

# TERMODINÁMICA

---

*Universidad Nacional Mayor de San Marcos*  
*Facultad de Ciencias Físicas*

EDITADO POR: JOSÉ AVALOS

---

ÚLTIMA ACTUALIZACIÓN: 16 DE ENERO DE 2023

# Índice general

<b>1. Ecuaciones de Estado</b>	<b>3</b>
1.1. Ecuación de estado térmica . . . . .	3
1.2. Ecuación de estado calórica . . . . .	3
1.3. Proceso Isotérmico ( $T=\text{cte}$ ) . . . . .	4
1.4. Proceso Isobárico ( $p=\text{cte}$ ) . . . . .	4
1.5. Proceso Isocórico . . . . .	5
<b>2. Energía interna</b>	<b>6</b>
2.1. Trabajo calorífico elemental . . . . .	6
<b>3. Primera ley de la termodinámica</b>	<b>8</b>
3.1. Funciones termodinámicas . . . . .	8
3.2. Aplicación de la primera ley de la Termodinámica . . . . .	8
3.3. Primera ley para un sistema abierto . . . . .	11
<b>4. Segunda ley de la termodinámica</b>	<b>12</b>
4.1. Entropía . . . . .	12
<b>5. Ecuación Fundamental de la termodinámica</b>	<b>13</b>
5.1. Expresión analítica para entropía con gas ideal . . . . .	13
5.2. Energía interna para un sistema cerrado . . . . .	14
5.3. Energía libre de Helmholtz para un sistema cerrado . . . . .	15
5.4. Entalpía para un sistema cerrado . . . . .	15
5.5. Energía de Gibbs para un sistema cerrado . . . . .	16
<b>6. Segunda Ley de la termodinámica para un sistema abierto monocomponente</b>	<b>18</b>
6.1. Energía interna para un sistema abierto monocomponente . . . . .	18
6.2. Energía libre de Helmholtz para un sistema abierto monocomponente . . . . .	19
6.3. Entalpía para un sistema abierto monocomponente . . . . .	20
6.4. Energía de Gibbs para un sistema abierto monocomponente . . . . .	20
<b>7. Relaciones Termodinámicas de Maxwell</b>	<b>22</b>
7.1. Energía interna . . . . .	22
7.2. Energía libre de Helmholtz . . . . .	23
7.3. Entalpía . . . . .	23

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	2
7.4. Energía de Gibbs . . . . .	24
<b>8. Tercera ley de la termodinámica</b>	<b>26</b>
8.1. Capacidad calorífica a presión constante . . . . .	26
8.2. Postulación de Nernst . . . . .	27
8.3. Consecuencias de la tercera ley . . . . .	27
<b>9. Condiciones de Equilibrio de dos fases de un sistema termodinámico monocomponente</b>	<b>29</b>
9.1. Condiciones del sistema . . . . .	30
9.2. Condiciones de equilibrio . . . . .	31

# Capítulo 1

## Ecuaciones de Estado

Las ecuaciones de estado modelan el comportamiento de una sustancia y se pueden representar de la siguiente manera:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.1)$$

donde:

- $p$  es la presión.
- $V$  es el volumen.
- $T$  es la temperatura.

### 1.1. Ecuación de estado térmica

Partiendo de la ley de gas ideal:

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (1.2)$$

la cual podemos expresar de la siguiente forma:

$$pV = nRT \quad (1.3)$$

la cual es conocida como **ecuación de Clapeyron-Mendeleiev**. Donde:

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\text{masa de la sustancia}}{\text{masa molar}} \quad (1.4)$$

### 1.2. Ecuación de estado calórica

La ecuación de estado calórica se expresa de la siguiente forma:

$$U = U_0 + C_v(T - T_0) \quad (1.5)$$

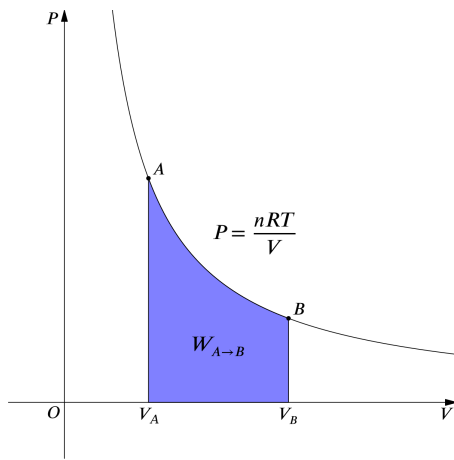
esta ecuación se demostrará mas adelante.

- $U$  es la energía interna.
- $C_v$  es la capacidad calorífica a  $V = cte$ .

## Procesos Termodinámicos

- Isotérmico ( $T = cte$ ).
- Isobárico ( $p = cte$ ).
- Isocórico ( $V = cte$ ).
- Politrópico ( $C = cte$ ).
- Adiabático ( $C = \frac{\delta Q}{dT} = 0$ ).

