



TEMA 11

FORMALISMO TERMODINÁMICO, CONDICIONES DE EQUILIBRIO Y REPRESENTACIONES TERMODINÁMICAS

- 1. INTRODUCCIÓN**
- 2. FORMALISMO TERMODINÁMICO**
- 3. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE UN SISTEMA MEDIANTE LA REPRESENTACIÓN ENERGÉTICA**
- 4. REPRESENTACIÓN ENTRÓPICA**
- 5. CONDICIONES GENERALES DE EQUILIBRIO DE UN SISTEMA TERMODINÁMICO**
(METODOLOGÍA GENERAL PARA SU DETERMINACIÓN)
- 6. APLICACIÓN A UN SISTEMA AISLADO**
(REPRESENTACIÓN ENTRÓPICA)
- 7. CONDICIONES DE EQUILIBRIO TÉRMICO Y MECÁNICO**
- 8. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO DENTRO DEL MARCO DE LA REPRESENTACIÓN ENERGÉTICA**



REFERENCIAS



* *J. Aguilar Peris (Curso de Termodinámica):*

Capítulo 9: (Aplicaciones conjuntas de los dos principios de la Termodinámica)

* *M.W. Zemansky y R.H. Dittman (Calor y Termodinámica):*

Capítulo 9: (Sustancias puras)



1. INTRODUCCIÓN

** Desarrollo formal de la Termodinámica (Dos principios fundamentales)*

→ *Estudio termodinámico de un sistema cualquiera*

→ *Es necesario desarrollar una metodología apropiada para el estudio termodinámico de cualquier sistema*

→ *Objetivo: Exponer uno de los posibles métodos para obtener una información completa del comportamiento termodinámico*

⇒ *Formalismo termodinámico*



2. FORMALISMO TERMODINÁMICO

- Estudio termodinámico de un sistema:

1º Elección de las variables de estado (independientes)

- Análisis del sistema:

a)- Evaluación de las variables dependientes (funciones de estado)

b)- Determinación de las propiedades energéticas

c)- Determinación de las propiedades térmicas

d)- Deducción de las ecuaciones de los diferentes procesos

e)- Estudio del sentido de evolución hacia el equilibrio

f)- Caracterización del estado de equilibrio

g)- Análisis de las condiciones de estabilidad del sistema

→ ***Metodología: Determinación de una serie de funciones de estado en función de determinadas variables***

→ ***Funciones de estado = Potenciales termodinámicos (Variables naturales)***



3. ANÁLISIS TERMODINÁMICO DE UN SISTEMA MEDIANTE REPRESENTACIÓN ENERGÉTICA

* *Primer Principio* →

Primera función que tiene carácter de potencial termodinámico: Energía interna (U)

$$U = U(S, V, M \dots)$$

* *Expresión del Primer Principio:* $dU = TdS - pdV + BdM + \dots$

a) Evaluación de las variables dependientes (funciones de estado):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, M, \dots} = T \Rightarrow T = T(S, V, \dots)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, M, \dots} = -p \Rightarrow p = p(S, V, \dots)$$

b), c) Determinación de las propiedades energéticas y térmicas:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V, M, \dots} = \frac{T}{C_V} \Rightarrow C_V = C_V(S, V, \dots)$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S, M, \dots} = \frac{1}{\kappa_S V} \Rightarrow \kappa_S = \kappa_S(S, V, \dots)$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} \Rightarrow \beta = \beta(S, V, \dots)$$



$$C_P = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = C_V + T (p\beta)^2 V \kappa_T$$

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}$$

$$\kappa_T = \kappa_T(S, V, \dots)$$

$$C_P = C_P(S, V, \dots)$$

$$\alpha = p\beta\kappa_T \Rightarrow \alpha = \alpha(S, V, \dots)$$

d) Ecuaciones de diferentes procesos:

- **Proceso isoterma:** $T(S, V, \dots) = \text{Cte.}$
- **Proceso isóbaro:** $p(S, V, \dots) = \text{Cte.}$
- **Proceso isócoro:** $V = \text{Cte.}$
- **Proceso adiabático** $S = \text{Cte.}$

e) Estudio del sentido de evolución hacia el equilibrio y f) Caracterización del estado de equilibrio \leftrightarrow Serán tratadas al final de esta lección

g) Análisis de las condiciones de estabilidad del sistema

- Sistema termodinámico (p, V, T) :

