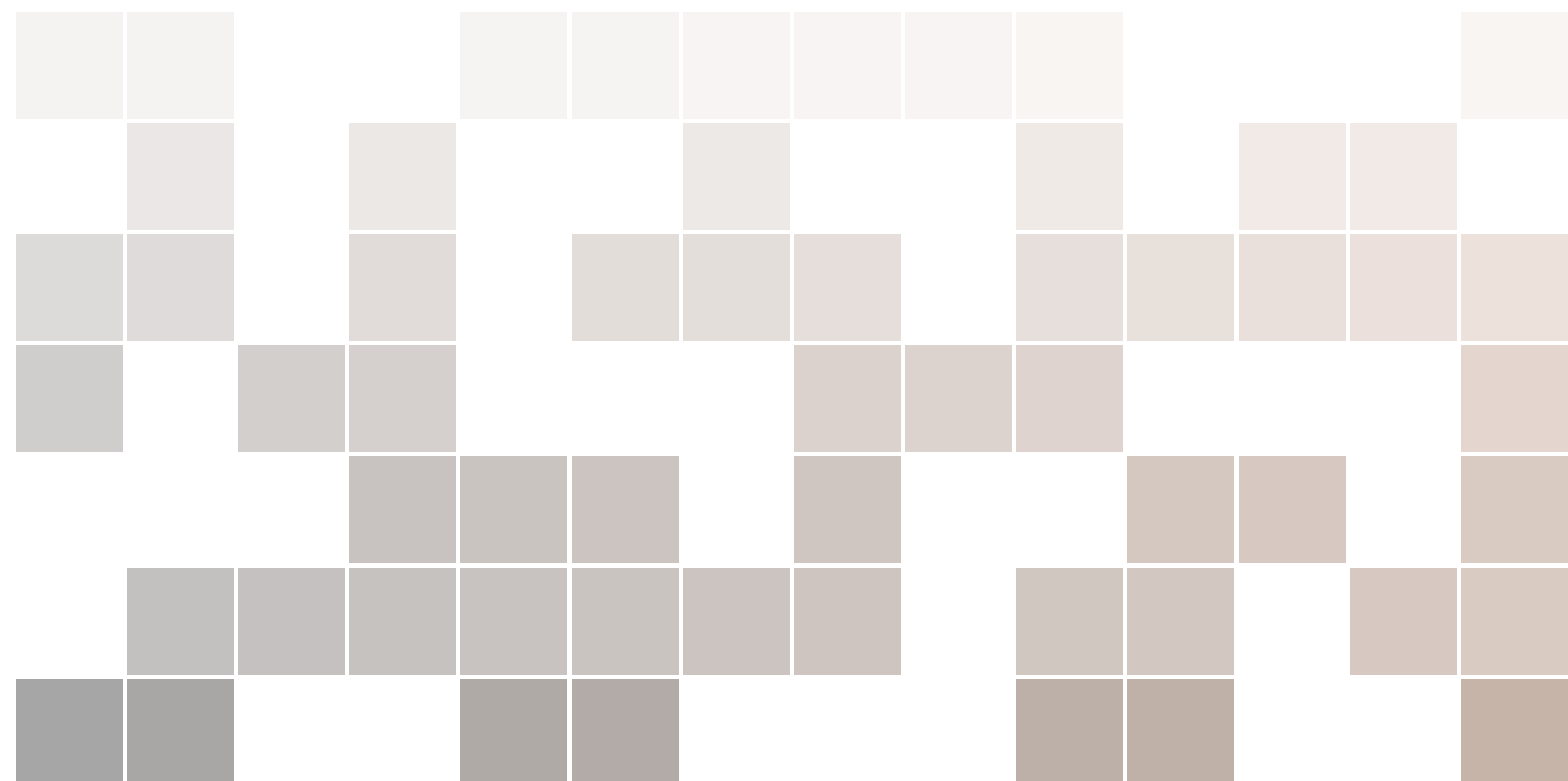




Notas del curso de Física Estadística 2017-2

Atahualpa S. Kraemer



Índice general

1	Introducción	7
1.1	Experimentos en termodinámica	7
1.2	Sistemas microscópicos y macroscópicos	9
1.2.1	Entropía	10
2	Termodinámica	13
2.1	Primera Ley de la termodinámica	13
2.1.1	Paredes	14
2.1.2	Procesos cuasiestáticos	14
2.1.3	Equilibrio termodinámico	15
2.2	Segunda Ley de la termodinámica	16
2.3	Ecuación de estado	17
2.3.1	Temperatura	17
2.3.2	Presión	18
2.3.3	número de partículas	18
2.3.4	Existencia de la ecuación de estado	19
2.4	Significado de la temperatura, presión y potencial químico	19
2.4.1	Ley de trabajo máximo	19
2.4.2	Procesos irreversibles	20
2.4.3	Escalas de Temperatura y entropía	20
2.5	Maquinas	20
2.6	Potenciales Termodinámicos	21
2.6.1	Transformada de Legendre	21
2.6.2	Definición de potenciales termodinámicos	22
2.6.3	funciones de Massieu	24
2.6.4	Otras cantidades experimentales	24

2.7	Gases imperfectos	26
2.7.1	Gas ideal	26
2.7.2	Desarrollo del virial	26
2.7.3	Gas de van der Waals	27
2.7.4	Otras ecuaciones de gases imperfectos	27
2.8	Ejemplos de ejercicios de termodinámica	28
2.8.1	Expansión adiabática	28
2.8.2	expansión isotérmica	28
3	Probabilidad	29
3.1	Bases de la probabilidad. Teroía de conjuntos y axiomas de la probabilidad	29
3.2	Probabilidad combinatorial	29
3.3	Probabilidad condicional (Bayeriana)	29
3.4	Variables aleatorias y distribuciones	29
3.5	Variables aleaotrias continuas	29
3.6	Teorema del límite central	29
3.7		29
4	Ensamble microcanónico	31
4.1	Definición del ensamble	31
4.2	Concepto de Entropía como nivel de desorden	31
4.3	Algunas aplicaciones del ensamble microcanónico	31
5	Ensamble Canónico	33
5.1	Definición del ensamble	33
5.2	Deducción de la ecuación de estado del gas ideal	33
5.3	Algunas aplicaciones del ensamble canónico	33
6	Ensamble Gran canónico	35
6.1	Definición del ensamble	35
6.2	Estudio de mezclas	35
7	Estadística Cuántica	37
7.1	Gas de Bose	37
7.2	Radiación del cuerpo negro	37
7.3	Condensado de bose, láseres y superconductividad	37
7.4	Gas de Fermi	37
7.5	Materiales aislantes y conductores	37
7.6	Capacidad calorífica de los metales	37

7.7	Limite clásico	37
8	Transiciones de fase	39
8.1	Gas imperfecto	39
8.2	Desarrollo del virial	39
8.3	Ecuación de Van der Wals	39
8.4	Modelo de Ising	39
8.5	Teorema de renormalización y exponentes críticos	39
9	Fluctuaciones	41
9.1	Otro repaso a la teoría de probabilidad	41
9.2	Ecuación de Onsager	41
9.3	Ecuación de Fokker-Planck	41
9.4	Ecuación Maestra	41
9.5	Otra vez movimiento browniano	41
9.6	Econofísica	41
10	Teoría cinética de los gases	43
10.1	Ecuación de Boltzman	43
	Bibliografía	45
	Books	45
	Articles	45

1 — Introducción

En este capítulo introduciremos los conceptos de sistemas microscópicos y macroscópicos necesarios para comprender las ideas de la física estadística.

1.1 Experimentos en termodinámica

Antes de introducir los conceptos de sistemas micro y macroscópicos, vale la pena hacer una pequeña revisión experimental sobre lo que sabemos de termodinámica por la experiencia propia.

El primer experimento es el siguiente: Pongamos la mano derecha al frente, con la palma mostrando hacia la izquierda. Entonces, con la mano izquierda frotemos ambas palmas, empujando siempre desde la parte de la palma derecha más cercana al pecho, hasta la punta de los dedos. Entonces separamos la mano izquierda de la derecha y repetimos el proceso. Lo hacemos lo más rápido posible. ¿Qué sucede?

La respuesta es que ambas palmas empiezan a calentarse. Ahora repetamos el experimento, pero en sentido opuesto, comenzando por la punta de los dedos, hasta el inicio de la palma

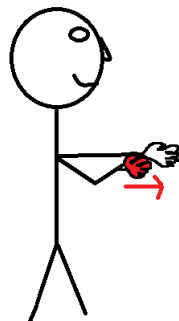


Figura 1.1: Ejemplificación del primer experimento. Note que el movimiento de la mano cuando hay fricción con la otra es en una sola dirección

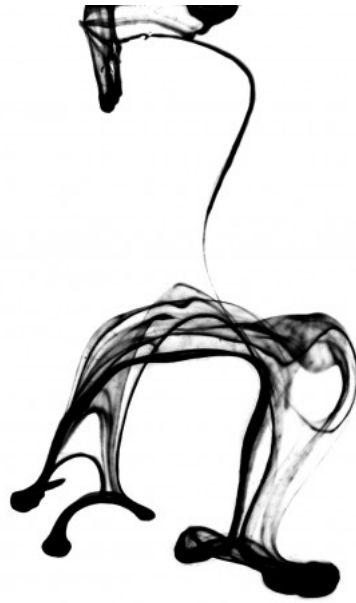


Figura 1.2: Gota de tinta al caer en agua. Tomada de: www.freepik.es

derecha. ¿Ahora se enfrían las manos? No, no se enfrían, también se calientan. No importa en qué sentido hagamos este proceso, las palmas siempre se calentarán. Este simple experimento muestra que es más fácil calentar que enfriar.

