

Básicos de termodinámica

1.1 Energía y entropía

Una de las formulaciones de la 2da ley es definir la entropía. Surge de:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{T_1}{T_2} \quad \Rightarrow \quad \frac{Q_1}{Q_2} + \frac{T_1}{T_2} = 0 \text{ reversible}$$

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{desigualdad de Clausius}$$

Proceso reversible en un sistema aislado

$$S_{A \rightarrow B} = \int_A^B dS = 0$$

pues

$$dS = \frac{dU}{T} - \frac{p}{V}dV + \frac{\mu}{T}dN = 0$$

pero en procesos irreversibles la variación de S es cota superior:

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} < \int_A^B dS = S_{A \rightarrow B}.$$

Luego, para un sistema aislado, en un proceso irreversible

$$dS_I = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{dQ_I}{T} = 0$$

La existencia de S es independiente de su cálculo

y entonces

$$0 < \int_A^B dS = S_{A \rightarrow B}$$

La entropía solo aumenta. Podría calcular $S_{A \rightarrow B}$ con un proceso reversible de $A \rightarrow B$ pero ahí ya tengo que intervenir sobre el sistema (no hay procesos espontáneos –en un sistema aislado– reversibles).

En reversibles

$$dU = TdS - pdV + \mu dN$$

mientras que en irreversibles

$$dU = dQ_I - pdV + \mu dN, \quad \text{pero} \quad dQ_I < TdS$$

y entonces

$$dU < TdS - pdV + \mu dN$$

Si S es homogénea, se tiene

$$S = S(\lambda U, \lambda X, \{\lambda N_i\}) = \lambda S(U, X, \{N_i\})$$

En un sistema PVT $Y = -p$.

y además si

$$\begin{aligned} TdS &= dU - YdX - \mu_i dN_i \\ \frac{dS}{d\lambda} &= S = \frac{\partial S}{\partial \lambda U} \frac{d\lambda U}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial \lambda X} \frac{d\lambda X}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial \lambda N_i} \frac{d\lambda N_i}{d\lambda} \\ S &= \frac{\partial S}{\partial \lambda U} U + \frac{\partial S}{\partial \lambda X} X + \frac{\partial S}{\partial \lambda N_i} N_i \\ \frac{\partial}{\partial \lambda U} [S(\lambda U)] &= \frac{\partial}{\partial \lambda U} [\lambda S(U)] = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T} \end{aligned}$$

y procediendo del mismo modo con Y, μ

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{-Y}{T} X + \frac{-\mu_i}{T} N_i$$

y arribamos a la ecuación fundamental

$$TS = U - YX - \mu_i N_i$$

o bien

$$U = TS + YX + \sum_i \mu_i N_i$$

La primera ley (en sistemas reversibles) era

$$dU = TdS + YdX + \sum_i \mu_i dN_i$$

y a S, V, N constantes

$$dU^R = 0 \quad dU^I \leq 0$$

la mínima U es equilibrio. Si existe trabajo que no es de volumen resulta

$$dU < -dW_{\text{libre}}$$

$$\frac{dQ}{dT} = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN = \frac{dQ}{dT} \leq dS$$

Si el sistema está aislado será

$$0 \leq dS \quad \text{condición de equilibrio}$$

alcanzando el máximo ya no puede disminuir la entropía.

1.2 Transformadas de Legendre de las funciones termodinámicas

$$f(x, y, z) \quad \text{con pendientes} \quad \frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}$$

entonces

$$\varphi(f_x, y, z) = f(x, y, z) - x \frac{\partial f(x, y, z)}{\partial x} \Big|_{y, z}$$

es la transformada de Legendre respecto de x , mientras que

$$\varphi(f_x, f_y, z) = f(x, y, z) - x \frac{\partial f}{\partial x} - y \frac{\partial f}{\partial y}$$

es la transformada de Legendre respecto de y .