### 1.3. Proceso Isotérmico (T=cte)



Partiendo de la ecuación de Clapeyron-Mendeleiev, como  $T = cte$  entonces  $nRT = c_1$

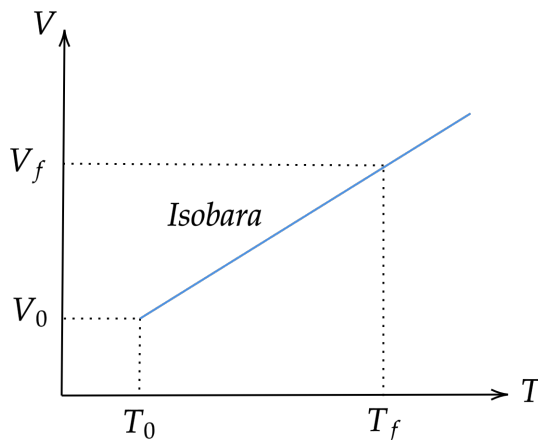
$$pV = nRT = c_1$$

De modo que:

$$pV = c_1 \rightarrow p = \frac{c_1}{V} = p(V) \quad (1.6)$$

donde  $c_1 = nRT$ .

### 1.4. Proceso Isobárico (p=cte)



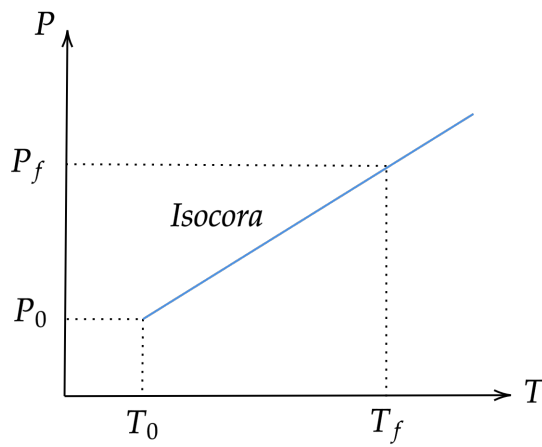
Partiendo de la ecuación de Clapeyron-Mendeleiev, como  $p = cte$  entonces:

$$pV = nRT \rightarrow V = \frac{nRT}{p}$$

donde  $\frac{nR}{p} = cte = c_2$ , entonces:

$$V = \frac{nRT}{p} = c_2T = V = f(T)$$

### 1.5. Proceso Isocórico



Partiendo de la ecuación de Clapeyron-Mendeleiev, como  $V = cte$  entonces:

$$pV = nRT \rightarrow p = \frac{nRT}{V}$$

donde  $\frac{nR}{V} = cte = c_3$ , entonces:

$$p = \frac{nRT}{V} = c_3T = f(T)$$

## Capítulo 2

# Energía interna

Vamos a definir la función de estado llamada energía interna la cual va a depender de la temperatura y el volumen(para un sistema cerrado):

$$U = U(T, V) \quad (2.1)$$

Para un sistema abierto la energía interna dependerá también de  $N$  la cual significa el número de componentes del sistema:

$$U = U(T, V, N) \quad (2.2)$$

Calculamos la evolución energética del sistema hallando la diferencial de  $U$ :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (2.3)$$

$$dU = \alpha(T)dT + \beta(V)dV \quad (2.4)$$

**Observación:**

$$\int dU = \int_{T_0}^T \alpha(T)dT + \int_{V_0}^V \beta(V)dV \quad (2.5)$$

### 2.1. Trabajo calorífico elemental

Tenemos que el trabajo calorífico puede ser expresado como:

$$\delta W = \sum_{i=1}^{\ell} A_i da_i \quad (2.6)$$

$$\delta W = A_1 da_1 + \dots + A_\ell da_\ell \quad (2.7)$$

donde:

- $a_i$  es la  $i$ -ésima coordenada generalizada.

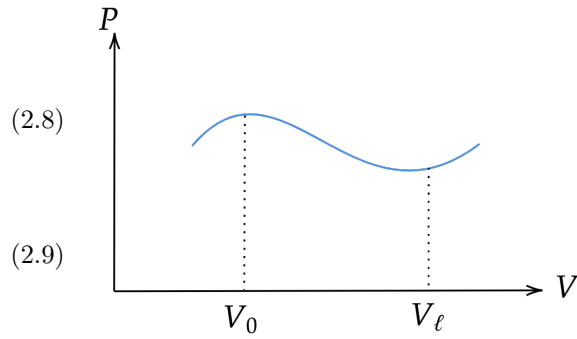
- $A_u$  es la  $i$ -ésima fuerza generalizada.
- $\ell$  son los grados de libertad

Otra forma de expresarlo es:

$$\delta W = \mathbf{F} \cdot d\mathbf{r} = pdV \quad (2.8)$$

Expresado en su forma integral:

$$W = \int \delta W = \int_{V_0}^V pdV \quad (2.9)$$





## Capítulo 3

# Primera ley de la termodinámica

Conservación de la energía calorífica:

$$Q = U_2 - U_1 + W \quad (3.1)$$

$$\delta Q = dU + \delta W \quad (3.2)$$

Si  $\delta W = pdV$ , entonces:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (3.3)$$

la cual es la forma diferencial de la Primera ley de la termodinámica.