Como muestra de esto, hay que recordar que el descubrimiento del fuego se hizo probablemente incluso antes de que el hombre se volviera sedentario, mientras que la invención del refrigerador data del siglo XIX. En general, notamos que es relativamente fácil calentarnos cuando hace frío, pero es difícil enfriarnos cuando hace calor.

Un segundo experimento consiste en colocar una gota de tinta vegetal (colorante vegetal) en una pesera con agua. Antes de hacer el experimento, pregúntese ¿Qué forma tendrá la gota de tinta al entrar al agua? La gota de tinta al salir del gotero es casi una esfera, pero al entrar al agua, algo le sucederá. Si el agua fuera un objeto continuo y estático, la gota de tinta debería mantener su forma o quizá deformarse parecido a como la luz se curva al cambiar de medio. Sin embargo, la forma que adquiere la gota de tinta es fractal. Inicialmente cae parte de la tinta hasta el fondo, pero más de la mitad de la tinta forma un anillo. Este anillo se dobla en formando una especie de cuadrado, donde las esquinas del cuadrado avanzan con mayor velocidad hacia el fondo de la piscina que el resto. Cada una de las esquinas forma nuevamente un anillo. El proceso se sigue repitiendo hasta que todas las esquinas "tocan fondo". Después de un tiempo, este "fractal" se empieza a difuminar, mezclándose con el resto del agua. Después de suficiente tiempo, el color del agua sigue un gradiente, siendo más intenso en el fondo y casi transparente en la superficie, pero a una misma altura, el color del agua es homogéneo.

Este experimento nos indica que, aunque parece, ni el agua, ni la tina, son realmente estáticos, ni continuos a una escala que se nos escapa de la vista.

Un experimento más simple, pero similar, consiste en poner un grano de polen sobre un poco

de agua en un porta objetos y mirarlo por el microscopio. El polen no estará quieto, sino que estará moviéndose, casi vibrando, en zig zag. Las razones por las cuales el polen se mueve en zig zag o por las que la gota de tinta forma primero una especie de fractal y finalmente se difunde a lo largo de toda la pesera, son las mismas, el agua no es un ente continuo, sino que está formado por moléculas y esas moléculas juegan un papel importante sobre el polen y sobre la forma de la gota de tinta.

Para hablar del último de los experimentos, primero quiero recordar que en general, cuando algo se calienta, se expande y cuando se enfría se contrae. Así sucede con el mercurio en un termómetro, con los metales con los que están contruidos los puentes o las vías del tren (razón por la cual hay espacios entre estos), pero también sucede con los gases, el agua (excepto entre 0 y 4°C), y con muchos otros materiales. Uno puede usar este fenómeno también para extraer o seder calor. Si cuando se calienta algo se expande, significa que al expandirlo, absorberá el calor necesario para hacerlo y al contraerlo liberará (al menos parte) el mismo calor. Así, si yo expando un gas junto a mi cara, lo sentiré fresco, pero si lo aplasto, lo sentiré caliente. Otra forma más de ver este fenómeno, es el contraer algo, luego quitarle calor (poniendolo junto a algo más frío, por ejemplo) y finalmente dejarlo expandirse. Como ya le quitamos el calor necesario para expandirse, el material en cuestión no se expandirá.

El último de nuestros experimentos consiste entonces en tomar un globo, estirarlo e inmediatamente tocar este con nuestro labio (que es más sensible al calor). Según lo que se explicó arriba, se debería de sentir al globo frío. Sin embargo sucede lo contrario, se siente caliente. Quizá esto no sorprende tanto. La segunda parte del experimento es contraer el globo unos 20 segundos después de haberlo estirado y otra vez pegarlo a nuestro labio. Esta vez se sentirá frío. Es decir, el globo (como la piel) se comporta exactamente al contrario de como se comportan la mayoría de los materiales. Por último, estiremos el globo y mientras lo mantenemos estirado, pasémoslo unos segundos por un hielo. Como el globo se comporta contrario a la mayoría de los materiales, al enfriarlo mientras está estirado, le quitaremos el calor necesario para contraerlo nuevamente y al soltarlo, el globo se quedará estirado.

Este es un ejemplo de un experimento que no se puede explicar con la termodinámica clásica. De hecho, lo único que podemos hacer en termodinámica, es hacer los experimentos y a partir de ahí crear leyes sobre el comportamiento de los materiales. A estas leyes les llamamos ecuaciones de estado. El problema es que, como vimos con el caso del globo, no hay ecuaciones de estado que sean universales, lo que vuelve a la termodinámica una ciencia demasiado local. Para cada material hay que verificar cuál es su ecuación de estado y creer en ella como se cree en cualquier ley de la física. Así, mientras que la mecánica clásica tiene 4 leyes, el electromagnetismo tiene otras 4 leyes, la cuántica un par más, la termodinámica tiene 4 leyes más todas las ecuaciones de estado, que son muchas.

1.2 Sistemas microscópicos y macroscópicos

Intuitivamente, un sistema microscópico se entiende como un sistema "pequeño", en contraste con uno macroscópico que se entiende como un sistema "grande". Uno podría pensar, erróneamente, que el sistema microscópico se refiere a los sistemas a escala de micras, como los que se pueden observar a través de un microscopio óptico. No es así. Un sistema microscópico es típicamente de la escala de unos pocos nanómetros, aunque en algunos casos puede considerarse un sistema microscópico a estala de kilómetros.

En realidad, nosotros definiremos a un sistema microscópico, como aquel donde podemos escribir las ecuaciones que describan el movimiento de cada uno de sus elementos. Por ejemplo, si hablamos de un gas, consideraríamos una escala microscópica donde hay a lo mucho una decena de moléculas interactuando. Esto restringe no sólo la escala espacial, sino también la temporal. En una escala microscópica, por lo tanto, las ecuaciones de la mecánica clásica o

cuántica serán válidas y el problema se podrá simplificar al de el movimiento de unas pocas partículas.

En cambio, un sistema macroscópico, es aquel donde carece de todo sentido el intentar resolver las respectivas ecuaciones, no sólo por la cantidad de ellas (por ejemplo, 6×10^{23} moléculas en un mol de gas), sino porque además medir de forma precisa la posición y velocidad inicial de cada una de las partículas resulta completamente imposible y por lo tanto el error en el calculo se incrementa demasiado con el tiempo. En un sistema macroscópico, entonces, en vez de tratar al sistema como un conjunto discreto de partículas, lo tratamos como un conjunto continuo, por lo que nos enfocaremos en medir densidades (densidad de masa, energía, etc...).

Puesto que en el sistema macroscópico lo que nos interesan son los promedios en diferentes "puntos" del espacio, requerimos un grado "intermedio" de tamaño, al que llamaremos mesoscópico. Un sistema mesoscópico es tal que su número de partículas es suficiente como para hacer un promedio con fluctuaciones "despreciables", pero no es lo suficientemente grande como para poder subdividir el sistema en muchos subsistemas tales que sobre cada uno se pueda hacer un promedio adecuadamente.

Así, podríamos decir que un sistema microscópico tiene del orden de 1 a 10 partículas, uno mesoscópico tiene algunos cientos de partículas, mientras que uno macroscópico tiene "muchas partículas", al menos unos miles, pero típicamente del orden de 10^{23} .

Cabe mencionar que el estudio de los sistemas mesoscópicos, corresponde a los sistemas complejos, o sea, sistemas que no son suficientemente pequeños como para ser estudiados por la mecánica clásica o la cuántica, pero tampoco son suficientemente grandes para ser estudiados por la física estadística. Por su naturaleza, los sistemas complejos requieren al final de ambos lados de la moneda, tanto de las teorías microscópicas, como de las macroscópicas.

1.2.1 Entropía

Supongamos que pudieramos resolver todas las ecuaciones que quisiéramos, de cualquier forma, en realidad no nos interesa saber dónde están todas las partículas de un sistema, sino simplemente nos interesa saber la densidad de partículas en cada lugar. Como ya mencionamos antes, esto lo podemos hacer haciendo promedios. Así, por ejemplo tendríamos que:

$$\rho(\vec{r}, t) = \frac{1}{\Delta V} \int_{\Delta V} d^3 r \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (1.1)$$

donde ρ es la densidad, ΔV es una fracción mesoscópica de volumen, \vec{r} es el vector de posición, δ es la función delta de Dirac y \vec{r}_i son los vectores de posición de las N partículas del sistema completo.

Si esta es la densidad de partículas, en principio podemos también calcular la densidad de energía, de masa, el tensor de esfuerzos (la presión), etc, al integrar esta densidad multiplicándolo por las energías de las partículas, las masas, etc. Es decir, haciendo promedios podríamos realmente obtener cualquier cantidad macroscópica determinista, como es la densidad de energía, la temperatura, la presión, la densidad de masas, etc.

Sin embargo, estas ecuaciones no pueden estar completas, pues los macroestados son compatibles con los microestados, pero microestados son muchísimos y con diferentes probabilidades cada uno. De alguna forma estamos desechando información importante al hacer los promedios.

¿Qué tantos microestados son ignorados al hacer un promedio? Más adelante veremos que esta cantidad está relacionada íntimamente con la función "Entropía". Es decir, la entropía es una medida de qué tanto estamos ignorando al hacer un promedio en el sistema.

Esto vuelve a la entropía una variable diferente al resto de las variables macroscópicas. La entropía es entonces una magnitud física que debe medir, sobre un sistema termodinámico en

equilibrio, el número de microestados compatibles con el macroestado de equilibrio. O sea, ya que hago mi promedio, ¿para cuántos (qué probabilidad, qué porcentaje de) estados es válido lo que hice?

