \sqrt{T_1 T_2}$$

$$W = U_f - U_i$$

Zimatek

Handwritten notes at the top right of the page.

Handwritten notes in the upper middle section.



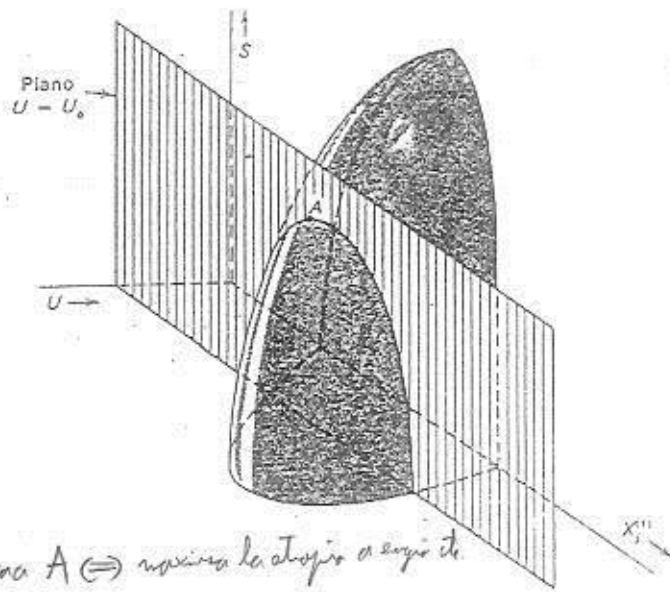
Handwritten text located below the small diagram on the right.



Zimatek

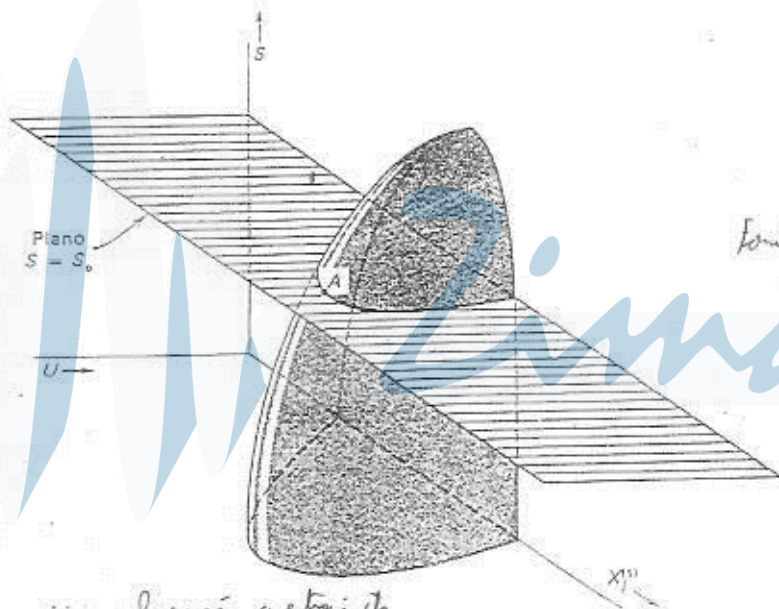
Handwritten text at the bottom right of the page.

Sabemos que $\frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} > 0 \Rightarrow$ for una cantidad



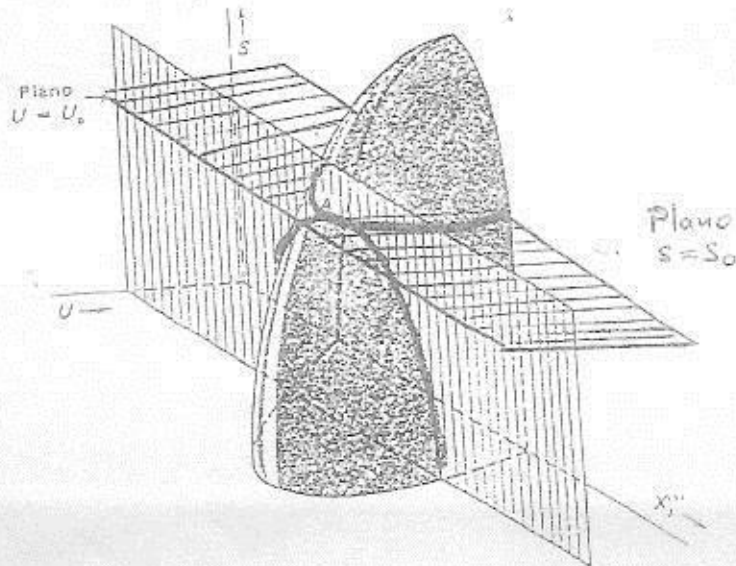
Formada etapas

El punto $A \Rightarrow$ máxima la etapa a seguir de



Formada etapas

El punto mínimo la etapa a seguir de



Plano $S = S_0$



Zimatek

Formulación energética

• Reformularemos todo con la ecuación fundamental energética: $U = U(S, V, N_1, \dots, N_k)$

Como se ve que profundamente, maximizan la entropía a energía cte.

(igual que el círculo es $\left\langle \begin{array}{l} \text{área dada, perímetro fijo} \\ \text{perímetro dado, área fijo} \end{array} \right\rangle$)



minimizan la energía a S cte.

en el equilibrio, se amplían ambos requisitos.

$$dU = TdS - PdV + \mu^1 dN^1 + \dots + \mu^k dN^k$$

• Las condiciones de equilibrio se pueden obtener de nueva equvalente a la formulación entrópica.