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (3.4)$$

donde por la **Ley de Joule** se cumple para el gas ideal que:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0 \quad (3.5)$$

### 3.1. Funciones termodinámicas

**Función de proceso:** Dependen solo del camino recorrido. (Trabajo, calor,etc)

$$V_{1 \rightarrow 2} = \int_{1 \rightarrow 2} dV \quad (3.6)$$

**Función de estado:** Dependen del estado inicial y final. (Entropía, Entalpía,etc)

$$\int_{(1-2)} d\mu = \int_1^2 d\mu = \mu_2 - \mu_1 = \mu_{(2)} - \mu_{(1)} \quad (3.7)$$

### 3.2. Aplicación de la primera ley de la Termodinámica

Primera definición de las capacidades caloríficas:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3.8)$$

Si  $V = cte$ :

$$C_v = [C]_v \quad (3.9)$$

Si  $p = cte$ :

$$C_p = [C]_p \quad (3.10)$$

1. Para  $C = C_v$ , donde el volumen es constante y  $dV = 0$ :  
Si  $U = U(T, V)$ :

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + p dV \quad (3.11)$$

$$\delta Q = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \quad (3.12)$$

Si  $C = C_v$ , donde el volumen es constante. Sabemos que la capacidad calorífica esta definida de forma general como:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3.13)$$

Y para el volumen constante reemplazamos (3.12) en (3.13):

$$C_v = \left[ \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV}{dT} \right]_V \quad (3.14)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{dT} + \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \underbrace{\frac{dV}{dT}}_0 \quad (3.15)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \frac{dT}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.16)$$

2. Calcular  $U$  si se tiene  $C_v$  donde  $dV = 0$ : Si obtenemos la derivada total de la energía interna donde  $U = U(T, V)$ , obtenemos:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (3.17)$$

Como el volumen es constante, entonces  $dV = 0$ , quedándonos así:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.18)$$

Pero sabemos que la capacidad calorífica a volumen constante esta definida como:

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT \quad (3.19)$$

Reemplazamos e integramos:

$$\begin{aligned}dU &= C_v dT \\ \int_{U_0}^U dU &= \int_{T_0}^T C_v dT \\ U - U_0 &= \int_{T_0}^T C_v dT \\ U &= U_0 + \int_{T_0}^T C_v dT\end{aligned}$$

3. Calcular  $C = C_p$  donde la presión es constante y  $dp = 0$ :

Si  $U = U(T, V)$ :

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + pdV \quad (3.20)$$

$$\delta Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV \quad (3.21)$$

Si  $C_p$  esta definido como:

$$C_p = \left[\frac{\delta Q}{dT}\right]_p \quad (3.22)$$

Reemplazamos (3.21) en (3.22):

$$C_p = \left[\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] dV}{dT}\right]_p \quad (3.23)$$

$$C_p = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}\right]_p \quad (3.24)$$

Si  $C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ :

$$C_p = C_v \left[\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \frac{dV}{dT}\right]_p \quad (3.25)$$

Si consideramos al volumen como una función que depende de  $T$  y  $p$ :

$$V = V(T, p) \quad (3.26)$$

hallamos su diferencial total:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (3.27)$$

en el caso cuando la presión es constante queda:

$$dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.28)$$

Reemplazamos (3.25) en (3.28):

$$C_p = C_v + \left[ \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \frac{\partial V}{\partial T} \right]_p \quad (3.29)$$

### 3.3. Primera ley para un sistema abierto

Para un sistema abierto monocomponente la primera ley se expresa como:

$$\delta Q = dU + pdV - d\varepsilon \quad (3.30)$$

donde  $d\varepsilon = \mu dN$  (sistema monocomponente)<sup>1</sup>,  $d\varepsilon \approx dN$ .

De forma general tenemos:

$$\delta Q = dU + pdV - \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (3.31)$$

---

<sup>1</sup> $\mu$  es conocido como el potencial químico.