Primera Ley de la termodinámica

- Paredes
- Procesos cuasiestáticos
- Equilibrio termodinámico

Segunda Ley de la termodinámica

Ecuación de estado

- Temperatura
- Presión
- número de partículas
- Existencia de la ecuación de estado

Significado de la temperatura, presión y potencial químico

- Ley de trabajo máximo
- Procesos irreversibles
- Escala de Temperatura y entropía

Maquinas

Potenciales Termodinámicos

- Transformada de Legendre
- Definición de potenciales termodinámicos
- funciones de Massieu
- Otras cantidades experimentales

Gases imperfectos

- Gas ideal
- Desarrollo del virial
- Gas de van der Waals
- Otras ecuaciones de gases imperfectos

Ejemplos de ejercicios de termodinámica

- Expansión adiabática

2 — Termodinámica

En este capítulo haremos una recapitulación rápida de algunos resultados de la termodinámica que nos serán útiles a lo largo de estas notas.

2.1 Primera Ley de la termodinámica

Una cantidad particularmente importante en la física, es la energía. En mecánica clásica, la energía se ve como la suma de la energía cinética y la potencial. Esta cantidad en general debe conservarse, como lo demostró la matemática alemana, Emi Noether hace ya decenas de años. Toda simetría está asociada a una cantidad conservada. En particular, el hecho de que haya una simetría temporal deber conservar la energía. En mecánica clásica esto se escribe como:

$$E = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i \neq j} U(\vec{r}_i - \vec{r}_j) = \text{Constante} \quad (2.1)$$

En un sistema termodinámico, sin embargo, medir la energía cinética y potencial total resulta casi imposible dado el número de partículas que están involucradas. Sin embargo, si aislamos el sistema completamente, sabremos que la energía total se conservará. Si el sistema no está aislado, podemos transmitir energía a este. Por ejemplo, aplastar un resorte provoca que este almacene energía potencial debido a la compresión. Esta energía se hace en forma de trabajo. De forma similar, cuando comprimimos un gas encerrado en un pistón, al reducir su volumen, transferimos energía al gas en forma de trabajo. En ambos casos, el parámetro externo del sistema (el tamaño del resorte o el volumen del gas) se modifica de forma conocida y medible directamente.

Hay sin embargo algunas veces donde no es "visible" cambio. Por ejemplo, cuando por fricción se genera energía en forma de calor o cuando por radiación, las ondas electromagnéticas incrementan la temperatura del agua. En estos ejemplos no es claro cómo se está "metiendo" energía al sistema. La razón es que sólo componentes microscópicos están presentes en el intercambio de energía.

Así, cuando sólo componentes microscópicos (y por lo tanto, que no podemos medir directamente) están presentes en el intercambio de energía, diremos que hubo un cambio en el calor. Esto implica que, ni los parámetros externos del sistema, ni la configuración externa del medio es modificada.

Entonces, la energía mecánica se conserva (por el teorema de Noether), entonces, cuando agregamos energía a un sistema, este sólo puede cambiar por dos razones, por que se aplique un trabajo sobre el sistema (cambiamos macroscópicamente el sistema), o por que se cambien los componentes microscópicos del sistema (cambiamos microscópicamente el sistema). Esto se traduce en la primera ley de la termodinámica, que lo escribimos como:

$$\Delta E = \Delta Q + \Delta W. \quad (2.2)$$

Donde ΔE es el cambio de la energía interna del sistema, ΔW es el trabajo aplicado sobre el sistema, y ΔQ es el cambio de calor en el sistema.

En resumen, un sistema puede recibir energía ya sea en forma de trabajo o en forma de calor. El trabajo es medible directamente, mientras que el calor sólo se puede medir de forma indirecta, pues implica sólo la interacción entre componentes microscópicos.

2.1.1 Paredes

Como el calor no es medible directamente, en principio no podemos medir la energía total. Lo que sí podemos hacer, es medir los cambios en la energía. Para esto, una buena forma es aislar el sistema lo mejor posible de cualquier intercambio de calor, es decir, de cualquier intercambio con componentes microscópicos. Cuando el sistema está aislado de esta forma, diremos que cualquier cambio en el sistema es adiabático. O bien, que $\Delta Q = 0$, lo que dada la ecuación 2.2 implica que $\Delta E = \Delta W$.

La ventaja de hacer esto, es que, el trabajo que se aplica al sistema es por lo general fácilmente medible.

Otra posibilidad es agregar paredes rígidas al sistema, de forma que no se pueda aplicar trabajo sobre el sistema. En este caso, $\Delta E = \Delta Q$, así que cualquier cambio en la energía será un cambio en el calor del sistema.

Un buen ejemplo de este caso es el experimento de Joule. En el experimento de Joule, una pesa (inicialmente era una mula) estaba atada con una cuerda a un eje pasando por una polea (ver figura 2.1). La cuerda estaba enrollada en el eje, de tal forma que al caer la pesa, jalara la cuerda e hiciera girar el eje, que a su vez estaba conectado a una hélice que se encontraba dentro de un sistema completamente aislado, en el que había agua. Así, el trabajo que hacía la pesa se podía cuantificar (ver problema al final del capítulo) y como ese trabajo se transformaba necesariamente en calor, pues el sistema tenía paredes rígidas, si se medía la temperatura del agua antes y después de hacer girar la hélice, entonces se podía establecer una relación entre calor (energía) y temperatura.

En general, siempre hay forma de pensar un experimento equivalente, que va de una energía interna a otra, poniendo ya sea, paredes rígidas o paredes adiabáticas. Si podemos calcular el cambio de calor o de trabajo y conocemos el cambio en la energía, sabremos cuánto es el cambio en el trabajo o el calor por la ecuación 2.2.

2.1.2 Procesos cuasiestáticos

En casi todo lo que hemos dicho hasta este momento, hemos considerado que podemos hacer promedios, es decir, que el sistema ya se encuentra en un estado de equilibrio. Si intentáramos hacer un promedio en un momento donde el sistema aún no está en equilibrio, obtendríamos aproximaciones equivocadas. Por esta razón, si lo que quisiéramos fuera por ejemplo estudiar como varía la temperatura al comprimir un gas en un pistón aislado, tendríamos que comprimir el pistón lentamente para asegurarnos que los promedios estuvieran bien definidos y por lo tanto que las mediciones fueran correctas. Esta clase de proceso se llaman cuasiestáticos.

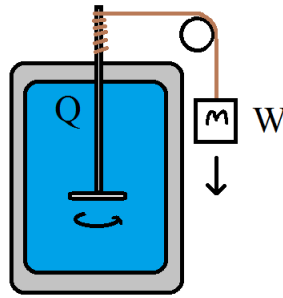


Figura 2.1: Experimento de Joule. Q es el calor generado, W es el trabajo usado para generar Q en el sistema aislado adiabáticamente y con paredes inmóviles

Si un proceso no es cuasiestático, entonces los promedios no estarán bien definidos y por lo tanto, lo que midamos podría (y de hecho así será) no coincidir con lo que calculamos en el sistema adiabático. En otras palabras, la diferencia en el calor en un sistema, no sólo depende del punto inicial y del final en el que el sistema se encuentre, sino de la trayectoria por la que pase. Esto significa que la integral depende de la trayectoria, por lo que la integral no es la función inversa de la derivada. Así, si derivamos la integral de línea, obtendremos un valor diferente para cada trayectoria en el sistema, por lo que decimos que no tiene una "derivada exacta", o bien, que su derivada es inexacta. Esto último, en combinación con la ecuación 2.2 nos da la versión diferencial de la primera ley de la termodinámica, que es la que usaremos como axioma:

Axioma 2.1.1 — Primera ley de la termodinámica. La diferencia en energía dE de un sistema al cual se aplica una cantidad de trabajo δW y una cantidad de calor δQ está dada por:

$$dE = \delta W + \delta Q \quad (2.3)$$

Aquí el símbolo δ representa las derivadas inexactas.

2.1.3 Equilibrio termodinámico

Hasta ahora, hemos hablado de "alcanzar" el equilibrio, sin definir a qué nos referimos con ello. Coloquialmente, decimos que un sistema alcanza el equilibrio, si sus propiedades macroscópicas dejan de cambiar. Típicamente medimos la temperatura o la distribución de densidades para determinar si hay cambios. En los experimentos, sin embargo, es difícil definir cuándo ya se alcanzó el equilibrio. Por ejemplo, en el experimento de la gota de tinta, el equilibrio se alcanza después de horas, mientras que si yo expando un pistón, por ejemplo, usando una jeringa, el equilibrio se alcanza en milisegundos. Así, hay ejemplos de sistemas que alcanzan el equilibrio en tiempos extremadamente pequeños, mientras que otros sistemas tardean incluso miles de años en alcanzar ese equilibrio.

Por otra parte, hay condiciones termodinámicas cerca de las cuales es posible encontrarse en dos estados, por ejemplo, cerca de los 0°C el agua puede encontrarse en estado líquido o gaseoso. Algunos materiales (por ejemplo el agua), pueden encontrarse en un estado que parece de equilibrio, pues no cambia en la escala de tiempo que estaríamos acostumbrados que cambiara.

El agua puede mantenerse en estado líquido por debajo de los 0°C por días y sin embargo, una perturbación podría hacer que súbitamente pase a estado sólido. Sólo diremos que uno de los estados es un estado de equilibrio (en el caso del agua, el hielo), mientras que el otro es un estado metaestable.

Para distinguir entre un estado estable y uno metaestable, necesitamos definir una función conocida como entropía. Así, un estado en equilibrio (estable), será un máximo global en la entropía, mientras que un estado metaestable es sólo un máximo local. Normalmente, en vez de trabajar con entropía, se trabaja con la función energía de Hemholz, donde lo que se tiene es un mínimo global o local, según sea estable o metaestable el estado de equilibrio.