• Por comodidad experimental, sería más cómodo que las variables independientes fueran intensivas;

o, al menos, a lo largo de $U(S, V, N)$, $U(T, V, N)$.

lógicamente, sabemos que $T = \frac{\partial U}{\partial S}$, pero al derivar pierdo información!!! (queda una ecuación diferencial con una cte. de integración desconocida)

Matemáticamente, tenemos la dualidad existente entre $\left\{ \begin{array}{l} \text{Idea concisa de punto} \\ \text{Idea de Plücker de línea} \end{array} \right.$

$$y(x) \text{ es } \left\{ \begin{array}{l} \text{Conjunto de puntos } (x, y) \text{ tq } y = y(x) \\ \text{Envelope de todas las tangentes} \end{array} \right.$$

Es decir, $y(x)$ es $\left\langle \begin{array}{l} \text{Conjunto de puntos} \\ \text{Conjunto de tangentes} \end{array} \right.$, y ambos conjuntos tienen la misma información!

$y = y(x)$ (ya lo generalizamos a \mathbb{R}^n)

• Un punto viene dado por el par (x, y)

• Una recta viene dada por el par (m, φ) : $y = \varphi + mx \Rightarrow \varphi = y - mx$
pendiente \leftarrow \rightarrow Ordenada al origen

Así, si nos dan $y = y(x) \Rightarrow m = \frac{dy}{dx}$

• $\varphi = y - mx = \varphi(m) \rightarrow$ Me faltaba $\varphi(m)$
pregunta tener en cuenta \Rightarrow elegir x y y

Si alargo, si nos dan $\varphi = \varphi(m) \Rightarrow \varphi = y - mx \Rightarrow d\varphi = \frac{\partial \varphi}{\partial y} dy - x dm = -x dm$

• $x = -\frac{d\varphi}{dm}$

• $y = \varphi + mx = y(x) \rightarrow$ Me faltaba $y(x)$
Tras escribir \rightarrow dx

• Esta transformación $y(x) \Rightarrow \varphi(m)$ es lo que se conoce como transformada de Legendre.

En general, para n dimensiones, tendríamos hiperplanos tangentes.

$$y = y(x_0, \dots, x_{n-1})$$

$$\Downarrow$$

$$\varphi = \varphi(m_0, \dots, m_{n-1})$$

Se hacen igual

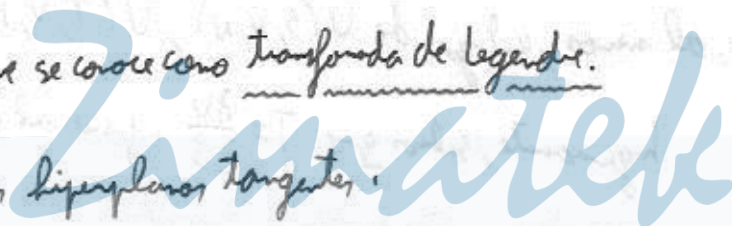
• Lo normal es querer transformar sólo n variables: $y = (x_0, \dots, x_{n-1}, x_n, \dots, x_k)$

Se hace, como es lógico, la transformada de Legendre de sólo las n primeras variables, (trabajamos en subespacios)

$$y[P_0, P_1, \dots, P_n] = f(P_0, \dots, P_n, x_{n+1}, \dots, x_k)$$

\downarrow
Transformada

Así, como $P_k = \frac{\partial y}{\partial x_k}$; $dy = \sum_{k=0}^n P_k dx_k$



Añ, dado $y = y(x_0, \dots, x_n)$

$$y [P_0, \dots, P_n] = y - \sum_0^n P_k x_k$$

Y lo inverso:

$$y [P_0, P_1, \dots, P_n] = f(P_0, \dots, P_n, x_{n+1}, \dots, x_n)$$

$$x_k = - \frac{\partial y [P_0, \dots, P_n]}{\partial P_k} \quad k \leq n$$

$$P_k = \frac{\partial y [P_0, \dots, P_n]}{\partial x_k} \quad k > n$$

$$dy [P_0, \dots, P_n] = - \sum_{k=0}^n x_k dP_k + \sum_{k=n+1}^{\pm} P_k dx_k$$

$$y = y [P_0, \dots, P_n] + \sum_{k=0}^n x_k P_k$$

En mecánica analítica hacemos lo más:

$$L = L(q_1, \dots, q_n, \dot{q}_1, \dots, \dot{q}_n) \rightarrow \text{tiene toda la información del sistema (así como aquí la es. fundamental)}$$

Ahora, quisiera una función de $(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n)$ que contenga la misma información. Es el

Hamiltoniano:

$$(-H) = L - \sum_{k=1}^n p_k \dot{q}_k$$

La información se recupera:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0 \Leftrightarrow \frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$$

Handwritten text at the top of the page, possibly a title or header.



Handwritten text below the first diagram, possibly describing its properties or dimensions.



Handwritten text below the second and third diagrams, possibly providing further details or calculations.



Zimatek

Handwritten text below the title 'Zimatek', possibly a subtitle or introductory text.

Handwritten text in the lower middle section of the page.

Handwritten text at the bottom of the page, possibly a conclusion or final notes.