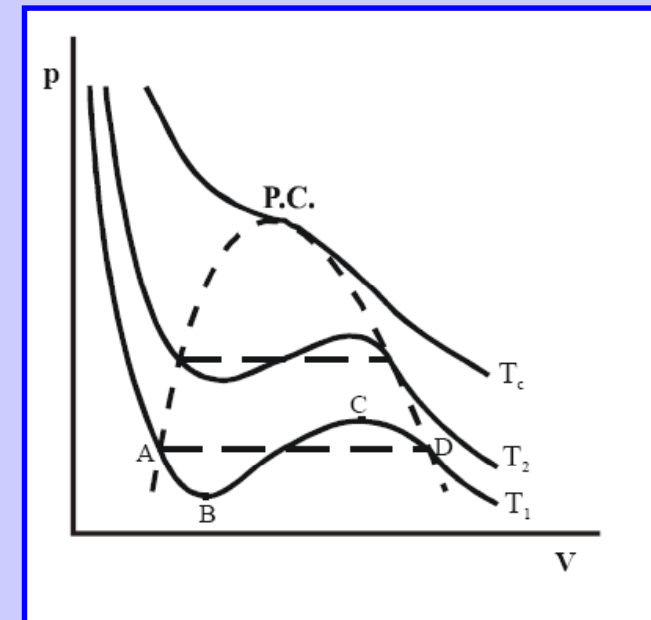
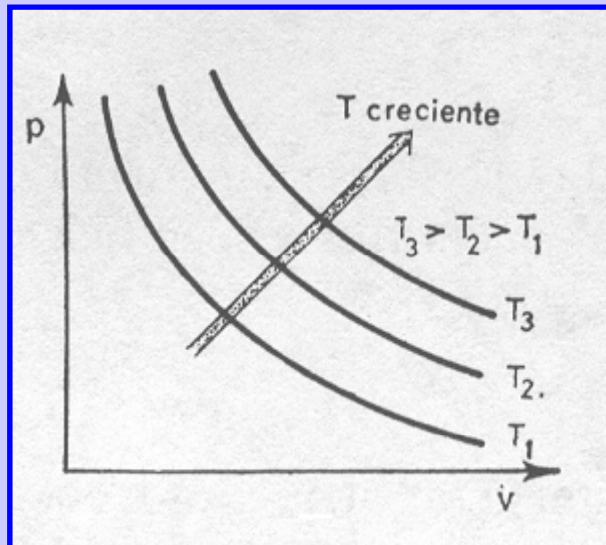
$$C_p > 0$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T < 0$$



- * *Compruebe que la ecuación de estado de un gas ideal monoatómico satisface el criterio de estabilidad.*
- * *Compruebe que la ecuación de estado de Van der Waals no satisface el criterio de estabilidad ($K_T > 0$) para todos los valores de los parámetros. Dibuje las isothermas e indique la región de inestabilidad.*

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$





El sistema se ha estudiado sobre la base de la función energía interna como potencial termodinámico → Representación Energética

- $U = U(S, V, M, \dots)$ es una función extensiva (Función homogénea de grado 1)

$$U = TS - pV + BM + \dots$$

Ecuación de Euler de la representación energética

Diferencial de la ecuación de Euler:

$$\Rightarrow dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + BdM + MdB + \dots$$

Ecuación de Gibbs:

$$dU = TdS - pdV + BdM + \dots$$

$$\Rightarrow SdT - Vdp + MdB + \dots = 0$$

Ecuación de Gibbs-Duhem de la representación energética



** La ecuación fundamental, en la **representación energética**, de cierto sistema hidrostático viene dada por:*

$$U = \frac{S^3}{27AnV}$$

*donde **A** es una constante.*

*Halle la ecuación térmica de estado así como **C_v**, **C_p**, **α**, **κ_T** del sistema.*