Ley 0

Ahora que ya sabemos qué significa estar en estado de equilibrio termodinámico, podemos enunciar una ley básica de la termodinámica, que implícitamente requeriremos para demostrar la existencia de una ecuación de estado. Esta ley, a pesar de ser la última que se notó, se le considera la ley 0, pues es una base necesaria para la construcción de una teoría formal de la termodinámica. Para esto primero necesitamos definir qué es que un sistema esté en equilibrio termodinámico con otro:

Definición 2.1.1 — Equilibrio termodinámico entre 2 sistemas. Diremos que un sistema A está en equilibrio con un estado termodinámico B , si sus variables intensivas son iguales y ambos sistemas están en equilibrio termodinámico.

Ahora, enunciaremos la ley 0 como un axioma:

Axioma 2.1.2 — Ley 0 de la termodinámica. Si A es un sistema que está en equilibrio termodinámico con otro sistema B y B está en equilibrio termodinámico con un tercer sistema C , A está en equilibrio termodinámico con C .

2.2 Segunda Ley de la termodinámica

La segunda ley de la termodinámica se descubrió primero por el físico alemán Rudolf Clausius, y fue de hecho históricamente antes que la primera ley; sin embargo, tardó más de medio siglo en establecerse la relación entre el enunciado de Clausius y el resto de formas en las que se ha postulado la segunda ley. Además, desde una construcción matemática, resulta más sencillo dar cabida primero a la primera ley y después a la segunda.

Clausius postuló la segunda ley de la termodinámica como: "El calor no puede pasar nunca de un cuerpo más frío a uno más caliente sin algún otro cambio por el hecho de estar ambos cuerpos conectados."

Para los fines de este curso, es conveniente escribir la segunda ley en un formato más "matemático," aunque al mismo tiempo sea un formato mucho más abstracto.

Axioma 2.2.1 — Segunda ley de la termodinámica. Existe una función $S(E, V, N, \dots) \geq 0$ tal que:

S es aditiva (extensiva), es decir que $S_{total} = \sum_{m=1}^M S(E_m, V, m, N, m, \dots)$ y si se quita una constricción interna entonces $S_{total}(t) \leq S_{total}(t_1 > t)$ donde t es el momento justo antes de que se retiren las constricciones y t_1 es el tiempo después de retirar las constricciones y donde ya alcanzó el equilibrio termodinámico el sistema.

Notemos que S está definida correctamente sólo en sistemas en equilibrio (pues queremos que tenga diferencial exacta).

Dado que S es aditiva y positiva, se cumple que:

$$S\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) \geq \frac{S(x_1) + S(x_2)}{2}, \quad (2.4)$$

lo cual se puede demostrar por contradicción. Supongamos que sea falso, es decir, que puede suceder que $S\left(\frac{x_1 + x_2}{2}\right) < \frac{S(x_1) + S(x_2)}{2}$. Pensemos por ahora en la entropía sólo como una función de la energía y definamos la energía del sistema total como $E = (E - \Delta E) + (E + \Delta E)$, donde $E - \Delta E$ y $E + \Delta E$ son valores de la energía de subsistemas separados por una constricción. Puesto que S es aditiva, $S(E - \Delta E) + S(E + \Delta E) = 2S(E)$ pero despejando $S(E)$, vemos que la igualdad de la ecuación 2.4 se cumple. Por lo tanto, la desigualdad que proponemos, tendría que darse cuando pusiéramos constricciones (si las quitamos, por la definición de S de la segunda ley de la termodinámica, la entropía tiene siempre que aumentar y por lo tanto, se cumple la desigualdad de 2.4). Si al poner constricciones incrementamos la entropía, esto implicaría que podríamos contremontar la entropía indefinidamente, pues podemos poner tantas constricciones como querramos y luego quitarlas y volverlas a poner, de forma que la entropía de un mismo sistema creciera indefinidamente, por lo que dejaría de estar bien definida y se violaría la primera parte de la definición de S , que es que exista.

2.3 Ecuación de estado

Una ecuación de estado de un sistema dado, es una relación entre las funciones de estado, como la temperatura, la presión y el volumen. Un ejemplo típico de dicha ecuación de estado es la ecuación del gas ideal, que relaciona presión, temperatura, volumen y número de partículas de un gas en densidades bajas:

$$PV = NKT \quad (2.5)$$

donde P es la presión, V el volumen, N el número de partículas y T la temperatura.

Para poder hablar de una ecuación de estado, es necesario tener una definición de sus variables. El caso de las variables extensivas, como V y N , la definición es clara pues no se requiere hacer ningún promedio de los microcomponentes.

La temperatura y la presión, sin embargo son cantidades menos explícitas. Por ahora daremos definiciones de cantidades de forma arbitraria, pero más adelante veremos que las cantidades así definidas coinciden con las cantidades definidas en un laboratorio.

Definición 2.3.1

$$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{P}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,S} = -\frac{\mu}{T} \quad (2.6)$$

2.3.1 Temperatura

Primero demostraremos que si dos sistemas están en equilibrio térmico, entonces, según esta definición de la temperatura, sus temperaturas serán iguales.

Para hacer esta demostración, tenemos que suponer que ambos sistemas están aislados adiabáticamente inicialmente, es decir, cada uno tiene su propia energía interna. Pero en un momento dado, se retira la pared adiabática que separa ambos sistemas. En conjunto, ambos sistemas seguirán aislados, pero entre ellos ya pueden intercambiar calor.

Puesto que el sistema completo está aislado adiabáticamente, $dS = 0$, usando la definición de derivada total,

$$0 = dS = \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{V_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial E_2} \right)_{V_2} dE_2 = \frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{1}{T_2} dE_2 \quad (2.7)$$

pero, por conservación de la energía, $E_1 + E_2 = \text{constante}$, lo que implica que $dE_1 + dE_2 = 0$, despejando esto y sustituyendo en la ecuación de arriba, obtenemos que:

$$0 = \frac{1}{T_1} dE_1 - \frac{1}{T_2} dE_1, \quad (2.8)$$

lo cual implica que $T_1 = T_2$ o $dE_1 = 0$, el segundo caso sólo ocurriría si el sistema ya estuviera originalmente en equilibrio, pero el experimento que proponemos es para cualquier sistema, por lo que dE_1 puede ser diferente de 0 y por lo tanto las temperaturas de ambos sistemas terminan siendo las mismas al estar en equilibrio termodinámico.

Ahora, asumiremos que inicialmente $T_1^i < T_2^i$, esto es $\left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{V_1} > \left(\frac{\partial S}{\partial E_2} \right)_{V_2}$. También suponemos que la energía fluye del que tiene menor temperatura al que tiene mayor temperatura. Esto es $E_1^f < E_1^i$ y por conservación de energía $E_2^f > E_2^i$. Puesto que $T_{1o2}^{iof} = \left(\frac{\partial E_{1o2}^{iof}}{\partial S} \right)_{V_{1o2}}$, entonces tendríamos que $T_1^i > T_1^f$ y $T_2^i < T_2^f$. Esto nos implicaría que $T_1^f < T_1^i < T_2^i < T_2^f$, es decir, que el de temperatura más fría se vuelve más frío y el de temperatura más caliente se vuelve más caliente, lo cual es una contradicción con la segunda ley de la termodinámica. Por lo que **la energía debe fluir del más caliente hacia el más frío**.

Así, la segunda ley de la termodinámica junto con la definición de temperatura, nos dice que $\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right) \leq 0$. Normalmente se cumple la desigualdad estricta, excepto en las transiciones de fase, donde la igualdad puede cumplirse.

2.3.2 Presión

Ahora consideremos que ambos sistemas están aislados adiabáticamente, pero que los separa una barra móvil y diatérmica. Necesitamos considerar que se trata de una barra diatérmica, pues sino, el sistema carecería de fricción y en realidad se mantendría oscilando indefinidamente, si inicialmente las presiones no son iguales.

Como el sistema completo está aislado adiabáticamente, nuevamente tenemos que $dS = 0$, pero esta, al quitar las constricciones, también permitimos el movimiento de la barra, por lo tanto, la expresión de la diferencial de S cambiará.

$$\begin{aligned} 0 = dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial E_1} \right)_{V_1} dE_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial E_2} \right)_{V_2} dE_2 + \left(\frac{\partial S}{\partial V_1} \right)_{E_2} dV_1 + \left(\frac{\partial S}{\partial V_2} \right)_{E_1} dV_2 \\ &= \frac{1}{T_1} dE_1 + \frac{1}{T_2} dE_2 + \frac{P_1}{T_1} dV_1 + \frac{P_2}{T_2} dV_2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

pero, a primer orden, dE y dV son independientes. Además, por conservación de la energía y el volumen, $dE_1 = -dE_2$ y $dV_1 = -dV_2$. Por lo tanto, tendríamos que nuevamente $T_1 = T_2$, pero además, $P_1 = P_2$.

2.3.3 número de partículas

Para el caso del número de partículas, la demostración incluye un poco más de desarrollo algebraico, pero es básicamente igual. Si se considera ahora que se retira la restricción que separa el número de partículas, lo que obtendremos es que tanto la temperatura, como la presión, como el potencial químico, en ambos subsistemas pasa a ser igual.

2.3.4 Existencia de la ecuación de estado

Puesto que S es función de la energía, el volumen y el número de partículas, podemos escribir:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V = F_T(E, V, N). \quad (2.10)$$

Lo mismo podemos hacer para P

$$\frac{P}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = F_P(E, V, N). \quad (2.11)$$

Además, como lo mostramos antes, F_T es una función decreciente con respecto de E y de hecho, estrictamente decreciente si no se trata de un cambio de fase. Por lo tanto, en principio podemos despejar E como función de T , N y V (pues estrictamente decreciente implica que la función es biyectiva), $E = g(T, V, N)$. Esto implica que $P = F_P(g(T, V, N), V, N) = h(T, V, N)$ que es la ecuación de estado.