• Volvamos a la función:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_k)$$

nos gustaría hallar una función de $(T, -P, \mu_1, \dots, \mu_k)$ que contenga la misma información.

Potencial de Helmholtz o según libro de Helmholtz

• $S \rightarrow T : U(T)$

• Se deriva por F

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}$$

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_k) \Rightarrow F = U - T \cdot S$$

• Así, resolviendo:

$$\begin{cases} U = U(S, V, N_1, \dots, N_k) \\ T = \frac{\partial U}{\partial S} \\ F = U - T \cdot S \end{cases} \rightarrow F = F(T, V, N_1, \dots, N_k)$$

Zimatek

• la diferencial:

$$dF = dU - Tds - SdT = Tds - PdV + \sum \mu_i dN_i - Tds - SdT$$

$$\underline{dF = -SdT - PdV + \sum \mu_i dN_i}$$

Entalpía

• $V \rightarrow -P : U(P)$

• Se deriva por H

$$\begin{cases} U = U(S, V, N_1, \dots, N_k) \\ P = -\frac{\partial U}{\partial V} \\ H = U + P \cdot V \end{cases} \rightarrow H = H(S, P, N_1, \dots, N_k)$$

Diferencial: $dH = dU + PdV + VdP = Tds - PdV + \sum \mu_i dN_i + PdV + VdP$

$$\underline{dH = Tds + VdP + \sum \mu_i dN_i}$$

Potencial de Gibbs e energia livre de Gibbs

• $S \rightarrow T : U(T, P)$

$V \rightarrow P$

• Se deriva por G

$$\left\{ \begin{array}{l} U = U(S, V, N_1, \dots, N_k) \\ T = \frac{\partial U}{\partial S} \\ P = -\frac{\partial U}{\partial V} \\ \underline{G = U - TS + PV} \end{array} \right. \rightarrow G = G(T, P, N_1, \dots, N_k)$$

• Diferencial:

$$dG = dU - Tds - sdT + PdV + VdP = -PdV + TdS + \sum \mu_i dN_i - TdS - sdT + PdV + VdP$$

$$\underline{dG = -sdT + VdP + \sum \mu_i dN_i}$$

Potencial gran'canônico

• $S \rightarrow T : U(T, \mu_i)$

$N_i \rightarrow \mu_i$

• Se deriva por Ω

$$\left\{ \begin{array}{l} U = U(S, V, N_1, \dots, N_k) \\ T = \frac{\partial U}{\partial S} \\ \mu_i = \frac{\partial U}{\partial N_i} \\ \underline{\underline{\Omega = U - TS - \sum \mu_i N_i}} \end{array} \right. \rightarrow \Omega = \Omega(T, V, \mu_1, \dots, \mu_k)$$

La inversa es inmediata:

$$\Omega = \Omega(T, V, \mu_1, \dots, \mu_k)$$

$$S = -\frac{\partial \Omega}{\partial T} \qquad \longrightarrow \qquad U = U(S, V, N_1, \dots, N_k)$$

$$N_i = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu_i}$$

$$U = \Omega + TS + \sum_i \mu_i dN_i$$

Transformación Total

• Nota que $U(T, P, \mu_1, \dots, \mu_k) = 0$ por Euler!!!

Funciones de Masien

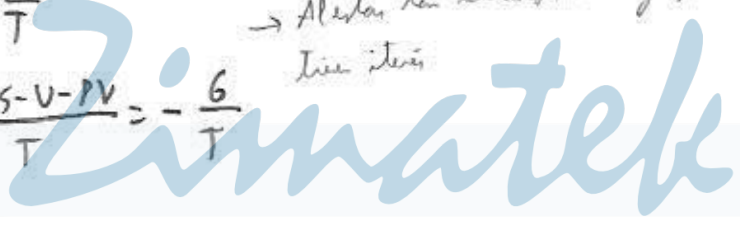
• Consiste en hacer lo mismo a fundación atópica. Ahí los intensivos son $\frac{1}{T}, -\frac{P}{T}, \frac{\mu_i}{T}$.

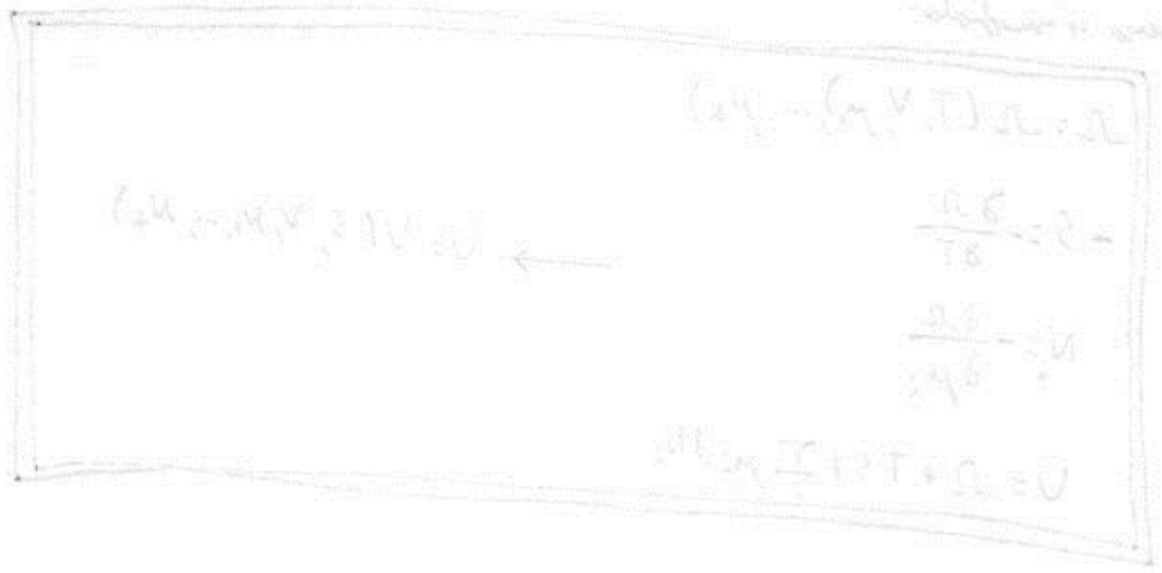
• P.ej: $S[1/T] = S - \frac{1}{T} U = \frac{TS - U}{T} = -\frac{F}{T}$ → Alerta: ten relaciones con Eq 6, no tiene interés