# Capítulo 4

## Segunda ley de la termodinámica

### 4.1. Entropía

Conocemos una nueva función de estado llamada entropía denotada por  $S$  la cual es la encargada de caracterizar el nivel de organización de las componentes del sistema (orden o desorden).

$$\underbrace{dS}_{\text{efecto}} \sim \underbrace{\delta Q}_{\text{causa}} \quad (4.1)$$

$$\delta Q = \lambda dS \quad (4.2)$$

donde  $\lambda = \lambda(\underbrace{a_1, a_2, \dots, a_n}_{\text{parámetros}}, T)$  y  $\lambda$  es conocido también como *multiplicador de Lagrange*.

$$\lambda = \lambda(a_1, a_2, \dots, a_n, T) = \lambda(T) \quad (4.3)$$

de modo que tenemos de forma diferencial:

$$\delta Q = T dS \quad (4.4)$$

O también:

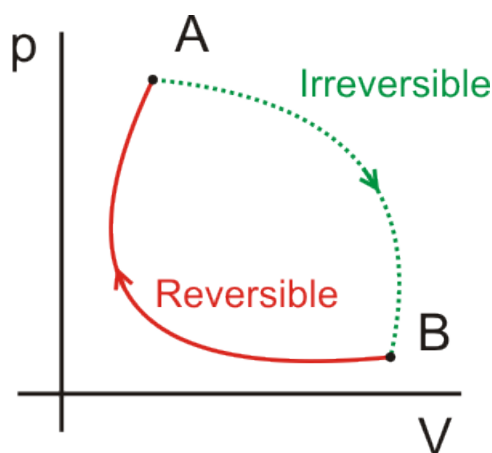
$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (4.5)$$

Si integramos:

$$\int_{(1)}^{(2)} dS = \oint \frac{\delta Q}{T} \quad (4.6)$$

$$0 = \oint \frac{\delta Q}{T} \quad (4.7)$$

Esta integral se conoce como *Integral de Clausius*.



## Capítulo 5

# Ecuación Fundamental de la termodinámica

Teniendo la primera ley de la termodinámica:

$$\delta Q = dU + pdV \quad (5.1)$$

y la segunda ley de la termodinámica:

$$\delta Q = TdS \quad (5.2)$$

Podemos unificar ambas en una sola ecuación:

$$TdS = dU + pdV \quad (5.3)$$

la cual llamaremos como **Ecuación fundamental de la Termodinámica(EFT)**.

### 5.1. Expresión analítica para entropía con gas ideal

Recordando la ecuación de Clapeyron Mendeleiev:

$$PV = nRT \quad (5.4)$$

Si:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = \frac{dU + pdV}{T} \quad (5.5)$$

Si despejamos  $p$  de la ecuación de Clapeyron Mendeleiev:

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (5.6)$$

Hallamos el diferencial de la energía interna definida como  $U = U(T, V)$ :

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{\text{ley de joule}} dV \quad (5.7)$$

$$dU = C_v dT + (0)dV \quad (5.8)$$

$$dU = C_v dT \quad (5.9)$$

Reemplazando en (5.5):

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad (5.10)$$

$$dS = \frac{C_v dT + pdV}{T} \quad (5.11)$$

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV \quad (5.12)$$

Reemplazando la ecuación (5.6) e integrando nos queda:

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (5.13)$$

$$\int_{S_0}^S dS = \int_{T_0}^T C_v \frac{dT}{T} + \int_{V_0}^V nR \frac{dV}{V} \quad (5.14)$$

$$S - S_0 = C_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \quad (5.15)$$

$$S = S_0 + C_v \ln \left( \frac{T}{T_0} \right) + nR \ln \left( \frac{V}{V_0} \right) \quad (5.16)$$

## 5.2. Energía interna para un sistema cerrado

De la ecuación fundamental de la termodinámica:

$$TdS = dU + pdV \quad (5.17)$$

Despejamos  $U$ :

$$dU = TdS - pdV \quad (5.18)$$

Si  $U = U(S, V)$ , hallamos su diferencial total:

$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (5.19)$$

Igualamos tanto la ecuación (5.18) y la ecuación (5.19):

$$TdS - pdV = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (5.20)$$

Si comparamos términos notamos que:

$$\begin{cases} T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \\ p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \end{cases} \quad (5.21)$$

### 5.3. Energía libre de Helmholtz para un sistema cerrado

Si tenemos una función  $F$  denominada energía libre de Helmholtz la cual depende de la temperatura y el volumen:

$$F = F(T, V) \quad (5.22)$$

Hallamos la diferencial total para conocer la evolución energética del sistema:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.23)$$

de la EFT:

$$TdS = dU + pdV \quad (5.24)$$

Aplicando una herramienta matemática:

$$d[ST] = SdT + TdS \quad (5.25)$$

$$TdS = d[ST] - SdT \quad (5.26)$$

Reemplazando en (5.24):

$$d[ST] - SdT = dU + pdV \quad (5.27)$$

$$d[U - TS] = -SdT - pdV \quad (5.28)$$

donde  $U - TS = F$ , de modo que:

$$dF = -SdT - pdV \quad (5.29)$$

Igualamos las ecuaciones (5.23) y (5.29):