2.4 Significado de la temperatura, presión y potencial químico

Podemos escribir dS en términos de la temperatura, la presión y el potencial químico, como:

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (2.12)$$

o bien:

$$TdS = dE + PdV - \mu dN \quad (2.13)$$

Aquí identificamos que si se trata de un sistema con paredes inmóviles y que no permitan el intercambio de partículas, entonces $TdS = dE$, pero por la primera ley de la termodinámica, este es el caso donde $\delta Q = dE$, por lo que identificamos $\delta Q = TdS$ para un proceso cuasiestático, que es donde S está bien definida. Además, si no consideramos paredes fijas, ni con N fijo, podemos identificar que para procesos cuasiestáticos, $\delta W = PdV - \mu dN$. En particular, si no hay intercambio de N , entonces $\delta W = PdV$ y por lo tanto, P está definido tal como queríamos que estuviera definido.

2.4.1 Ley de trabajo máximo

En particular, sabemos que para cualquier proceso no cuasiestático, $\delta Q > TdS$ (por la segunda ley de la termodinámica. Esto nos implica que

$$W \leq T\Delta S - \Delta E \quad (2.14)$$

Lo cual se conoce como la ley de trabajo máximo. Básicamente dice que el mayor trabajo se logrará cuando se trate de un proceso cuasiestático o reversible.

2.4.2 Procesos irreversibles

Recordemos que $dS \geq 0$ si se quitan constricciones internas en un sistema (axioma 2.2.1). Por lo tanto, una transformación a un sistema en general aumenta la entropía. Si volvemos a poner las constricciones la entropía total del sistema no decrecerá ¹, por lo tanto el sistema incrementará la entropía sin "vuelta atrás", es decir, la transformación será irreversible. Una transformación es reversible si el cambio en la entropía es 0, es decir $dS = 0$. Esto implica que una transformación que es adiabática y cuasiestática, es reversible, pues cuasiestático significa que $dQ = TdS$ y adiabático implica $dQ = 0$. Por lo que esto implica que o bien $dS = 0$ o bien $T = 0$ que nunca es el caso, por lo que $dS = 0$.

2.4.3 Escalas de Temperatura y entropía

Si cambiamos S por $S' = \lambda S$ y T por $T' = T/\lambda$ todas las definiciones que hemos dado se mantienen igual (presión, potencial químico, entropía, energía interna, etc...). Esto implica que tanto la entropía como la temperatura están arbitrariamente definidas al menos por un factor multiplicativo. En el caso de la temperatura, esto nos implica que podemos tener toda una gama de escalas de temperatura, lo cual hace complicadas las comparaciones. Por esta razón, se define arbitrariamente la escala de la temperatura y para esto se toma el punto triple del agua como referencia. A la temperatura del punto triple del agua se le da arbitrariamente el valor de 273.16K, para poder hacer coincidir aproximadamente, la escala Kelvin con la centígrada. Una vez fijada la escala de la temperatura, queda también fija la escala para la entropía.

2.5 Maquinas

En la figura 2.2 (a) se muestra una máquina hipotética, a la cual se le acerca un contenedor caliente, luego se acerca un contenedor frío y esto se hace en ciclos, extrayendo trabajo de la máquina. En la parte (b) de la figura, se muestra un caso concreto de una máquina con esas posibles características. Un pistón aislado adiabáticamente que se conecta por una compuerta diatérmica a dos posibles contenedores muy grandes, con temperaturas $T_1 > T_2$. Al acercar el primer contenedor a nuestro pistón, este se expande, produciendo trabajo, hasta alcanzar un volumen máximo e igualando las temperaturas del pistón y del contenedor "caliente". En este proceso se considera que cada contenedor es tan grande que básicamente no se cambian las temperaturas de estos. El siguiente paso es cambiar de contenedor, lo cual reduce el volumen del pistón hasta llegar a un volumen mínimo y así extraer trabajo. Eventualmente, ambos contenedores deberían llegar a una misma temperatura, pero nos restringiremos a un solo ciclo, por lo que podemos considerar que T_1 y T_2 son constantes.

Si calculamos el cambio la entropía total cuando el pistón está en contacto con el contenedor 1, este debe estar dado por, el cambio en la entropía del contenedor (el cual asumimos que no cambia de temperatura y por lo tanto es sólo el calor que se da (signo negativo), entre la temperatura T_1), y el cambio en la entropía del pistón, lo cual llamaremos ΔS_1 . Cuando el contenedor 2 es acercado, la situación es similar. Así:

$$\Delta S_{1\text{total}} = \Delta S_1 - \frac{Q_1}{T_1}, \Delta S_{2\text{total}} = -\Delta S_2 + \frac{Q_2}{T_2} \quad (2.15)$$

Notese que en el segundo caso los signos están invertidos, pues el calor fluye en sentido opuesto.

¹la entropía total nunca decrece, pero sí puede pasar que la entropía de un subsistema decrezca, siempre y cuando, otro subsistema incremente suficiente su entropía, como para que la suma de ambos cambios en la entropía sea mayor igual que cero

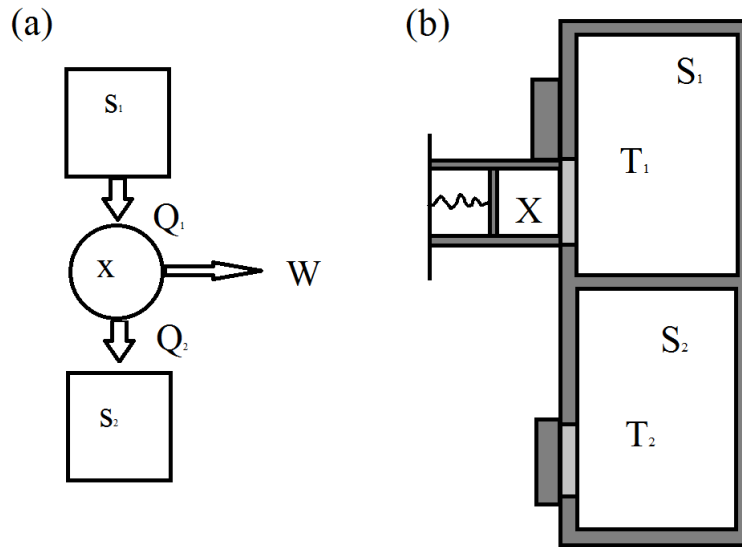


Figura 2.2: Esquema del funcionamiento de una máquina ideal para producir trabajo

Se vuelve máximo el trabajo cuando el sistema es reversible. La máquina trabaja en ciclos, lo que significa que cada vez regresa exactamente a su mismo estado. Esto implica que:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad (2.16)$$

pues $\Delta S_1 = \Delta S_2$ pues consideramos que el proceso es reversible, es decir, que dentro del pistón, la entropía aumenta durante el contacto con el contenedor 1, tanto como se reduce cuando está en contacto con el contenedor 2. Así, de la primera ley, tenemos que $W = -\Delta E + \oint dQ = Q_1 - Q_2 = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$ ²

Por lo tanto, la eficiencia máxima, definida como $\frac{W}{Q_1}$ sería:

$$\eta = \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right) \quad (2.17)$$

2.6 Potenciales Termodinámicos

No en todos los experimentos se pueden dejar las mismas cosas fijas y por lo tanto, lo que se puede medir no es siempre lo mismo. Por esta razón, necesitaremos poder expresar la primera y segunda ley de la termodinámica en términos de diferentes cantidades. Para esto utilizaremos lo que se conoce como potenciales termodinámicos y estableceremos las relaciones entre ellos, con el fin de poder establecer relaciones entre lo que se mide experimentalmente y lo que dice la teoría.

2.6.1 Transformada de Legendre

Para poder hacer las equivalencias entre las cantidades medidas macroscópicamente, nos es muy útil el concepto matemático de transformada de Legendre, que definiremos enseguida.

²No hay cambio de energía interna, pues se trata de un ciclo completo, la energía que gana, la tiene que perder

Definición 2.6.1 Sea f una función convexa (o cóncava) y doblemente diferenciable. Además, $f'(u) = u$ tiene una única solución $x(u)$, tal que $f''(x) \geq 0$.

Entonces su transformada de Legendre será:

$$F(x, u) = u \cdot x - f(x) \quad (2.18)$$

Hay que notar que la transformada así definida cumple con que $\frac{\partial F}{\partial x} = u - f'(x) = 0$ y sólo es igual a 0 para un único valor de x . Además, puesto que $f''(x) \geq 0$, sabemos que $x(u)$ es un máximo (o punto de inflexión) de la función, es decir $\frac{\partial^2 F}{\partial x^2} = f''(x) \leq 0$.

Si sacamos la diferencial de F , tenemos que $dF = xdu + udx - f'(x)dx = x(u)du$ y esto nos implica que $\frac{dF}{du} = x(u)$. Por otra parte, la segunda derivada de F con respecto de u es entonces $\frac{d^2 F}{du^2} = \frac{dx(u)}{du} = x'(u) = \frac{1}{f''(x)} \geq 0$. En el último paso de las igualdades se usó la regla de la cadena: $1 = \frac{du}{du} = \frac{df'(x)}{du} = \frac{df'(x)}{dx} \frac{dx}{du} = f''(x)x'(u)$. Entonces, concluimos que la transformada de Legendre de una función convexa, es una función convexa, es decir, $\frac{d^2 F}{du^2} \geq 0$. Recíprocamente, si se trabaja con una cóncava, se obtiene una función cóncava.

De forma similar a como trabajamos con funciones de una sola variable, podemos trabajar con varias variables. En cuyo caso, se mantiene el resultado obtenido sobre la convexidad de una transformada de Legendre.