$S[1/T, P/T] = S - \frac{1}{T} U - \frac{P}{T} V = \frac{TS - U - PV}{T} = -\frac{G}{T}$

$S[P/T] = S - \frac{P}{T} V$

• No los nombres, los poteros según por sero unividad.





Handwritten notes and equations, including the word "Tipe" and some mathematical symbols.

Handwritten notes, possibly starting with "Tipe" and "Tipe".



Zimatek

Handwritten text below the title, possibly a date or a reference number.

Handwritten notes at the bottom of the page, including the word "Tipe" and some mathematical symbols.

FUNCIÓN DE HELMHOLTZ F

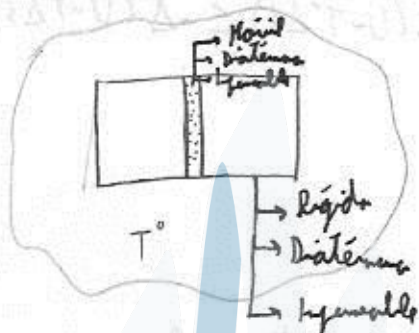
$F: U(T) = F(T, V, N, \dots) = U - T \cdot S$

$$dF = -SdT - PdV + \sum_i \mu_i dN_i$$

Ani:

$$-S = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N, \dots} ; -P = \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T, N, \dots} ; \mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, \dots}$$

Veamos su utilidad:



$$V = V_1 + V_2 = \text{cte.}$$

La evolución ocurrirá para que:

$$\begin{cases} dU_T = 0 \\ d^2U_T > 0 \\ dS_T = 0 \end{cases} \quad \begin{array}{l} \text{mínimo de energía a entropía} \\ \text{constante} \end{array}$$

con $U_T = U + U^0$; y las condiciones de cierre: $d(V_1 + V_2) = 0$
 $S_T = S + S^0$

- Al ser las paredes rígidas e iguales, $dU = \delta Q = T^0 ds^0$

$$\Downarrow \quad dU + T^0 ds^0 = 0 \Leftrightarrow d(U + T^0 S^0) = 0$$

- Con trabajos a entropía cte., $ds^0 = -ds \Rightarrow \frac{d(U - T^0 S)}{dV} = 0$

- $d^2(U + U^0) = d^2U + d^2U^0 = d^2U = d^2(U + T^0 S^0) = d^2(U - T^0 S) > 0$

- Ani, como al ser diatérmica las paredes, las temperaturas serán iguales, se cumple:

En el equilibrio, se minimiza la función de Helmholtz a temperatura constante.

De todas las configuraciones de equilibrio con la T^0 , se elige aquella que minimice F

(Por eso se llama potencial de Helmholtz)

Vamos a tener nuestro problema:

$$F = F^1 + F^2 = F^1(T, V^1) + F^2(T, V^2)$$

$$\frac{\partial F}{\partial V^1} = \frac{\partial F^1}{\partial V^1} + \frac{\partial F^2}{\partial V^2} \frac{dV^2}{dV^1} = 0$$

⇓

$$P^1(V^1, T) = P^2(V^2, T); \text{ como ya sabemos}$$

• Veamos más utilidades de F : si yo extraigo un trabajo del sistema, $W = -\Delta U_T = -\Delta(U + U^*) =$

$$= -\Delta(U + T^* \Delta S^*). \text{ Como } \Delta S + \Delta S^* \geq 0, W \leq -\Delta(U - T^* \Delta S) \leq -\Delta(U - T \Delta S)$$

$$\downarrow$$
$$\Delta U^* = T^* \Delta S^*$$

$$\text{Ans: } \boxed{W_{\max} = -\Delta F}$$

a T de; el trabajo máximo que se puede extraer de un sistema es la variación de energía libre de Helmholtz.

Zmatek

En la siguiente sección se muestra la forma de calcular el trabajo máximo que se puede extraer de un sistema a temperatura constante.