4. REPRESENTACIÓN ENTRÓPICA

* *Segundo Principio* → *Entropía (S) tiene carácter de potencial termodinámico*

$$S = S(U, V, M, \dots)$$

* *Ecuación de Gibbs:*

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{B}{T} dM + \dots$$

* *Se deduce :*

a) Evaluación de las variables dependientes (funciones de estado):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V, M, \dots} = \frac{1}{T} \Rightarrow T = T(U, V, \dots)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U, M, \dots} = \frac{p}{T} \Rightarrow p = p(U, V, \dots)$$

b), c) Determinación de las propiedades energéticas y térmicas:

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right)_{V, M, \dots} = \left(\frac{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}{\partial U} \right)_{V, M, \dots} = -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_{V, M, \dots} = -\frac{1}{T^2 C_V} \Rightarrow C_V = C_V(U, V, \dots)$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{P} \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial U} \right)_V}{\left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V} \Rightarrow \beta = \beta(U, V, \dots)$$



d) Las ecuaciones de los procesos serán:

- **Proceso isoterma: $T(U, V, \dots) = Cte$**
- **Proceso isóbaro: $p(U, V, \dots) = Cte$**
- **Proceso isócoro: $V = Cte$**
- **Proceso adiabático $S = Cte$**

El sistema se ha estudiado sobre la base de la función entropía como potencial termodinámico \rightarrow Representación Entrópica

- $S = S(U, V, M, \dots)$ es una función extensiva (Función homogénea de grado 1)

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{p}{T}V - \frac{B}{T}M - \dots$$

Ecuación de Euler de la representación entrópica

\Rightarrow Ecuación de Gibbs-Duhem de la representación entrópica:

$$Ud\left(\frac{1}{T}\right) + Vd\left(\frac{p}{T}\right) - Md\left(\frac{B}{T}\right) - \dots = 0$$



* *La energía interna molar de una sustancia pura viene dada por:*

$$U = \frac{3}{2} pV$$

y su ecuación térmica de estado es:

$$p = AVT^4$$

siendo A una constante.

*Determine la ecuación fundamental en la **representación entrópica**, $S=S(U,V)$, salvo una constante aditiva.*



5. CONDICIONES GENERALES DE EQUILIBRIO DE UN SISTEMA TERMODINÁMICO

(Metodología para su determinación)

- *Estudio de las condiciones de equilibrio de los sistemas termodinámicos:*

→ *Método de Gibbs (Traslación a la Termodinámica del método de análisis de las condiciones de equilibrio de un sistema en mecánica) ↔ Desplazamiento virtual compatible con las condiciones de ligadura que soporta el sistema (p.j. aislado térmicamente, a presión o volumen Cste., etc.)*

⇒ *Evolución y análisis del proceso de tendencia al equilibrio mediante la ecuación general de la Termodinámica (Ecuación de Gibbs)*

⇒ *Obtención de las características que determinan la tendencia hacia el equilibrio del sistema como sus condiciones de equilibrio*

$$TdS \geq dU - \sum_i A_i da_i + \text{Ecuaciones de ligaduras}$$



6. APLICACIÓN A UN SISTEMA AISLADO (Representación entrópica)

* Sistema pVT aislado : → Empleo de la representación entrópica $S = S(U, V)$

- Sistema de ecuaciones: $TdS \geq dU + pdV$

Condiciones de ligadura: $dU = 0$; $dV = 0$

- Resolución:

a) Sentido de evolución del sistema es: $dS > 0$

El incremento de entropía marca la evolución hacia el equilibrio de un sistema aislado (Formulación del 2º Principio para procesos irreversibles)

1º Postulado de la Termodinámica:

Un sistema aislado alcanza un estado de equilibrio y no se aparta de él espontáneamente

¿ *Cómo podemos justificar este comportamiento mediante la función entropía ?*

→ *Una condición suficiente para que finalice la evolución del sistema es que la función entropía alcance un **máximo local** compatible con las ligaduras impuestas*