Para varias variables la definición es la siguiente:

Definición 2.6.2 sea $f(\vec{x})$ una función convexa en cada una de las direcciones del vector \vec{x} . Sea $\vec{x}(\vec{u})$ la única solución al sistema de ecuaciones diferenciales $\frac{\partial f(\vec{x})}{\partial x_i} = u_i$. Además, sea f doblemente diferenciable y sus segundas derivadas evaluadas en \vec{x} mayores que 0. Entonces,

$$F(\vec{x}, \vec{u}) = \sum u_i x_i - f(\vec{x}), \quad (2.19)$$

es la transformada de Legendre de f .

En este caso, $dF = \sum u_i dx_i + x_i du_i - \frac{\partial f}{\partial x_i} dx_i = \sum x_i du_i$. Esto implica $\frac{\partial F}{\partial u_i} = x_i$ y $\frac{\partial^2 F}{\partial u_i \partial u_j} = \frac{\partial x_i}{\partial u_j}$

2.6.2 Definición de potenciales termodinámicos

Escribiremos, para un proceso cuasiestático, la energía (según la primera ley de la termodinámica), como $dE = TdS + PdV - \mu dN$. Sabemos que la energía es una función concava. Entonces, en principio podemos utilizar las transformadas de Legendre para definir una nueva cantidad que en vez de fijar la temperatura, fije la entropía, por ejemplo. La nueva cantidad definida por la transformada de Legendre, debería tener propiedades similares a las de la energía.

Entonces, primero tenemos que calcular la derivada de la energía con respecto de la variable que queremos cambiar, es decir, la entropía. Recordamos entonces la definición de la temperatura: $\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,N} = T$. Por lo tanto, si identificamos a f con E , a x_i con S y a u_i con T , podemos fácilmente calcular la transformada de Legendre de la energía, obteniendo:

$$F(T, V, N) = E - TS + N\mu \quad (2.20)$$

y esta función debería cumplir con que su diferencial fuera

$$dF(T, V, N) = dE - SdT + \mu dN \quad (2.21)$$

Además, nos daría las nuevas definiciones entropía y presión mediante:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -S \quad (2.22)$$

y

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -P. \quad (2.23)$$

Esta nueva función, transformada de la energía, se le conoce como energía libre de Hemholtz.

La transformada también podría ser no sobre la variable V para trabajar con P . En cuyo caso obtenemos la entalpía, que se define como:

$$H(S, P, N) = E + PV - \mu N \quad (2.24)$$

que en su forma diferencial se ve como:

$$dH(S, P, N) = dE + VdP - \mu dN \quad (2.25)$$

y las nuevas definiciones que da son:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{P,N} = T \quad (2.26)$$

y

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N} = V. \quad (2.27)$$

También podríamos hacer transformaciones sobre la variable N o bien, hacer una segunda transformación sobre la función F o la función H sobre la variable que no hayamos aún transformado. Si variamos sobre F y la variable V , obtendremos lo mismo que actuando sobre H y sobre la variable S . En este caso obtenemos el potencial de Gibbs, definido como

$$G(T, P, N) = E - TS + PV - \mu N \quad (2.28)$$

el cual define las siguientes cantidades:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,N} = -S \quad (2.29)$$

y

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,N} = V. \quad (2.30)$$

Podríamos seguir haciendo transformaciones, ahora sobre la variable N , lo cual nos daría algunos otros potenciales, pero nos detendremos aquí, ya que estos 4 son los más usados en los experimentos.

Cada potencial define un par de variables. Derivando estas variables con respecto a la variable que se dejó fija en la definición, podemos igualarlas. Así por ejemplo, usando las definiciones de entropía y presión usando la energía libre de Hemholtz, obtenemos la siguiente igualdad:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (2.31)$$

Esta es una de las relaciones de Maxwell sobre las variables termodinámicas. En general, se puede encontrar este tipo de relaciones para cada uno de los potenciales. Con la energía interna, con el potencial de Gibbs, con la Entalpía, y con cualquier otro que obtuviéramos. Se dejan encontrar el resto de las relaciones de Maxwell al lector.

2.6.3 funciones de Massieu

Un potencial termodinámico de particular importancia para la comprensión de la termodinámica desde el punto de vista estadístico, sería el que se obtuviera a partir de la función entropía, que como ya hemos discutido, es la que relaciona los estados macroscópicos y microscópicos.

Por razones históricas, no se tomaron en cuenta, durante el desarrollo de la termodinámica, estos potenciales, sino los que se aplicaban sobre la energía interna, pues la derivada de la energía interna con respecto de la entropía es la temperatura, mientras que la derivada de la entropía con respecto de la energía interna es el inverso de la temperatura y trabajar con esta variable resulta extraño, pues la medición directa que se hace, es la temperatura, no $1/T$. De esta forma, la transformada de Legendre sobre la entropía y sobre la variable energía, nos queda como:

$$\Phi\left(\frac{1}{T}, V\right) = S - \frac{E}{T} = -\frac{1}{T}F \quad (2.32)$$

y las definiciones que da son:

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial (1/T)}\right)_{V,N} = -E \quad (2.33)$$

y

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial V}\right)_{T,N} = \frac{P}{T}. \quad (2.34)$$

Esta transformación en particular se le conoce como función de Massieu, y como veremos más adelante, es la forma más natural de tratar los sistemas macroscópicos usando información de los sistemas microscópicos.

2.6.4 Otras cantidades experimentales

Además de los potenciales termodinámicos, hay algunas cantidades que son medibles experimentalmente y que vale la pena definir las matemáticamente para poder hacer equivalencias entre lo que se obtiene experimentalmente y lo que se calcularía con la teoría.

Calor específico

El calor específico de un material a una cantidad fija constante se le define así:

Definición 2.6.3 Sea δQ el cambio de calor de un sistema. Sea x la variable que se deja fija durante el cambio de calor. Entonces, el calor específico del sistema a x constante se define como:

$$C_y = \left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_x \sim T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x \quad (2.35)$$

En particular, para un gas, el calor específico a volumen y presión constante para procesos cuasiestáticos son aproximadamente:

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V \quad (2.36)$$

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (2.37)$$

Notese que se usó en el cálculo del calor específico a presión constante el potencial termodinámico H en vez de E , pues, P es una variable natural de H , pero no de E .

Coefficientes de expansión y compresibilidad

Otras tres cantidades comunmente usadas en los experimentos son los coeficientes de expansión isobárica, el coeficiente de compresibilidad isotérmica y el coeficiente de compresibilidad adiabática. Estos se definen como:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P, \quad (2.38)$$

el coeficiente de expansión isobárica,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \quad (2.39)$$

el coeficiente de compresibilidad isotérmica y

$$\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S. \quad (2.40)$$

el coeficiente de compresibilidad adiabática.

Estos coeficientes están relacionados con la siguientes ecuaciones:

$$C_V - C_P = -\frac{TV\alpha^2}{\kappa_T} \quad (2.41)$$

y

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{\kappa_T}{\kappa_S}. \quad (2.42)$$

Para demostrar la primera de estas relaciones, primero escribiremos la ecuación TdS usando las definiciones de calor específico a presión constante, y el coeficiente α .

$$TdS = C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP = C_p dT - TV \alpha dP. \quad (2.43)$$

Donde en la segunda igualdad se usó la relación cíclica $\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V = -1$. Finalmente, dividiendo entre la diferencial dT , tenemos:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_p - TV \alpha \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V, \quad (2.44)$$

pero $T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V$, por lo que al pasar C_p del lado izquierdo de la ecuación recuperamos la ecuación 2.41. La relación 2.42, se deja como ejercicio al lector.

2.7 Gases imperfectos

En esta sección, daremos simplemente una lista de varias ecuaciones de gases imperfectos que se propusieron durante el desarrollo de la termodinámica entre los siglos XIX y XX. Esta lista tiene la intención de mostrar los muchos intentos que se hicieron por estudiar los gases, en particular cerca de la transición de fase. A falta de una teoría sólida, la termodinámica requería de hacer ajustes a los datos obtenidos experimentalmente, para poder hacer alguna predicción. Como se verá en esta lista (que es por mucho, corta y se restringe sólo a los gases), había una gran necesidad de proponer teorías que partieran desde lo microscópico para poder determinar las ecuaciones de estado de un sistema cuyas propiedades microscópicas se conocieran.

2.7.1 Gas ideal

Probablemente la primera de las ecuaciones de estado propuestas es la del gas ideal. Se dice gas ideal, pues, como se verá más adelante, considera que las partículas no interaccionan entre ellas y tienen un volumen nulo. En este sentido, esta ecuación es válida para el límite donde la densidad del gas tiende a 0 y la temperatura es suficientemente alta.

$$PV = NKT \quad (2.45)$$

Aquí P es la presión, V el volumen, N el número de partículas, T la temperatura y K la constante de Boltzmann.

Esta ecuación funciona para la mayoría de los gases en condiciones "normales" pero falla cuando la presión es alta o en la transición de fase de gas a líquido (o sólido), es decir, para temperaturas bajas.

2.7.2 Desarrollo del virial

El desarrollo del virial es un desarrollo tipo "Tylor" de lo que podría ser la ecuación del gas real. Para esto, se supone que en el gas real, PV depende también de N y de T , pero de hecho, depende en cierta medida también de V . Si hacemos el desarrollo de Tylor respecto de T y V de esta "función del gas real" el primer término debería ser simplemente el correspondiente al gas ideal. Esto implica que PV depende del volumen como $1/V$. Por lo tanto, al hacer el desarrollo, deberíamos tener:

$$PV = NKT + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (2.46)$$

Así, podemos ajustar los datos experimentales a estas funciones del desarrollo del virial para obtener los valores de las funciones B , C , etc...