La transformada de Legendre transforma una función homogénea en otra función homogénea, mantiene el carácter de función de estado.

$$d\varphi(f_x, y, z) = df - dx \frac{\partial f}{\partial x} - x d \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)$$

Para el caso de la energía

$$U = U(S, V, N) \quad dU = TdS - pdV + \mu dN$$

y entonces

$$A = U - S \frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V, N} = U - ST \quad \Rightarrow \quad A = A(T, V, N)$$

$$H = U - V \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} = U + pV \quad \Rightarrow \quad H = H(S, p, N)$$

$$G = U - S \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} - V \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} = U - ST + pV \quad \Rightarrow \quad G = G(T, p, N)$$

$$dA = dU - SdT - TdS = -SdT - pdV + \mu dN$$

$$dA \leq -SdT - pdV + \mu dN$$

entonces A mínimo es equilibrio a T, V, N constantes.

La idea de las transformadas de Legendre es pasar la dependencia de cierto juego de variables a otro que podría ser más apropiado par el sistema en cuestión.

Sistema aislado en equilibrio, entonces se tendrá S máxima y como $S(U, V, N)$ y considero fluctuación energética

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{\text{eq}} = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{\text{eq}} < 0$$

$$\delta S_{\text{orden2}} = \frac{1}{2} \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{\text{eq}} \delta U^2$$

1.3 Gas de Van der Waals

Esta subsección tiene cinco gráficos

Van der Waals incorpora la interacción molecular.

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

donde $a, b(T)$ caracterizan al gas en cuestión.

La función $p = p(V)$ tiene tres extremos para $T < T_c$,

$$\frac{\partial p}{\partial V} = 0$$

En $T = T_c$ es

$$\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right|_{T_c} = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right|_{T_c} = 0$$

punto de inflexión

$$v_c = 3b \quad p_c = \frac{a}{27b^2} \quad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

y eso lleva a la ley de estados correspondientes

$$\left(\bar{p} + \frac{3}{\bar{v}^2}\right)(3\bar{v} - 1) = 8\bar{T}$$

De Van der Waals al virial

$$p = \frac{nRT}{(V - nb)} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 = \frac{nRT}{V(1 - b/v)} - \frac{a}{v^2}$$

$$p = \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{b}{v} - \frac{a}{vRT}\right] = p = \frac{RT}{v} \left[1 + \frac{1}{v} \left(b - \frac{a}{RT}\right)\right]$$

y el último paréntesis es el primer coeficiente del virial.

Un potencial intermolecular está compuesto de una zona repulsiva (carozo duro) y una atractiva (cola)

$$V_{eff} = V - b \quad (\text{menor volumen por el carozo})$$

$$p = \frac{RT}{V - b} - \left(\frac{a}{V}\right)^2 \quad (\text{menor presión por la atracción})$$

y entonces, por mol de sustancia,

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

b corrige el volumen que es ahora menor porque las partículas ocupan espacio. a corrige la presión dado que la atracción tiende a formar pares bajando la presión sobre las paredes.

Recordemos que

$$-\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} = \kappa_T > 0$$

Las funciones respuesta tienen signo errado dentro de la zona del rulo

$$\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \rightarrow \frac{\partial v}{\partial p} > 0 \Rightarrow \kappa_T < 0 \quad (\text{MAL})$$

$$dT = -SdT + VdP + \mu dN$$

dada la isoterma y que N es constante

$$dG = Vdp \rightarrow dg = vdP \quad (\text{molar})$$

G es cóncava en p entonces

$$v = \left.\frac{\partial g}{\partial p}\right|_{T,N}, \quad \left.\frac{\partial v}{\partial p} = \frac{\partial^2 g}{\partial p^2}\right|_{T,N} < 0$$

y luego

$$\Delta g = \int_{p_c}^{p_G} v dp = 0$$

entonces

$$\int_C^D + \int_D^E + \int_E^F + \int_F^G = 0$$

y si se invierten puntos para tener un recorrido según las flechas se llega a

$$\int_C^D - \int_E^D = \int_F^E - \int_F^G$$

Áreas iguales determinan entonces los puntos C y G de forma que se corrige Van Der Waals para dar curvaturas correctas. En la región de coexistencia hemos trocado

$$\frac{\partial p}{\partial V} > 0 \quad \text{por} \quad \frac{\partial p}{\partial V} = 0$$

lo cual da $\kappa_T \rightarrow \infty$ en lugar del $\kappa_T < 0$ (que es incorrecto).