

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE FLUIDOS PUROS

Cuando tenemos un fluido puro en una sola fase, tenemos 2 grados de libertad. Si especificamos dos propiedades intensivas (ej. T y P), el resto de las propiedades intensivas quedan determinadas (ej. U , H , S)

Esto nos lleva a deducir que deben existir ciertas relaciones entre las propiedades termodinámicas, que las combinan matemáticamente.

Dichas relaciones se denominan relaciones fundamentales de la termodinámica. ['fundamentales' < --- > 'validez general']

RELACIONES FUNDAMENTALES

Cuando resolvimos problemas de ciclos de potencia o de refrigeración, utilizamos diagramas P-V, pero también vimos la existencia de diagramas T-S, T-H y H-S

¿De dónde salen los valores de estos diagramas y las curvas trazadas?

RELACIONES FUNDAMENTALES

La idea es relacionar las funciones de estado medibles (P , T y V o ρ) con las funciones de estado no medibles (H , U y S , aunque faltan dos más...).

Ya habíamos definido que para la energía interna U :

$$\left. \begin{aligned} dU &= dQ_{rev} + dW_{rev} \\ dU &= TdS - PdV \end{aligned} \right\} U = f(S, V)$$

También sabíamos que la diferencial total de una función era:

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

Por lo tanto:

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

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

RELACIONES FUNDAMENTALES

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

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

DE ESTA MANERA
RELACIONAMOS VARIABLES
MEDIBLES EN EL
LABORATORIO CON
VARIABLES NO MEDIBLES
O "IMAGINARIAS"

PROPIEDADES TERMODINAMICAS DE FLUIDOS PUROS

Tomamos un **sistema cerrado** formado por **1 mol** de una **sustancia pura** en estado homogéneo (**1 fase**) que sufre un **proceso reversible** que lo lleva desde un estado inicial a un estado final conocidos.

Balance de entropía:

$$\left. \begin{array}{l} dS = \frac{dQ^{rev}}{T} \quad \text{es decir: } dQ^{rev} = TdS \\ \text{Balance de energía: } dU = dQ^{rev} + dW^{rev} \end{array} \right\} \boxed{dU = TdS - PdV}$$

Si el sistema está formado por n moles:

$$\boxed{d(nU) = Td(nS) - Pd(nV)}$$

$$\boxed{U = f(S, V)}$$

S y V son variables canónicas de U

De la definición de entalpía: $H = U + PV$

$$dH = \underbrace{dU}_{\text{red}} + PdV + VdP \longrightarrow dH = TdS + VdP \longrightarrow d(nH) = Td(nS) + (nV)dP$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$H = f(S, P)$$

S y P son variables canónicas de H

Definimos la función de Helmholtz: $A = U - TS$

$$dA = \underbrace{dU}_{\text{red}} - TdS - SdT \longrightarrow dA = -PdV - SdT \longrightarrow d(nA) = -Pd(nV) - (nS)dT$$

$$A = f(V, T)$$

V y T son variables canónicas de A

Definimos la energía de Gibbs: $G = H - TS$

$$dG = \underbrace{dH}_{dH = TdS + VdP} - TdS - SdT \longrightarrow dG = VdP - SdT \longrightarrow d(nG) = (nV)dP - (nS)dT$$

$$dH = TdS + VdP$$

$$G = f(P, T)$$

P y T son variables canónicas de G

La dependencia de G con T y P (variables **fácilmente medibles**), la transforma en una propiedad termodinámica de enorme utilidad.

RELACIONES DE MAXWELL

El diferencial de una función $F(x,y)$ es:
$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy$$

Si $F(x,y)$ es una función de estado, entonces, dF es una diferencial exacta.

La condición necesaria y suficiente de 'exactitud' para dF es la siguiente:

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$$

(las segundas derivadas parciales cruzadas deben ser iguales)

Aplicando la condición $\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x}$ a las funciones U, H, A y G, recordando que

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x dy \quad , \text{ se obtiene lo siguiente:}$$

$$dU = TdS - PdV \longrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V}$$

$$dH = TdS + VdP \longrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P}$$

$$dA = PdV - SdT \longrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V}$$

$$dG = VdP - SdT \longrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}$$

Estas ecuaciones son las relaciones de MAXWELL

Variación de S con P y V

VARIACION DE ENTROPÍA DE UN GAS IDEAL CON LA PRESIÓN

La relación de Maxwell $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ indica que podemos calcular el efecto de P sobre S a través de relaciones volumétricas PVT

Ejemplo:

Para un **gas ideal**: $PV = RT \longrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} \longrightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S^{\text{gi}}}{\partial P}\right)_T = -\frac{R}{P}}$

VARIACION DE LA ENTALPÍA CON LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA

Si partimos de que:

$$H = f(T, P)$$

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

Y a su vez, de lo que vimos antes:

$$dH = TdS + VdP \quad \longrightarrow \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

De las relaciones de Maxwell sabemos que: $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

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

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dP + C_p dT$$

VARIACION DE LA ENTROPÍA CON LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA

Si partimos de que:

$$S = f(T, P)$$

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

$$dH = TdS + VdP$$

A P cte

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


Entonces nos queda que: $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}$

Mientras que de las relaciones de Maxwell: $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

Entonces:

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

VARIACION DE S Y H PARA GASES IDEALES

ENTALPÍA

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP + C_p dT$$

ENTROPÍA

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

Si usamos GI: $PV = RT \rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{R}{P}$

$$dH = \left[V - T \frac{R}{P} \right] dP + C_p dT$$

$$dH^{GI} = C_p dT$$

$$dS^{GI} = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P}$$

VARIACION DE S Y H PARA SOLIDOS Y LIQUIDOS

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

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

Para un sólido o un líquido (alejado del punto crítico): $\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

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

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

Si el sólido o líquido son incompresibles $\rightarrow \beta=0$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = V \cong 0$$

Las dos ecuaciones previas establecen que **la entalpía y la entropía de un material incompresible no dependen de la presión.**

VARIACION DE S Y H PARA SOLIDOS Y LIQUIDOS

ENTALPÍA

$$dH = \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP + C_p dT$$

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

$$dH = (1 - \beta T)V dP + C_p dT$$

ENTROPÍA

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

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

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - \beta V dP$$

ENERGÍA INTERNA COMO FUNCIÓN DE T Y V

$$U = f(T, V)$$

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

De la primera ley tenemos que: $dU = TdS - PdV$

Por lo tanto a T cte.

De Maxwell sabemos que:

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

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

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



$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV$$

ENTROPÍA COMO FUNCIÓN DE T Y V

$$S = f(T, V)$$

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

De la primera ley tenemos que: $dU = TdS - PdV$

Por lo tanto a V cte.

De Maxwell sabemos que:

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

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

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

PARA LÍQUIDOS Y SÓLIDOS

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}$$

$$dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P \right] dV$$

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

$$dU = C_V dT + \left[T \frac{\beta}{\kappa} - P \right] dV$$

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + \frac{\beta}{\kappa} dV$$

VARIABLES CANÓNICAS

$$dU = TdS - PdV \text{ entonces } U = f(S, V)$$

$$dH = TdS + VdP \text{ entonces } H = f(S, P)$$

$$dA = -PdV - SdT \text{ entonces } A = f(V, T)$$

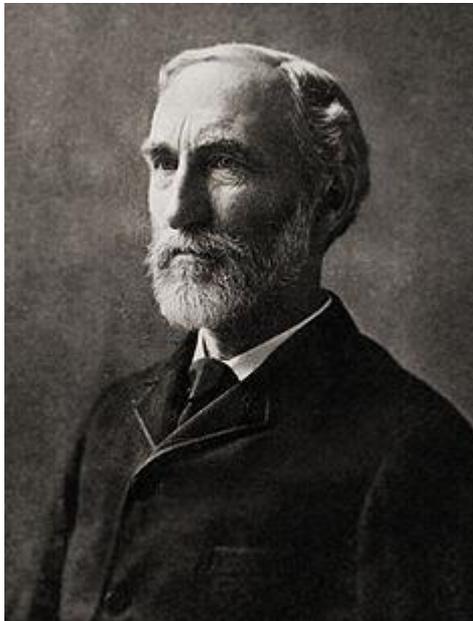
$$dG = VdP - SdT \text{ entonces } G = f(P, T)$$

LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS COMO FUNCIÓN GENERADORA

$$dG = VdP - SdT$$

$$G = H - TS$$

$\frac{G}{RT}$ = ENERGÍA LIBRE DE GIBBS ADIMENSIONAL



JOSIAH WILLIARD GIBBS (1839-1903)

Físico estadounidense fundador, junto a Maxwell y a Boltzmann de la Mecánica Estadística.

LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS COMO FUNCIÓN GENERADORA

$$dG = VdP - SdT$$

$$G = H - TS$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}dG - \frac{G}{RT^2}dT$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{1}{RT}(VdP - SdT) - \frac{H - TS}{RT^2}dT$$

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{S}{RT}dT - \frac{H}{RT^2}dT + \frac{S}{RT}dT$$

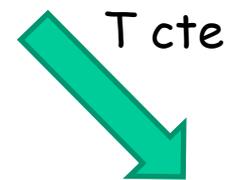
$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT}dP - \frac{H}{RT^2}dT$$

LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS COMO FUNCIÓN GENERADORA

$$d\left(\frac{G}{RT}\right) = \frac{V}{RT} dP - \frac{H}{RT^2} dT$$



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



$$\left[\frac{\partial\left(\frac{G}{RT}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{RT^2}$$

LA ENERGÍA LIBRE DE GIBBS COMO FUNCIÓN GENERADORA

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

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{G}{RT} \right)}{\partial T} \right]_P = - \frac{H}{RT^2}$$

$$G = H - TS$$

$$S = \frac{H}{T} - \frac{G}{T}$$

$$\frac{U}{RT} = \frac{H}{RT} - \frac{PV}{RT}$$

$$\frac{S}{R} = \frac{H}{RT} - \frac{G}{RT}$$

Esto implica que si yo propongo una función para G/RT , podré derivar el resto de las funciones de estado desde allí por simple derivación o álgebra