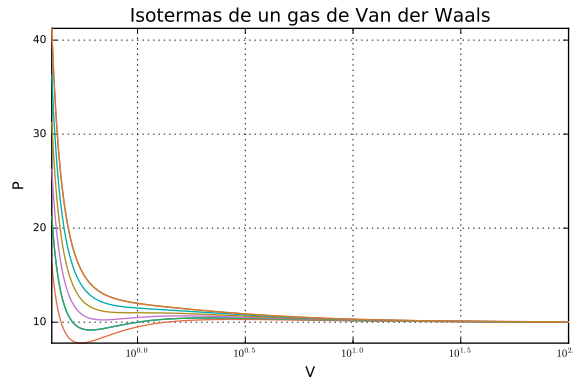


Figura 2.3: Diagrama PV de un gas de Van der Waals

2.7.3 Gas de van der Waals

Esta ecuación de estado fue propuesta por van der Waals en su tesis doctoral. Por ella Van der Waals recibió el premio Nobel 1910.

Esta es una de las primeras ecuaciones de estado que considera la interacción entre las partículas (aunque el desarrollo del virial también lo considera, no es explícito). Debido a esa interacción, el modelo de Van der Waals puede explicar razonablemente una transición de fase de un gas a un líquido. Los experimentos coinciden bien con lo calculado mediante la ecuación de Van der Waals, la cual se escribe de la siguiente manera:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = KT \quad (2.47)$$

Aquí a y b son constantes que tienen que ver con el potencial de interacción entre las moléculas y el tamaño de estas, y v y p es el volumen y la presión del sistema entre el número de partículas.

En esta ecuación, la gráfica se ve como en la figura 2.3. Se puede observar que casi en todas partes la pendiente de la gráfica es negativa. Eso viola la segunda ley de la termodinámica, pues implica que $\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} < 0$ pero eso implicaría que la entropía fuera un mínimo y no un máximo. Así, esa sección se entra que remover de la gráfica y es ahí donde se presenta la transición de fase. Queda sin embargo un rango donde esto puede pasar. Ese rango corresponde a los estados metaestables posibles.

2.7.4 Otras ecuaciones de gases imperfectos

Hay una lista gigante de otras posibilidades de gases imperfectos, pero de las más conocidas, se encuentra la ecuación de Dietric:

$$P(V - b) = RT \exp(-a/(RTV)) \quad (2.48)$$

donde b , R y a son constantes. La ecuación de Berthelot, que es una mejor aproximación al gas de Van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{Tv^2}\right)(v - b) = KT \quad (2.49)$$

y la ecuación de Callendar:

$$P(V - b) = NKT - aP/T^r \quad (2.50)$$

que es una ecuación obtenida experimentalmente de hacer el ajuste a los datos sobre el vapor de agua.

2.8 Ejemplos de ejercicios de termodinámica

Haremos dos ejemplos, ambos sobre el gas ideal. En un caso será una expansión adihttps://www.sharelatex.com/pro en el otro se calculará una expansión isotérmica.

2.8.1 Expansión adiabática

Primero, necesitamos escribir la primera ley en su forma diferencial y despejando la cantidad de calor.

$$0 = \delta Q = \delta W + dE = PdV + C_v dT \quad (2.51)$$

pues $dE = C_v dT$ por la definición de calor específico. $P = NKT/V$, por lo que la ecuación queda como:

$$NK/C_v dV/V = -dT/T \quad (2.52)$$

Usando la ecuación 2.41 y las definiciones correspondientes con el gas ideal, llegamos a que:

$$C_p - C_v = NK \quad (2.53)$$

por lo tanto

$$\left(\frac{C_p}{C_v} - 1 \right) \frac{dV}{V} = -\frac{dT}{T}. \quad (2.54)$$

Integrando tenemos que $\log(T) + (\gamma + 1)\log(V) = \text{constante}$ o lo que es igual: $TV^{(\gamma + 1)} = \text{constante}$ que sustituyendo T por su valor PV/NK , tenemos:

$$PV^\gamma = \text{constante} \quad (2.55)$$

2.8.2 expansión isotérmica

Igual que en el otro caso, comenzamos por escribir la primera ley de la termodinámica:

$$\delta Q = TdS = \delta W + dE = NKT/V dV + C_v dT \quad (2.56)$$

dividiendo por T tenemos $dS = \frac{C_v}{T} dT + NK \frac{dV}{V}$. Esto nos implica que $\Delta S = \int \frac{C_v dT}{T} + \int \frac{NK dV}{V}$. Haciendo las integrales, tenemos que $\Delta S = C_v \log(T_2/T_1) + NK \log(V_2/V_1)$. Si se trata de una expansión isotérmica, el primer logaritmo se hace 0 y por lo tanto:

$$\Delta Q = T\Delta S = TNK \log\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad (2.57)$$

Bases de la probabilidad. Teroía de conjuntos y axiomas de la probabilidad
Probabilidad combinatorial
Probabilidad condicional (Bayeriana)
Variables aleatorias y distribuciones
Variables aleaotrias continuas
Teorema del límite central



3 — Probabilidad

$\binom{a}{b}$

- 3.1 Bases de la probabilidad. Teroía de conjuntos y axiomas de la probabilidad
- 3.2 Probabilidad combinatorial
- 3.3 Probabilidad condicional (Bayeriana)
- 3.4 Variables aleatorias y distribuciones
- 3.5 Variables aleaotrias continuas
- 3.6 Teorema del límite central
- 3.7

Definición del ensamble
Concepto de Entropía como nivel de desorden
Algunas aplicaciones del ensamble microcanónico



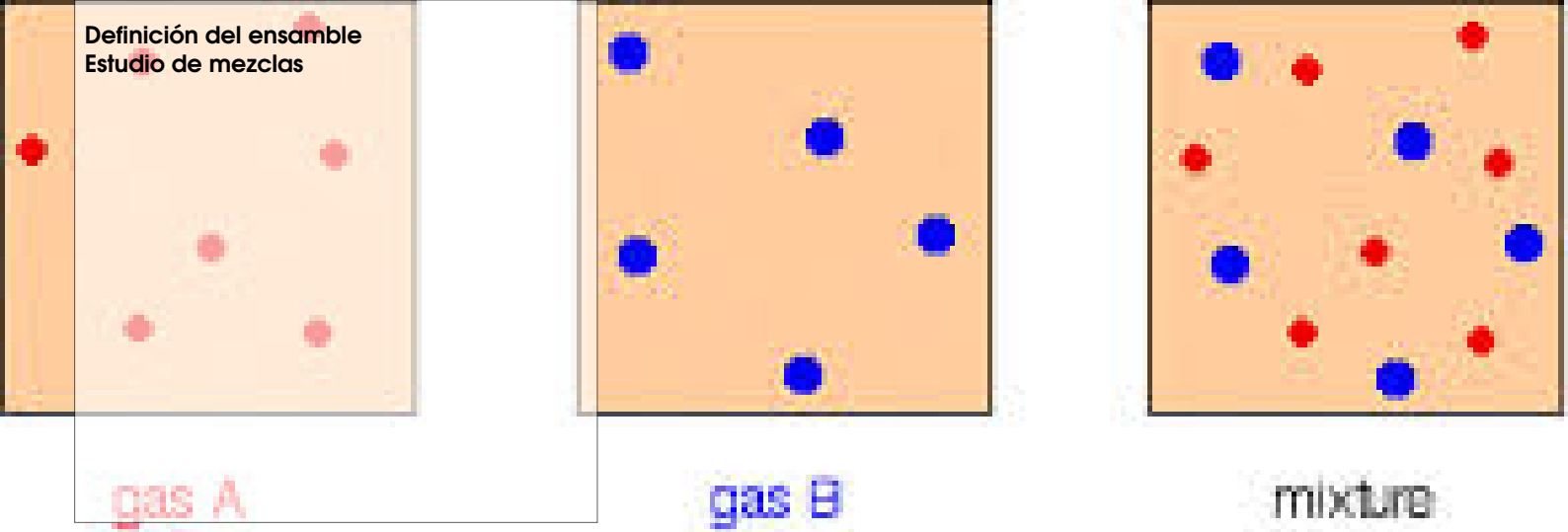
4 — Ensamble microcanónico

- 4.1 Definición del ensamble
- 4.2 Concepto de Entropía como nivel de desorden
- 4.3 Algunas aplicaciones del ensamble microcanónico

Definición del ensamble
Deducción de la ecuación de estado del
gas ideal
Algunas aplicaciones del ensamble
canónico