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV = -SdT - pdV \quad (5.30)$$

Comparando términos obtenemos que:

$$\begin{cases} S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \end{cases} \quad (5.31)$$

### 5.4. Entalpía para un sistema cerrado

Definimos una función energética  $H$  denominada entalpía que depende de las variables  $S$  y  $p$ :

$$H = H(S, p) \quad (5.32)$$

Hallamos la evolución energética del sistema:

$$dH = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp \quad (5.33)$$



Recordamos la EFT:

$$TdS = dU + pdV \quad (5.34)$$

Se puede comprobar que:

$$pdV = d[pV] - Vdp \quad (5.35)$$

Si reemplazamos (5.35) en (5.34):

$$TdS = dU + d[pV] - Vdp \quad (5.36)$$

$$TdS + Vdp = d[U + pV] \quad (5.37)$$

$$d[U + pV] = TdS + Vdp \quad (5.38)$$

donde  $H = U + pV$ , de modo que:

$$dH = TdS + Vdp \quad (5.39)$$

Comparamos las ecuaciones (5.39) y (5.33):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S dp = TdS + Vdp \quad (5.40)$$

De modo que:

$$\begin{cases} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S \end{cases} \quad (5.41)$$

## 5.5. Energía de Gibbs para un sistema cerrado

Definimos una función energética  $G$  denominada energía de Gibbs la cual depende de las variables  $p$  y  $T$ :

$$G = G(p, T) \quad (5.42)$$

Hallamos la evolución energética del sistema:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT \quad (5.43)$$

La EFT:

$$TdS = dU + pdV \quad (5.44)$$

Si:

$$TdS = d[TS] - SdT \quad (5.45)$$

$$pdV = d[PV] - Vdp \quad (5.46)$$

Reemplazando en (5.44):

$$d[TS] - SdT = dU + d[PV] - Vdp \quad (5.47)$$

$$Vdp - SdT = d[U + pV - TS] \quad (5.48)$$

$$d[U + pV - TS] = Vdp - SdT \quad (5.49)$$

donde  $G = U + pV - TS$ , de modo que:

$$dG = Vdp - Sdt \quad (5.50)$$

Comparamos (5.43) y (5.50):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p dT = Vdp - Sdt \quad (5.51)$$

De modo que:

$$\begin{cases} V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \\ S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \end{cases} \quad (5.52)$$

## Capítulo 6

# Segunda Ley de la termodinámica para un sistema abierto monocomponente

Recordando la primera ley:

$$\delta Q = dU + pdV - \mu dN \quad (6.1)$$

Recordando la segunda ley:

$$\delta Q = TdS \quad (6.2)$$

Si igualamos ambas leyes, obtenemos la ecuación fundamental de la Termodinámica(EFT):

$$TdS = dU + pdV - \mu dN \quad (6.3)$$

### 6.1. Energía interna para un sistema abierto monocomponente

Despejamos  $U$  de la EFT:

$$dU = TdS - pdV + \mu dN \quad (6.4)$$

donde  $U = U(S, V, N)$ , lo diferenciamos:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN \quad (6.5)$$

Comparamos ambas ecuaciones y obtenemos:

$$TdS - pdV + \mu dN = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} dN \quad (6.6)$$

de modo que:

$$\begin{cases} T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \\ p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \\ \mu = \left( \frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \end{cases} \quad (6.7)$$

## 6.2. Energía libre de Helmholtz para un sistema abierto monocompone

Si tenemos el potencial de Helmholtz definido por:

$$F = F(T, V, N) \quad (6.8)$$

Utilizando la EFT:

$$TdS = dU + pdV - \mu dN \quad (6.9)$$

Si:

$$TdS = d(TS) - SdT$$

Reemplazamos y obtenemos:

$$dU = d(TS) - SdT - pdV + \mu dN \quad (6.10)$$

$$d(U - TS) = -SdT - pdV + \mu dN \quad (6.11)$$

De modo que  $F = U - TS$ , si diferenciamos  $F$ , obtenemos:

$$dF = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} dN \quad (6.12)$$

De modo que si comparamos ambas ecuaciones:

$$\left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} dN = -SdT - pdV + \mu dN \quad (6.13)$$

$$\begin{cases} S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,N} \\ p = - \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,N} \\ \mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} \end{cases} \quad (6.14)$$