ENTALPÍA H

$$H = U[P] = U + P \cdot V = H(S, P, N, \dots)$$

$$dH = T ds + V dP + \sum_i \mu_i dN_i$$

Ans:

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{P, N, \dots}; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{S, N, \dots}; \quad \mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i} \right)_{P, S, \dots}$$

• Recuerda que en sistemas de un componente a P cte.:

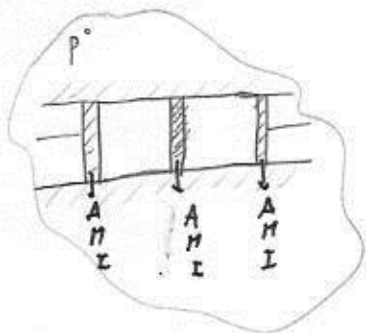
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$$

$$\delta Q = T ds \\ \int dH = \int T ds + V dP \quad \text{--- (1da.)}$$

$$\text{Ans, } dH = C_P dT \Rightarrow \Delta H = \int_1^2 C_P dT = Q$$

ΔH es el calor intercambiado a presión constante $\Delta H = \Delta U + P \Delta V + V \Delta P$

• Esto tiene también un principio de mínimos:



condiciones de equilibrio (Abilitación)

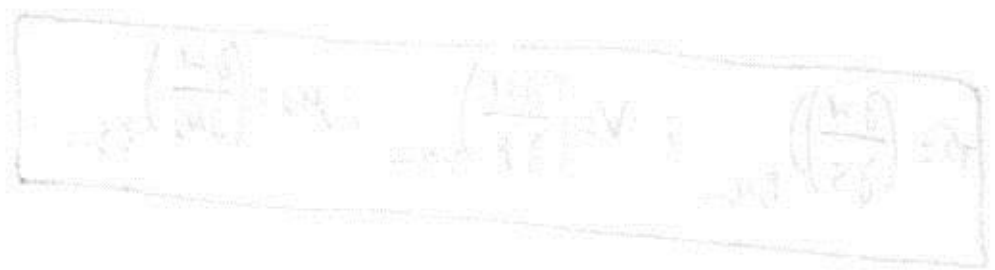
$$\begin{cases} d(U + V^0) = 0 \stackrel{!}{=} d(U - P^0 V^0) = d(U + P^0 V) = 0 \\ d^2(U + V^0) > 0; \quad d^2 U = 0; \quad d^2(U + P^0 V) > 0 \\ d(S + S^0) = 0 \end{cases}$$

En el equilibrio, se minimiza la entalpía a presión constante.

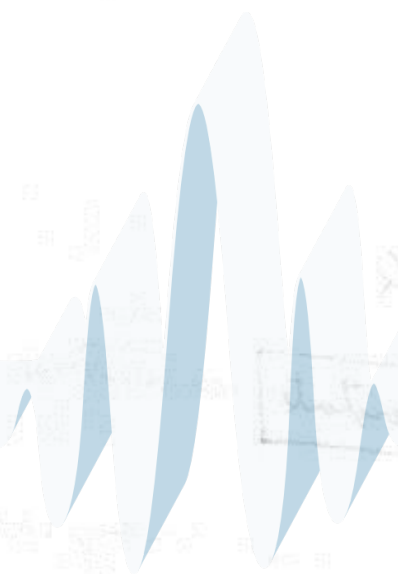
1. Um sistema de energia elétrica é formado por um conjunto de elementos que se interligam para produzir, transmitir e distribuir energia elétrica.

Um sistema de energia elétrica é formado por um conjunto de elementos que se interligam para produzir, transmitir e distribuir energia elétrica.

Um sistema de energia elétrica é formado por um conjunto de elementos que se interligam para produzir, transmitir e distribuir energia elétrica.



Um sistema de energia elétrica é formado por um conjunto de elementos que se interligam para produzir, transmitir e distribuir energia elétrica.



Zimatek

$$0 = (V \cdot 9 + V \cdot 1) - (V \cdot 9 - V \cdot 1) = 0 \Rightarrow V = 0$$

$$0 = (V \cdot 9 + V \cdot 1) - (V \cdot 9 - V \cdot 1) = 0 \Rightarrow V = 0$$

$$0 = (V \cdot 9 + V \cdot 1) - (V \cdot 9 - V \cdot 1) = 0 \Rightarrow V = 0$$



Um sistema de energia elétrica é formado por um conjunto de elementos que se interligam para produzir, transmitir e distribuir energia elétrica.

FUNCION DE GIBBS $G \rightarrow p, \mu, V, F$

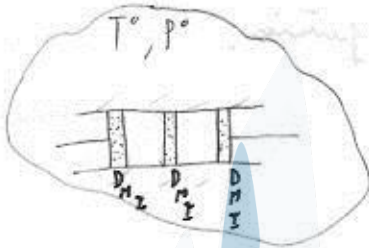
$G = U(T, P) = U - TS + PV = G(T, P, N, \dots)$

$$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dN_i$$

Ani:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N, \dots} ; V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N, \dots} ; \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, \dots}$$

Busquemos un principio de mínimo:



$$\begin{cases} d(U+U^\circ) = 0 \\ d^2(U+U^\circ) > 0 \\ d(S+S^\circ) = 0 \end{cases}$$

Ahora, $dU^\circ = T^\circ dS^\circ - P^\circ dV^\circ + \sum_i \mu_i^\circ dN_i^\circ$ (por ley de Hess)

↓ por cierre $d(S+S^\circ) = 0$

$$dU^\circ = -T^\circ dS + P^\circ dV$$

Ani: $d(U - T^\circ S + P^\circ V) = 0$. Usando lo mismo con d^2 :

En el equilibrio, se minimiza la función de Gibbs a temperatura y presión constante.

