Mecánica estadística Clase #6 15/08/2025

Gas ideal

Hallar la rel. fundamental

$$PV = NRT$$
$$U = cNRT$$
} observaciones →

¿Tenemos ecuaciones de estado?

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{V}$$
$$\frac{1}{T} = \frac{cNR}{U}$$
} sí! EC. de estado en rep. entrópica

* Tenemos solo 2 EC. de estado, entonces usamos Gibbs-Duhem para hallar la 3era

La ecuación de Euler me indica como construir la rel. fundamental

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

Me falta conocer $\frac{\mu}{T} = \frac{\mu}{T}(U, V, N)$

Por lo que empleo Gibbs-Duhem (molar)

Tenemos

$$\Rightarrow \quad d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u\, d\left(\frac{1}{T}\right) + v\, d\left(\frac{P}{T}\right)$$

↑ minúscula ↑ minúscula

• Aplicamos regla de la cadena explícitamente,

Tenemos para este sistema: (Todo en forma molar)

$$\Rightarrow \quad d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u\, d\left(\frac{cR}{v}\right) + v\, d\left(\frac{R}{v}\right)$$

• N desaparece cuando tenemos derivación con variables minúsculas

Ahora integramos la función diferencial anterior:

• Integramos diferenciales exactas (viene de una función)

↳ Tenemos

Nota: ¿Cómo integrar diferenciales exactas?

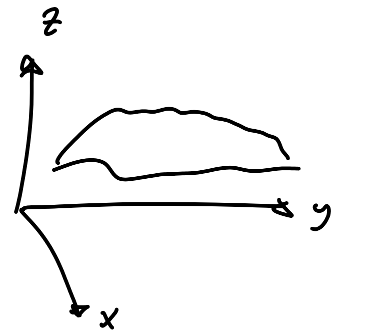
Tenemos

Escalar

• consideremos la función de varias variables ($\mathbb{R} \to \mathbb{R}$)

$z \to$ número

$z = f(x, y)$



$$dz = \frac{\partial f}{\partial x} dx + \frac{\partial f}{\partial y} dy \quad \Big\} \text{ Diferencial exacta por definición.}$$

- Diferencial exacta, debido a que viene de la diferencial de una función.

Posiblemente f depende de y también f(x, y)

- Matemáticamente una diferencial exacta cumple:

$$\boxed{\frac{\partial M}{\partial y}} = \boxed{\frac{\partial N}{\partial x}} \quad \text{con} \quad M = \frac{\partial f}{\partial x} \qquad N = \frac{\partial f}{\partial y}$$

incluimos en la integral que está abajo "g(y)"

- Comprobamos matemáticamente:

$$M(x,y)\,dx + N(x,y)\,dy \quad \Big\} \text{ No importa el orden de derivación en una función analítica}$$

Integramos esto usando ¿factor integrante? $\mu(x,y)$

checar después

Para hallar dz $\left(\text{Encontrar } z = f(x,y)\right)$:

- debido a que es exacta proponemos

$$f(x,y) = \int M(x,y)\,dx + g(y)$$

También, se debe cumplir:

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y}\left[\int M(x,y)\,dx + g(y)\right] = N(x,y)$$

$$\cancel{\frac{\partial}{\partial y}\left[\int M(x,y)\,dx + g(y)\right]} - \frac{\partial}{\partial y}\cancel{\left[\int M(x,y)\,dx\right]}$$

$$= \frac{\partial}{\partial y}(g(y)) =$$

$$\frac{d}{dy}g(y) = \underline{g'(y)}$$

$$\int\left(\frac{d}{dy}g(y)\right)dy = \int g'(y)\,dy$$

Tenemos

$$\Rightarrow \quad g'(y) = N(x,y) - \frac{\partial}{\partial y}\left[\int M(x,y)\,dx\right]$$

- checar el libro:

chiralt

"Parte de ec. exactas"

- Finalmente...

$$g(y) = \int g'(y)\,dy$$

Tenemos

Continuando con las variables minúsculas:

- Regla de la cadena para (u,v)

$$\Rightarrow \quad d\left(\frac{\mu}{T}\right) = -cRu\left(\frac{1}{u^2}\right)du + v\left(R(-1)\frac{1}{v^2}\,dv\right)$$

Tenemos que integral la sig. diferencial:

$$\Rightarrow \quad d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \underbrace{-\frac{cR}{u}}_{M}\,du\; \underbrace{-\;\frac{R}{v}}_{N}\,dv$$

¿Es exacta?