### 6.3. Entalpia para un sistema abierto monocomponente

Si tenemos la entalpia definida por:

$$H = H(S, p, N) \quad (6.15)$$

Utilizando la EFT:

$$TdS = dU + pdV - \mu dN \quad (6.16)$$

Si:

$$pdV = d(pV) - Vdp \quad (6.17)$$

Reemplazamos y obtenemos:

$$dU = TdS - d(pV) + Vdp + \mu dN \quad (6.18)$$

$$d(U + pV) = TdS + Vdp + \mu dN \quad (6.19)$$

De modo que  $H = U + pV$ , si diferenciamos  $H$ , obtenemos:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} dN \quad (6.20)$$

Comparamos ambas ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} dp + \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} dN = TdS + Vdp + \mu dN \quad (6.21)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,N} \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,N} \\ \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N}\right)_{S,p} \end{array} \right. \quad (6.22)$$

### 6.4. Energia de Gibbs para un sistema abierto monocomponente

Si tenemos el potencial de Gibbs definido por:

$$G = G(T, p, N) \quad (6.23)$$

Utilizando la EFT:

$$TdS = dU + pdV - \mu dN \quad (6.24)$$

Si:

$$TdS = d(TS) - SdT \quad (6.25)$$

$$pdV = d(PV) - Vdp \quad (6.26)$$

CAPÍTULO 6. SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA PARA UN SISTEMA ABIERTO MONOCOMPONENTE

Reemplazando y tenemos:

$$dU = d(TS) - SdT - d(PV) + Vdp + \mu dN \quad (6.27)$$

$$d(U - TS + PV) = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (6.28)$$

de modo que  $G = U - TS + PV$ , si diferenciamos  $G$ , obtenemos:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} dN \quad (6.29)$$

Comparamos ambas ecuaciones:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} dp + \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} dN = -SdT + Vdp + \mu dN \quad (6.30)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} \\ p = \left(\frac{\partial G}{\partial N}\right)_{T,p} \end{array} \right. \quad (6.31)$$

## Capítulo 7

# Relaciones Termodinámicas de Maxwell

### 7.1. Energía interna

En relación a la energía interna:

$$U = U(V, S) \quad (7.1)$$

Sus propiedades energéticas:

$$T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad (7.2)$$

$$p = - \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \quad (7.3)$$

Si derivamos  $T$  con respecto al volumen a entropía constante:

$$\left[ \frac{\partial T}{\partial V} \right]_S = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right] \right\}_S \quad (7.4)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \right) \quad (7.5)$$

Derivamos  $p$  con respecto a la entropía a volumen constante:

$$\left[ -\frac{\partial p}{\partial S} \right]_V = \left\{ \frac{\partial}{\partial S} \left[ \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right] \right\}_V \quad (7.6)$$

$$\left( -\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \right) \quad (7.7)$$

Comparamos las ecuaciones (7.5) y (7.7):

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = \left( -\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (7.8)$$

La cual se conoce como **primera relación de Maxwell**.

## 7.2. Energía libre de Helmholtz

En relación a la energía libre de Helmholtz:

$$F = F(V, T) \quad (7.9)$$

Sus propiedades energéticas:

$$-S = \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \quad (7.10)$$

$$-p = \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \quad (7.11)$$

Derivamos  $S$  con respecto al volumen a temperatura constante:

$$\left[ -\frac{\partial S}{\partial V} \right]_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial V} \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right] \right\}_T \quad (7.12)$$

$$\left( -\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V} \right) \quad (7.13)$$

Derivamos  $p$  con respecto a la temperatura a volumen constante:

$$\left[ -\frac{\partial p}{\partial T} \right]_V = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial V} \right)_T \right] \right\}_V \quad (7.14)$$

$$\left( -\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial^2 F}{\partial V \partial T} \right) \quad (7.15)$$

Comparamos las ecuaciones (7.13) y (7.15):

$$\left( -\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( -\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (7.16)$$

La cual se conoce como **segunda relación de Maxwell**.

## 7.3. Entalpía

En relación a la Entalpía:

$$H = H(S, p) \quad (7.17)$$

Sus propiedades energéticas:

$$T = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad (7.18)$$

$$V = \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \quad (7.19)$$



Derivamos  $T$  con respecto a la presión cuando la entropía es constante:

$$\left[ \frac{\partial T}{\partial p} \right]_S = \left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \right] \right\}_S \quad (7.20)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial S \partial p} \right) \quad (7.21)$$

Derivamos  $V$  con respecto a la entropía a presión constante:

$$\left[ \frac{\partial V}{\partial S} \right]_p = \left\{ \frac{\partial}{\partial S} \left[ \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \right] \right\}_p \quad (7.22)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial p \partial S} \right) \quad (7.23)$$

Comparamos las ecuaciones (7.21) y (7.23):

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \quad (7.24)$$

La cual se conoce como **tercera relación de Maxwell**.