Veamos por qué se llama energía libre:

$$|W| = -\Delta U_T = -\Delta(U+U^\circ) =$$

Ahora, $\Delta U^\circ = T^\circ \Delta S^\circ - P^\circ \Delta V^\circ$; y $\begin{cases} \Delta S + \Delta S^\circ \geq 0 \\ \Delta V + \Delta V^\circ = 0 \end{cases} \Rightarrow |W| \leq -\Delta(U - T^\circ S + P^\circ V) = -\Delta(U - TS + PV)$

Ani, a P, T ctes., $|W|_{\text{máx}} = -\Delta G$

for allis, substituyo Euler en la definici3n de G:

$$G = U - TS + PV$$

$$G = TS - PV + \sum_i \mu_i N_i - TS + PV$$

$$G = \sum_i \mu_i N_i$$

y para una componente:

$$G = \mu \cdot N \Rightarrow \mu = \frac{G}{N} = g \quad \begin{array}{l} \text{(de ah3 el nombre de potencial qu3mico)} \\ \text{→ angulo l3n de Gibbs} \end{array}$$

A partir de aqu3 se construye toda la termodin3mica qu3mica.

Por: $\Delta H = \Delta G + T \Delta S = \Delta G - T \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} = \Delta H$ 2^a relaci3n de Gibbs - Helmholtz

An3logamente: $\Delta U = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{\Delta F}{T} \right)}{\partial T}$ 1^a relaci3n de Gibbs + Helmholtz

Zmatek

Handwritten notes in a box, mostly illegible due to blurring.

$$\Delta G = -T \Delta S$$

CÁLCULO TERMODINÁMICO

Estudien las derivadas segundas de la ecuación fundamental $U = U(S, V)$: Relacione N de grados de libertad

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} = - \frac{\partial P}{\partial V}$$

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} = \frac{\partial T}{\partial S}$$

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

Usando lo mismo con H se deduce

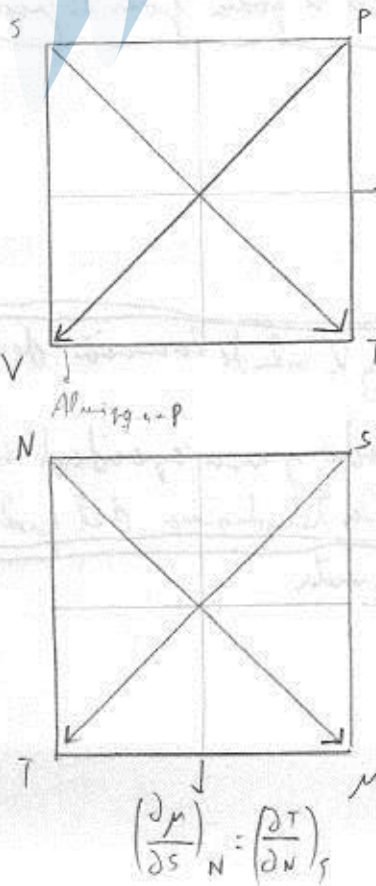
$$\boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P}$$

Pueden hacer lo mismo con el resto de transformadas. En total, si N no es etc., hay 7 potenciales

Termodinámicos \Rightarrow 21 relaciones entre derivadas \Rightarrow **Relaciones de Maxwell**

$N \neq 0 \Rightarrow$ potenciales $n = 7$

Esto se relaciona con el diagrama de Born: flecha de exterior a interior:



Cada sistema nos da una relación

(el signo de la derivada no se tiene en cuenta al leer la relación)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}$$

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_N = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_S$$

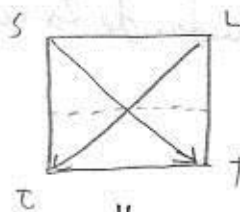
- [U, T, S]
- [U, P, V]
- [U, \mu, N]
- [H, T, P]
- [H, \mu, N]
- [A, P, V]
- [A, T, S]

Zimatek

Esto experimentalmente es interesante: se relacionan procesos aparentemente dispares.

P.ej. hilo:

$$U = U(S, L); \text{ con } \begin{cases} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_L \\ \tau = \left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_S \end{cases}$$



$$\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T = -\left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L$$

Añ, como al aumentar L absorbo calor, $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T < 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial \tau}{\partial T}\right)_L > 0$

Al aumentar la temperatura, la tensión se va a aumentar

A partir de estos resultados experimentales deducimos otros experimentos!!!

Cambios de tensión: en general, dada la ecuación fundamental, tendré sólo 3 derivadas segundas L.I.. Así, cualquier otra derivada segunda se podrá poner a prueba de 3 derivadas segundas, que se pueden elegir:

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

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

(utiliza C_p , α y κ se pueden determinar experimentalmente)

Como α y κ salen de la ecuación de estado, dar la ecuación de estado y una capacidad calorífica equivale a dar toda la termodinámica del problema

Ejemplo: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = f(C_p, \alpha, \kappa)$. Voy a esto:

1- Eliminar los potenciales termodinámicos

2- Si aparece μ , llevarlo al numerador y eliminarlo mediante Gibbs-Duhem ($d\mu = -sdT + v dP$)

3- Poner S al numerador y eliminarlo mediante las relaciones de Maxwell o derivadas por T
para gases ideales y líquidos $C_v = C_p - R(1/\gamma)$