$¿\frac{\partial M}{\partial v} = \frac{\partial N}{\partial U}?$ $\longrightarrow$ sí para este caso...

$0 = 0 \Rightarrow$ ✓✓ Ahora propongamos

$$\frac{\mu}{T} = \int -\frac{cR}{U}\, dU + g(v)$$

cte ; constante de integración

Sol.

$$\frac{\mu}{T} = -cR\ln(U) + cR\ln(U_0) + g(v)$$

/mu $\rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{\mu}{T} = cR\ln\left[\frac{U_0}{U}\right] + g(v)$$

También se debe cumplir

$$\frac{\partial}{\partial v}\left[cR\ln\left[\frac{U_0}{U}\right] + g(v)\right] = -\frac{R}{V}$$

Tenemos

$$g'(v) = -\frac{R}{v} \Rightarrow g(v) = \int\left(-\frac{R}{v}\right) dv$$

$$\vdots$$

$$= -R\ln(v) + R\ln(v_0)$$

con V_0 constante.

Tenemos

$\hookrightarrow g(v) = R \ln\left[\frac{v_0}{v}\right]$; Finalmente

mu

$$\hookrightarrow \frac{\mu}{T} = cR\ln\left[\frac{u_0}{u}\right] + R\ln\left[\frac{v_0}{v}\right]$$

$$\vdots$$

$$= R\ln\left[\left(\frac{u_0}{u}\right)^c\left(\frac{v_0}{v}\right)\right]$$

↑ aplicando propiedades de log:

$n\log(a) = \log(a^c)$

$\log(a \cdot b) = \log(a) + \log(b)$

Tenemos

Finalmente la última ecuación de estado

$$\frac{\mu(U,V,N)}{T} = R\ln\left[\left(\frac{U_0}{U}\right)^c\left(\frac{V_0}{V}\right)\right] = R\ln\left[\left(\frac{U_0 N}{U}\right)^c\left(\frac{V_0 N}{V}\right)\right]$$

Aplicamos ahora Euler:

$\hookrightarrow$ Tenemos

Para hallar $S(U,V,N)$; empleamos la relación de Euler

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

Para este caso:

$$S = \left(cR\frac{N}{U}\right) + \left(\frac{RN}{V}\right)V - \left(R\ln\left[\frac{U_0 N^{c+1} V_0}{U^c V N_0^{c+1}}\right]\right)N$$

con

next pag ⇒

$$u_0 = \frac{U_0}{N_0} \quad ; \quad v_0 = \frac{V_0}{N_0}$$

minúscula — mayúscula

Todas constantes

Es decir:

$$S = NR\left\{(c+1) + \ln\left[\frac{U^c V}{N^{c+1}} \; \frac{N_0^{c+1}}{U_0^c V_0}\right]\right\}$$

Otro camino es integrar la diferencial molar ds, es decir: (Puras minúsculas)

$$ds = \frac{1}{T}du + \frac{P}{T}dv$$

minúsculas

En este caso:

$$ds = \frac{cR}{u}du + \frac{R}{v}dv$$

- Técnica sencilla: checar lo que no dependa de la otra variable

Por ejemplo:

$$\Rightarrow s = cR\ln(u) - cR\ln(u_0) + R \ldots$$
$$\ldots \ln(v) - R\ln(v_0) + s_0$$

$$s = R\ln\left[\frac{u^c}{u_0^c} \; \frac{v}{v_0}\right]$$

minúscula

↳ Pasamos a mayúsculas

$$S = NR\left(c\ln\left[\frac{UN_0}{NU_0}\right] + \ln\left[\frac{VN_0}{NV_0}\right]\right) + Ns_0$$

minúscula

$$\Rightarrow S = NR\left[\ln\left[\frac{U^c N_0^c}{N \, V_0^c} \; \frac{VN_0}{NV_0}\right]\right] + Ns_0$$

Ejercicio:

Radiación electromagnética

Ley de Stefan – Boltzmann

$$U = bVT^4 \;;\quad P = \frac{U}{3V} \Bigg\} \cdot \text{Caja de cierto vol.}$$

↳ Existe cierta energía

↳ momento de los fotones

P_λ

sistema con dos variables termodinámicas (U, V)

Experimento: 

← vacío bombilla

¿cuál es la presión sobre las paredes de un cuerpo negro?