\Rightarrow *El estado de equilibrio viene determinado por un máximo local de la entropía \rightarrow “Principio extremal de la entropía”*

b) Estado final de equilibrio:

$$dS_{\text{equil.}} = 0$$

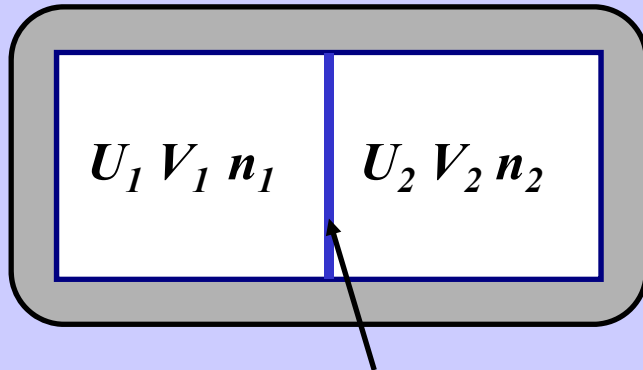
$$d^2S < 0$$

(máximo local)



7. CONDICIONES DE EQUILIBRIO TÉRMICO Y MECÁNICO

Sistema aislado:



Pared diatérmica y fija

Desplazamiento virtual = Intercambio de energía (Calor) entre los dos subsistemas

$$U = Cte. \Rightarrow dU_1 + dU_2 = 0$$

$$V_1 = Cte. ; V_2 = Cte.$$

$$n_1 = Cte. ; n_2 = Cte.$$

*** Ecuación de Gibbs:**

$$dS = dS_1 + dS_2 = \frac{dU_1}{T_1} + \frac{dU_2}{T_2} = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

a) Evolución hacia el equilibrio térmico: Signo >0

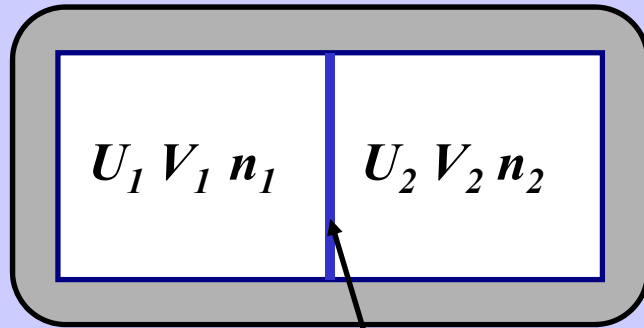
$$\text{si } T_1 > T_2 \Rightarrow dU_1 < 0$$

$$\text{si } T_1 < T_2 \Rightarrow dU_1 > 0$$

→ La energía térmica fluye de las temperaturas altas a las más bajas.

b) Equilibrio térmico: Signo =0

$$T_1 = T_2$$



*Pared diatérmica y **móvil***

Desplazamiento virtual = Intercambio de energía (Calor + Trabajo) entre los dos subsistemas

$$U = \text{Cte.} \Rightarrow dU_1 + dU_2 = 0$$

$$V = \text{Cte.} \Rightarrow dV_1 + dV_2 = 0$$

$$n_1 = \text{Cte.} ; n_2 = \text{Cte.}$$

** Ecuación de Gibbs:*

$$dS = dS_1 + dS_2 = dU_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + dV_1 \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \geq 0$$

Si el equilibrio térmico ya se ha satisfecho ($T_1=T_2$), del equilibrio mecánico se puede decir:

a) Evolución hacia el equilibrio mecánico: Signo >0

$$\text{si } p_1 > p_2 \Rightarrow dV_1 > 0$$

$$\text{si } p_1 < p_2 \Rightarrow dV_1 < 0$$

→ El volumen del gas a menor presión disminuye

b) Equilibrio mecánico: Signo =0

$$p_1 = p_2$$



8. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE EQUILIBRIO DENTRO DEL MARCO DE LA REPRESENTACIÓN ENERGÉTICA

- *Las representaciones entrópica y energética son en definitiva análogas*
⇒ *Realización de un estudio paralelo de las condiciones de equilibrio de un sistema termodinámico: $U=U(S,V,...)$*

Sistema de ecuaciones: $dU \leq TdS - pdV$

Condiciones de ligadura: $dS = 0$; $dV = 0$

- *Resolución:*

a) Sentido de evolución del sistema es: $dU < 0$

La disminución de energía marca la evolución hacia el equilibrio de un sistema aislado

⇒ *Principio de mínimo de la energía interna*

b) Estado final de equilibrio: $dU_{\text{equil.}} = 0$ $d^2U > 0$ (*mínimo local*)

⇒ *Equivalencia entre ambas representaciones*