4- Usar V al numerador

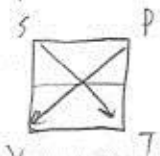
5- Si aparece C_v ; $C_v = C_p - TV \frac{\alpha^2}{\chi}$ Definición: $S = S(T, V)$: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$

Valores a nuestros casos:

$C_p > C_v$

1- $dU = Tds + v dP \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V = C_v + T \alpha V \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \Rightarrow C_p = C_v - TV \frac{\alpha^2}{\chi}$

2- ϕ

3-  $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V = \underline{V(1-\alpha)}$

Otros ejemplos:

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

Otros:

$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T}{\frac{T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V}} = - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \frac{T}{C_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{T}{C_v} \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = - \frac{T}{C_v} \frac{\alpha}{\chi}$

Ans: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \frac{T}{C_p - TV \frac{\alpha^2}{\chi}} \frac{\alpha}{\chi}$

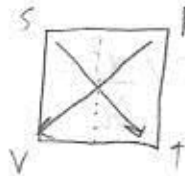
APLICACIONES

Esto sirve para muchas cosas.

1° - Cálculo de potenciales termodinámicos

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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \downarrow \begin{matrix} dU = Tds - PdV \end{matrix} = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P$$



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

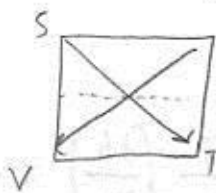
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P = -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} - P = T \frac{\alpha}{\chi} - P$$

$$dU = C_V dT + \left(T \frac{\alpha}{\chi} - P\right) dV$$

$$U(T, V) - U_0(T_0, V_0) = \int_{T_0}^T C_V dT + \int_{V_0}^V \left[\frac{\alpha}{\chi} - P\right] dV \rightarrow \text{Halla } U_0 \text{ a partir del experimento}$$

$$u: \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = C_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T \downarrow \begin{matrix} dH = Tds + VdP \end{matrix} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$



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

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

$$dH = C_P dT + V(1 - \alpha T) dP$$

$$H(T, P) - H_0(T_0, P_0) = \int_{T_0}^T C_P dT + \int_{P_0}^P V(1 - \alpha T) dP$$

igual con cualquier potencial

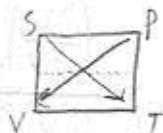
2º. Calor en compresión isotérmica

$$\delta Q = T dS$$

Cojo T y P:

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

Necesito conocer $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$:



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

$$Q = - \int_{P_0}^P T \alpha V dP$$

3º. Variación de T en compresión adiabática

Adiabática $\Leftrightarrow \delta Q = 0$

$$dU + PdV = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + PdV =$$

$$= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV = C_V dT + T \frac{\alpha}{\kappa} dV = 0$$

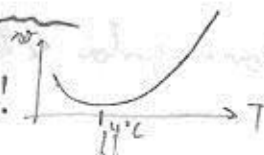
$T \frac{\alpha}{\kappa} = P$ (Mayer)

$$dT = - \frac{T \alpha}{C_V \kappa} dV : \text{ si el sistema se comprime, } dV < 0 \Rightarrow dT > 0 \Rightarrow \text{El sistema aumenta su temperatura}$$

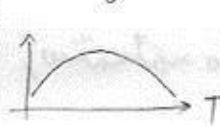
por lo general
 $\alpha > 0$ (cuando aumenta T, aumenta V)
 $C_V > 0$ (cuando disminuye V, aumenta T)

$$\Delta T = - \int_{V_0}^V \frac{T \alpha}{C_V \kappa} dV$$

El agua ocurre lo contrario!



→ lo opuesto de esto, ya que al bajar V, baja T



→ El agua muy fría flota: el agua se expande al congelarse por arriba, no por abajo.

SHIELD
 0°C
 4°C

4° - Expansión libre brusca frente a vacío: ΔT ?

Via $W=0$ (q. efectuado) $\Rightarrow \Delta U=0$
 $Q=0$ (q. es neta)

Ante recuento $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V dV = dT$ (como V y q a lo largo todo que varía)

lleva el potencial al momento: $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V} = -\frac{1}{c_v} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{c_v} [T \frac{\alpha}{\kappa} - P] dV$

Ante $\Delta T = -\int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{c_v} (T \frac{\alpha}{\kappa} - P) dV$

Para un gas ideal debe ser 0: $P \cdot V = nRT$. Ante $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{PV} = \frac{1}{T}$

\downarrow (q. $V=V(T)$) $V = \frac{nRT}{P}$

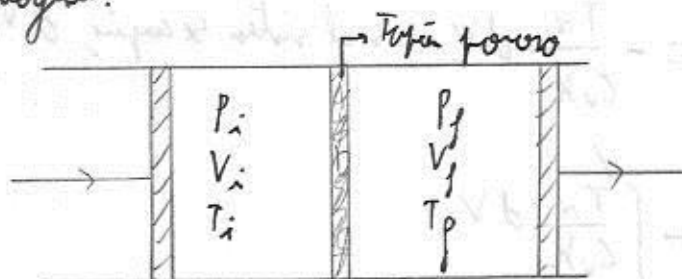
$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{P^2} \frac{nRT}{V} = -\frac{1}{P} \frac{nRT}{PV}$

Ante $T \frac{\alpha}{\kappa} - P = \frac{T}{T} P - P = 0$, como debe ser

En el laboratorio, esto es útil para medir cuánto se aparta un gas de la idealidad

5° - Proceso de Joule-Thomson / Joule-Kelvin / tapón poroso

Muy útil en criogenia:



Hay un gas a la izquierda que con un pistón se lleva al compartimento de la derecha a través del tapón poroso.