- Radiación de cuerpo negro (final del curso)

Encontrar la relación fundamental.

↳ entrópica o energética
↑
Esta

Hallar $S = S(U, V)$

Sol. tenemos

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{P}{T}\,dV - \frac{\mu}{T}\,dN \Bigg\} \text{ con: } \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial U} \;;\; \frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \;;\; \frac{\mu}{T} = \frac{\partial S}{\partial N}$$

1er: $U = bVT^4$; 2da: $P = \dfrac{U}{3V}$;

De 2da despejamos V $\Rightarrow 3V(P) = U \;;\; V = \dfrac{U}{3P}$

no existe N

$$S = \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V \Bigg\} \;;\quad \frac{P}{T}(U,V) = \frac{NR}{V} \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{\cancel{N}R}{\frac{U}{3P}}$$

$$\frac{1}{T}(U,V) = \frac{CNR}{V} \Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{C\cancel{N}R}{\frac{U}{3P}}$$

Tenemos ...

$$S = \frac{cR}{U}(3P) + \frac{R}{U}(3P)$$

$$= \frac{cR}{bVT^4}(3P) + \frac{R}{bVT^4}(3P) \;;$$

derivamos S ...

$$ds(U,V) = \left(\frac{cR}{bT^4}(3P)(V^{-1})\right)' + \left(\frac{R}{bT^4}\,3P\,(V^{-1})\right)'$$

XD

sol. correcta

Hallamos ...

$$\frac{1}{T} = \left(b\,\frac{V}{U}\right)^{1/4}$$

$$\frac{P}{T} = \frac{U}{3V}\left(\frac{bV}{U}\right)^{1/4}$$

usamos la rel. de euler: no integramos.

$$\Rightarrow \boxed{\frac{P}{T} = \frac{b^{1/4}}{3}\left(\frac{U}{V}\right)^{3/4}}$$

$$\Rightarrow \quad S = \frac{1}{T}\,U + \frac{P}{T}\,V$$

$$S = \left(b\,\frac{V}{U}\right)^{1/4} U + \left(\frac{b^{1/4}}{3}\right)\left(\frac{U}{V}\right)^{3/4} V \quad // \quad \text{sol.}$$

Ejercicio... (Liga) ... Agarrar experiencia

Hallar rel. fundamental de una liga.

$$U = cL_0T \quad ; \quad \tau = \frac{bT}{L_1 - L_0}(L - L_0)$$

sistema de 2 componentes:

$$S = S(U, L)$$

τ : tensión

L : Longitud.

} Realizar en casita

Sistemas magnéticos

$$U = U(S, V, \vec{I}, N)$$

$\uparrow$ momento dipolar magnético

o bien descomponiendo $\vec{I}$ en tres componentes:

$$U = U(S, V, I_x, I_y, I_z, N)$$

Campo magnético (variable intensiva asociada al momento dipolar es el campo magnético «conjugada»)

$$B_x = \frac{\partial U}{\partial I_x} \; ; \quad B_y = \frac{\partial U}{\partial I_y} \; ; \quad B_z = \frac{\partial U}{\partial I_z}$$

} Ec. Estado

Es común asumir una dirección fija de $\vec{I}$ por ejemplo:

$$\vec{I} = I_z \hat{e}_z$$

En este caso...

$$U = U(S, V, I, N) \quad \text{donde;} \quad I \equiv I_z$$

$$U = TS - PV + BI + \mu N \longrightarrow \underline{\text{Euler}}$$

$$dU = T\,dS - P\,dV + B\,dI + \mu\,dN \longrightarrow \underline{\text{Diferencial}}$$

$$S\,dT - V\,dP + I\,dB + N\,d\mu = 0 \longrightarrow \underline{\text{Gibbs-Duhem}}$$