## 7.4. Energía de Gibbs

En relación a la energía de Gibbs:

$$G = G(p, T) \quad (7.25)$$

Sus propiedades energéticas:

$$-S = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (7.26)$$

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \quad (7.27)$$

Derivamos  $S$  con respecto a la presión a temperatura constante:

$$\left[ -\frac{\partial S}{\partial p} \right]_T = \left\{ \frac{\partial}{\partial p} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \right] \right\}_T \quad (7.28)$$

$$\left( -\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial p} \right) \quad (7.29)$$

Derivamos  $V$  con respecto a la temperatura a presión constante:

$$\left[ \frac{\partial V}{\partial T} \right]_p = \left\{ \frac{\partial}{\partial T} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \right] \right\}_p \quad (7.30)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} \right) \quad (7.31)$$

Si comparamos las ecuaciones (7.29) y (7.31):

$$\left(-\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (7.32)$$

## Capítulo 8

# Tercera ley de la termodinámica

En esta parte nos hacemos la siguiente pregunta:

**¿Qué valor toma la entropía de un sistema y como se puede medir?**

Una forma de medir la entropía de un sistema es midiendo su capacidad calorífica.

### 8.1. Capacidad calorífica a presión constante

Si la medición de  $C_p$ :

$$C_p = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (8.1)$$

De modo que:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T} \partial S = \frac{C_p}{T} \partial T \quad (8.2)$$

Integrando obtenemos:

$$\int_{T_0}^T dS = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (8.3)$$

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^T \frac{C_p}{T} dT \quad (8.4)$$

De modo que obtenemos una forma de medir la entropía en función a la temperatura.

La ecuación (8.4) en mecánica estadística puede expresarse de la siguiente forma:

$$S - S_0 = K_B \ln \Omega \quad (8.5)$$

## 8.2. Postulación de Nernst

Si consideramos la entalpía y la energía de Gibbs:

El cambio de la entalpía  $\Delta H$  y el cambio en la función de Gibbs  $\Delta G$  se relacionan como:

$$G = H - TS \rightarrow \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8.6)$$

$$\text{Si } T \rightarrow 0, \text{ entonces } \Delta G \rightarrow \Delta H \quad (8.7)$$

Nernst postulo que:

$$\Delta S \rightarrow 0 \text{ cuando } T \rightarrow 0 \quad (8.8)$$

esto se puede escribir como:

- **Nernst enunciado tercera ley:** Cerca al cero absoluto, todas las reacciones en un sistema con equilibrio interno hace que la entropía no varíe.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = 0 \quad (8.9)$$

En 1911 Planck agrego:

- **Planck enunciado tercera ley:** La entropía de todos los sistemas en equilibrio interno es la misma en el cero absoluto y puede tomar el valor de 0.

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T) = 0 \quad (8.10)$$

En 1937 Simon agrego:

- **Simon enunciado tercera ley:** La contribución a la entropía de un sistema por cada aspecto del sistema que esta en equilibrio termodinámico interno tiende a cero cuando  $T \rightarrow 0$ .

## 8.3. Consecuencias de la tercera ley

- La capacidad calorífica tiende a cero cuando  $T \rightarrow 0$ :

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right) \rightarrow 0 \quad (8.11)$$

como  $T \rightarrow 0$  entonces  $\ln T \rightarrow \infty$  y  $S \rightarrow 0$ .

- La expansión térmica se detiene, como  $S \rightarrow 0$  y  $T \rightarrow 0$ , tenemos por ejemplo que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \rightarrow 0 \quad (8.12)$$

Utilizando la relación de Maxwell:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow 0 \quad (8.13)$$

- Imposibilidad de alcanzar el cero absoluto:

Es imposible enfriar a  $T = 0$  en un número infinito de pasos.

Si la tercera ley no se cumpliera sería posible proceder con el caso 1 y enfriar todo y llegar al cero absoluto. Sin embargo debido a la tercera ley la situación es como en el caso 2 y se deduce que es imposible llegar al cero absoluto debido a que se requiere un número infinito de pasos.

- La ley de Curie se desmorona.

La ley establece que la susceptibilidad  $\mathcal{X}$  es proporcional a  $1/T$ :

$$\mathcal{X} \propto \frac{1}{T} \quad (8.14)$$

por lo tanto  $\mathcal{X} \rightarrow \infty$  cuando  $T \rightarrow 0$ . Sin embargo la tercera ley implica que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \rightarrow 0 \quad (8.15)$$

Por lo tanto:

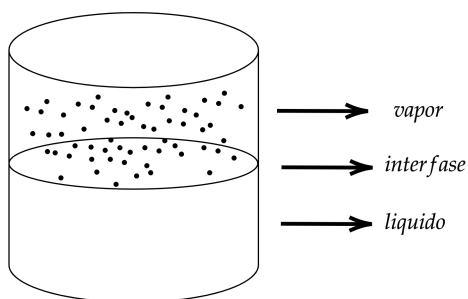
$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_B = \frac{VB}{\mu_0} \left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial T}\right)_B \quad (8.16)$$

debe tender a cero  $\left(\frac{\partial \mathcal{X}}{\partial T}\right) \rightarrow 0$ . Lo cual está en desacuerdo con la ley de Curie.