Si el gas es ideal, al ser un punto matemático, su T no varía (pasa sin tener que expandir)

Si el compresor trabaja a P cte. ^{→ el compresor sujeta a 30 atm}; y llena todo el gas a la salida:

$$W = P_i V_i \quad (\text{el valor final } > 0 \text{ y } \text{llena todo el gas})$$

y se realiza un trabajo sobre el pistón de la derecha, que vale; análogamente:

$$W = -P_f V_f$$

$$\text{Así, } V_f = V_i + P_i V_i - P_f V_f$$

$$V_f + P_f V_f = V_i + P_i V_i \stackrel{dp.}{\Rightarrow} H_f = H_i$$

Notese que aunque $\Delta H = 0$, el proceso, al ser irreversible, no es a H cte. (durante el proceso H no está definido)

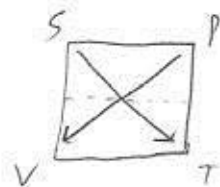
$$\text{Me interesa cómo varía } T: \quad dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H dP$$

A $\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H$ se le conoce como coeficiente de Joule-Kelvin. Calculemoslo:

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

$$\text{Ahora, como } Q_P = \Delta H: \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P$$

$$\text{Además, } dH = T ds + V dP \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = T \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_T + V =$$



$$= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P + V = -TV\alpha + V$$

$$\text{Por tanto, } \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_H = - \frac{V}{C_P} [1 - T\alpha] \Rightarrow \Delta T = \int_{P_i}^{P_f} \frac{V}{C_P} [T\alpha - 1] dP$$

Dependiente del signo de $T\alpha - 1$, ΔT es positivo o negativo. Hay una temperatura de inversión $T_i = \frac{1}{\alpha}$

Para un gas ideal, $\alpha = \frac{1}{T}$ y $\Delta T = 0$; lo que no es ninguna sorpresa.



Zimatek

JACOBIANOS \rightarrow Curved - \rightarrow long - \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow

Si derivamos al determinante del jacobiano de (u, v) por $\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)}$, cumple:

$$1. \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}$$

$$2. \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(s, t)} \frac{\partial(s, t)}{\partial(x, y)}$$

$$3. \frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}}$$

$$4. \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)}$$

Estadística es interesante:

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p$$

$$\kappa = - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T$$

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

\rightarrow con las variables son T y P , la función natural es la de Gibbs

Zimaterk

Ejemplo: demostrar $C_p - C_v = T v \frac{\alpha^2}{\kappa}$

$$C_v = T \frac{\partial(S, v)}{\partial(T, v)} = T \frac{\partial(S, v)}{\partial(T, P)} \bigg/ \frac{\partial(T, v)}{\partial(T, P)} = T \frac{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p & \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p & \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_p & \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_T \\ \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p & \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \end{vmatrix}} =$$

$$= T \frac{\begin{vmatrix} \frac{C_p}{T} - \alpha v & \\ \alpha v & -\kappa v \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & 0 \\ \alpha v & -\kappa v \end{vmatrix}} = T \frac{+\kappa v \frac{C_p}{T} + \alpha^2 v^2}{+\kappa v} = C_p - \frac{\alpha^2 v}{\kappa} T$$

$$\text{Ans: } C_p - C_v = \frac{\alpha^2 v}{\kappa} T \text{ (Q.E.D.)}$$



Zimatek

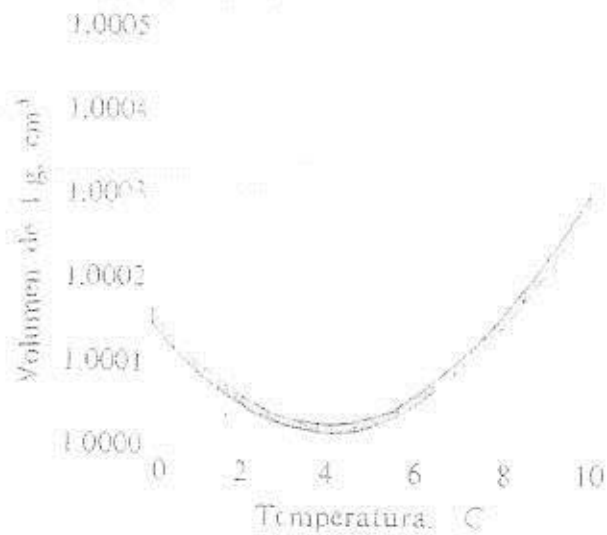


Fig. 14.8 Volumen de un gramo de agua en el intervalo de temperaturas desde 0 °C hasta 10 °C, en el que se muestra el comportamiento anómalo de la dilatación térmica. El coeficiente de dilatación volumétrica entre 0 °C y 4 °C es negativo.

Tabla 14.3 Densidad y volumen del agua

Temperatura, °C	Densidad, g·cm ⁻³	Volumen de 1 gramo, cm ³
0	0.99984	1.00016
1	0.99997	1.00003
4	0.99970	1.00030
10	0.99820	1.00180
20	0.98804	1.01210
30	0.97486	1.02579
40	0.95835	1.04346

Zimatek