Mecánica estadística — Clase # 5 — 14/08/2025

Ecuación de Euler

Sabemos que:

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

Derivando con respecto a λ:

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

$$TS - PV + \mu N = U$$

Ecuación de Euler

Tenemos

Tenemos que ver la relación de Euler como:

$$U(S,V,N) = T(S,V,N)\,S - P(S,V,N)\,V + \mu(S,V,N)\,N$$

* Sirve para construir $U(S,V,N)$ a partir de las Ec. de estado.

En general $\forall$ cualquier número de variables termodinámicas del sistema $\Rightarrow$ next page //

En general:

$$U = TS - PV + \sum_{j}^{t} \mu_j N_j$$

De forma análoga, como:

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

Tenemos

Ecuación de Euler en la representación entropica

$$S = \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N$$

Una receta de construcción de la rel. fundamental de S.

Otra relación por ver es la sig.

Relación de Gibbs-Duhem

↳ en donde partiendo de la ecuación de Euler tenemos...

$$dU = \underline{dT\,S} + T\,dS - (\underline{dP\,V} + P\,dV) + \underline{d\mu\,N} + \mu\,dN$$

Pero sabemos que las únicas variables "naturales" de U son S, V, N; por lo tanto

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$$

Por lo tanto los términos tienen que sumar cero

Relación entre las derivadas de las variables de estado

$$\boxed{S\,dT - V\,dP + N\,d\mu = 0}$$

Relación de Gibbs-Duhem

- variables naturales

Una forma más útil:

- sirve para cuando no tenemos todas las variables de estado, entonces aplicamos integración para poder hallar las demás, i.e. tenemos sólo 2.

Obtenemos dividiendo por N:

$$s\,dT - v\,dP + d\mu = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{d\mu = v\,dP - s\,dT}$$

Gibbs-Duhem **molar**

↳ var. molares

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ s \end{pmatrix}$$ minúsculas

minúsculas (v ∧ s)

Se usa para encontrar la "tercera" ec. de estado dadas las otras 2.

- Realmente necesitamos una Ec. de estado menos que el # de variables para representar el sistema i.e. ⇒ tenemos dos ec. d estado

↳ Hallamos la tercera.

¿ teorema roche - frobenius ??

↳ Rango de la matriz ... $R(M)$

↑

buscar / investigar

→ obtención de Gibbs-Duhem

↳ Aprender la derivación del término que representa la energía del sistema.

Por ejemplo:

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$$

- variables naturales
- rel. d Euler (quitamos las derivadas).

↳ $U = TS - PV + \mu N$

- Gibbs-Duhem

↳ intercambiamos (cambio de signo) transformación (cambio de representación; conjugada × variable)

↳ $U = -S\,dT + V\,dP - N\,d\mu = 0$

Resumen

Energética

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

$$dU = T\,dS - P\,dV + \mu\,dN$$

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \; ; \quad -P = \frac{\partial U}{\partial V} \; ; \quad \mu = \frac{\partial U}{\partial N}$$

Euler:

$$U = TS - PV + \mu N$$

Gibbs - Duhem

$$-S\,dT + V\,dP - N\,d\mu = 0$$

Pegan en el ufri xD

Entropica

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

Relación fundamental

$$ds = \frac{1}{T}\,dU + \frac{P}{T}\,dV - \frac{\mu}{T}\,dN \quad \Big\}\ \text{Diferencial}$$

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \ ; \quad \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \ ; \quad \frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N} \quad \Big\}\ \text{Ec. de estado}$$

Euler:

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N$$

Gibb - Duhem

$$-U\,d\left(\frac{1}{T}\right) - V\,d\left(\frac{P}{T}\right) + N\,d\left(\frac{\mu}{T}\right) = 0$$

En principio con todas estas rel. podemos resolver el 90% de los problemas de termodinámica (Estrictamente hablando quizá todas)

Gas ideal

$$PV = NRT$$

$$U = cNRT \ ; \quad \begin{pmatrix} c \\ N \\ R \end{pmatrix} \leftarrow \text{constantes}$$

A partir de estas EC. podemos hallar la relación fundamental!

Lo primero:

↳ ¿Tenemos ecuaciones de estado?

↳ var. termodinámicas del sistema:

(P, V, T)

Podemos lograrlo a través de estas relaciones ¡¡

"Quizá" $\Rightarrow$ Están "masticadas" xD

$$\left.\begin{aligned} &\Rightarrow \frac{P}{T}(U,V,N) = \frac{NR}{V} \\ &\Rightarrow \frac{1}{T}(U,V,N) = \frac{cNR}{V} \end{aligned}\right\}$$

• Sí son las ecuaciones de estado en la representación entrópica.