## Capítulo 9

# Condiciones de Equilibrio de dos fases de un sistema termodinámico monocomponente

Planteamiento:



Se tiene un sistema formado por dos subsistemas cerrados y aislados que se encuentran en fase líquida y la otra en forma de vapor.

**¿Que ocurre en la interfase?**

Hallamos la entropía del sistema:

$$S = S_\ell + S_v = cte \quad (9.1)$$

Si lo diferenciamos, obtenemos:

$$dS = d(S_\ell + S_v) = dS_\ell + dS_v = 0 \quad (9.2)$$

Se observa que los "dos subsistemas" tienen que cumplir la Ecuación fundamental de la termodinámica para un sistema abierto monocomponente:

$$TdS = dU + pdV - \mu dN \quad (9.3)$$

$$dS = \frac{dU + pdV - \mu dN}{T} \quad (9.4)$$

■ Para la fase líquida:

$$dS_\ell = \frac{dU_\ell + p_\ell dV_\ell - \mu_\ell dN_\ell}{T_\ell} \quad (9.5)$$

- Para la fase de vapor:

$$dS_v = \frac{dU_v + p_v dV_v - \mu_v dN_v}{T_v} \quad (9.6)$$

Reemplazamos en:

$$dS_\ell + dS_v = 0 \quad (9.7)$$

$$\frac{dU_\ell + p_\ell dV_\ell - \mu_\ell dN_\ell}{T_\ell} + \frac{dU_v + p_v dV_v - \mu_v dN_v}{T_v} = 0 \quad (9.8)$$

## 9.1. Condiciones del sistema

- **Energía interna del sistema**

Si notamos que la energía interna del sistema cumple la siguiente relación:

$$U = U_\ell + U_v = cte \quad (9.9)$$

Si diferenciamos esta relación, obtenemos:

$$dU_\ell + dU_v = 0 \quad (9.10)$$

$$dU_v = -dU_\ell \quad (9.11)$$

- **Volumen del sistema**

El volumen del sistema cumple la siguiente relación:

$$V = V_\ell + V_v = cte \quad (9.12)$$

Si diferenciamos esta relación, obtenemos:

$$dV_\ell + dV_v = 0 \quad (9.13)$$

$$dV_v = -dV_\ell \quad (9.14)$$

- **Numero de componentes del sistema**

El numero de componentes total del sistema cumple la siguiente relación:

$$N = N_\ell + N_v = cte \quad (9.15)$$

Si diferenciamos esta relación, obtenemos:

$$dN_\ell + dN_v = 0 \quad (9.16)$$

$$dN_v = -dN_\ell \quad (9.17)$$

Reemplazando obtenemos:

$$\left( \frac{dU_\ell}{T_\ell} + \frac{dU_\ell}{T_v} \right) + \left( \frac{p_\ell dV_\ell}{T_\ell} + \frac{p_v dV_\ell}{T_v} \right) - \left( \frac{\mu_\ell dN_\ell}{T_\ell} - \frac{\mu_v dN_\ell}{T_v} \right) = 0 \quad (9.18)$$

$$\left[ \frac{1}{T_\ell} - \frac{1}{T_v} \right] dU_\ell + \left[ \frac{p_\ell}{T_\ell} - \frac{p_v}{T_v} \right] dV_\ell - \left[ \frac{\mu_\ell}{T_\ell} - \frac{\mu_v}{T_v} \right] dN_\ell = 0 \quad (9.19)$$

Se observa que  $dU_\ell \neq 0$ ,  $dV_\ell \neq 0$  y  $dN_\ell \neq 0$ . De modo que los términos entre paréntesis se igualan a cero:

## 9.2. Condiciones de equilibrio

a) Condición de equilibrio térmico

$$\left[ \frac{1}{T_\ell} - \frac{1}{T_v} \right] = 0 \quad (9.20)$$

$$T_\ell = T_v \quad (9.21)$$

b) Condición de equilibrio mecánico

$$\left[ \frac{p_\ell}{T_\ell} - \frac{p_v}{T_v} \right] = 0 \quad (9.22)$$

$$p_\ell = p_v \quad (9.23)$$

c) Condición de equilibrio químico

$$\left[ \frac{\mu_\ell}{T_\ell} - \frac{\mu_v}{T_v} \right] = 0 \quad (9.24)$$

$$\mu_\ell = \mu_v \quad (9.25)$$