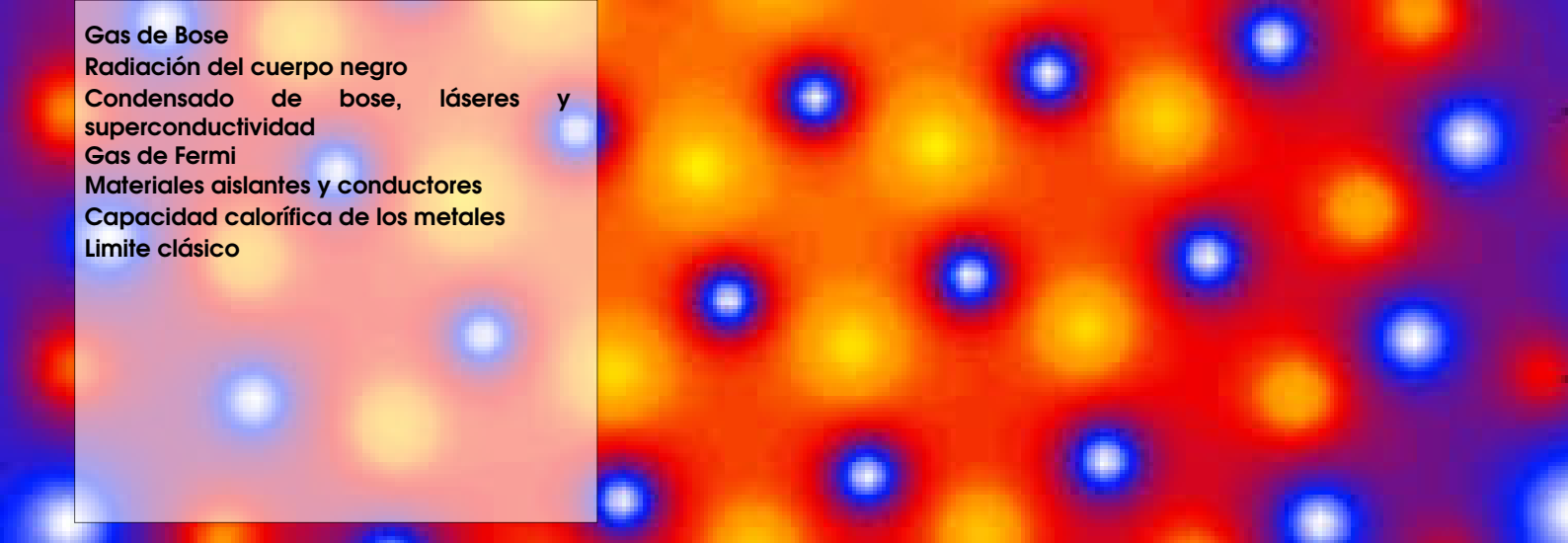
5 — Ensamble Canónico

- 5.1 Definición del ensamble
- 5.2 Deducción de la ecuación de estado del gas ideal
- 5.3 Algunas aplicaciones del ensamble canónico



6 — Ensamble Gran canónico

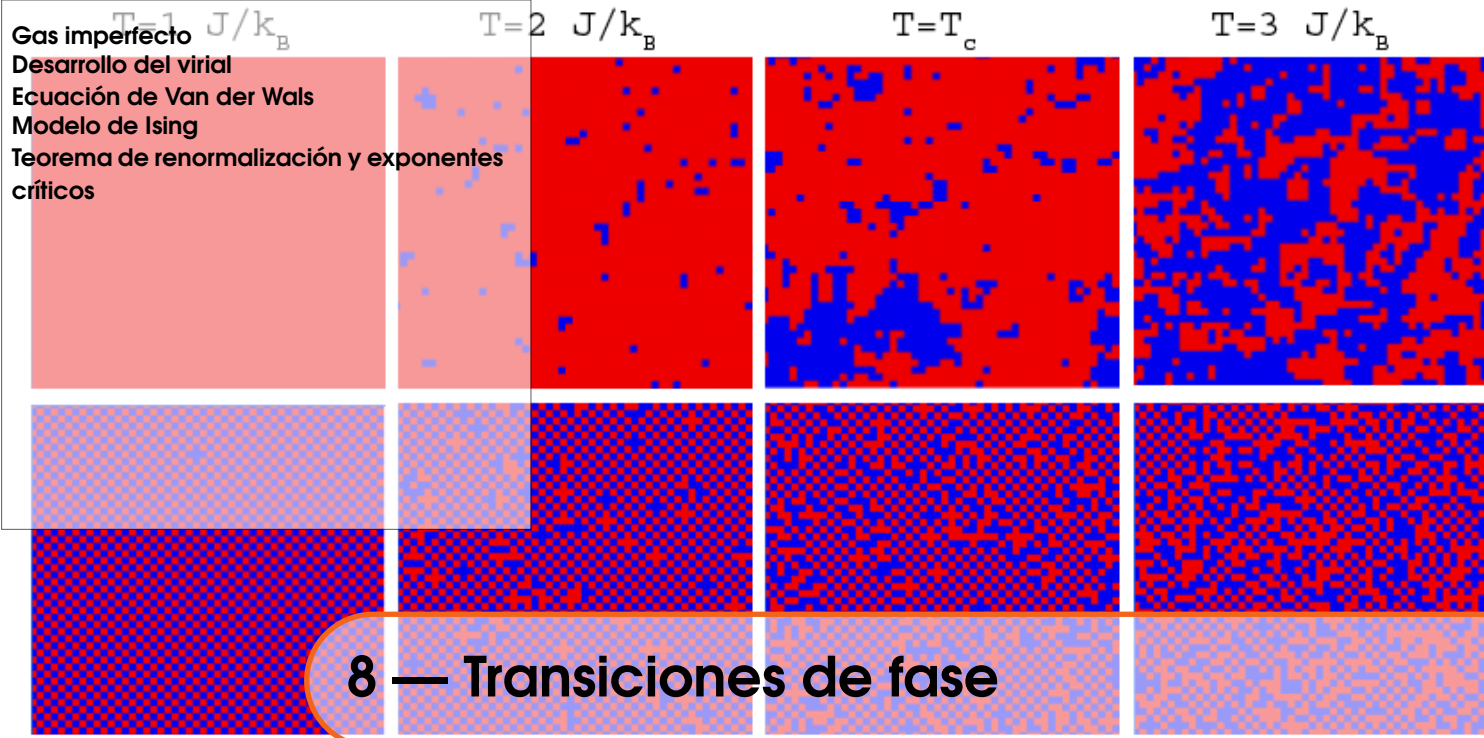
- 6.1 Definición del ensamble
 - 6.2 Estudio de mezclas
-



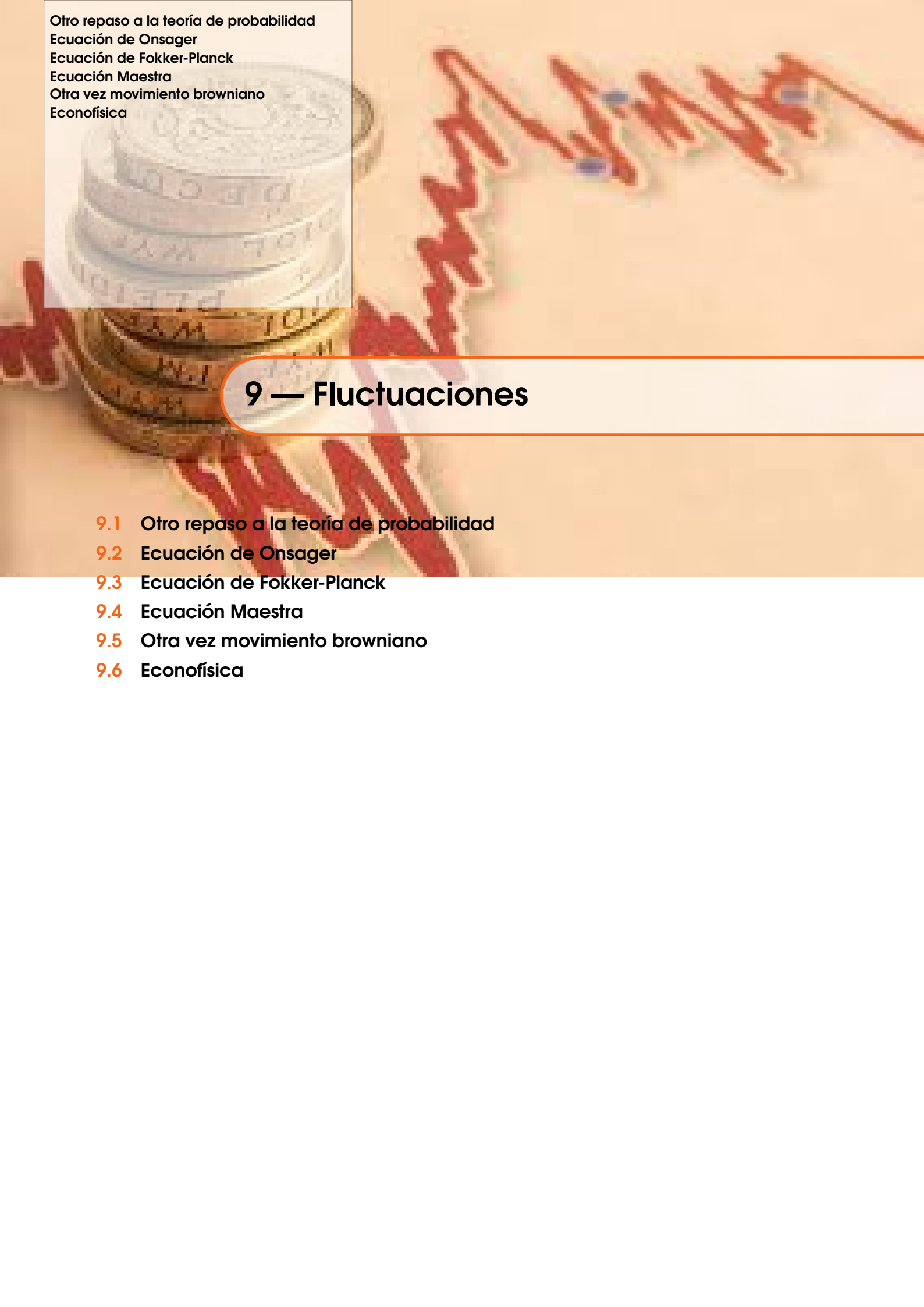
Gas de Bose
Radiación del cuerpo negro
Condensado de bose, láseres y
superconductividad
Gas de Fermi
Materiales aislantes y conductores
Capacidad calorífica de los metales
Limite clásico

7 — Estadística Cuántica

- 7.1 Gas de Bose
- 7.2 Radiación del cuerpo negro
- 7.3 Condensado de bose, láseres y superconductividad
- 7.4 Gas de Fermi
- 7.5 Materiales aislantes y conductores
- 7.6 Capacidad calorífica de los metales
- 7.7 Limite clásico



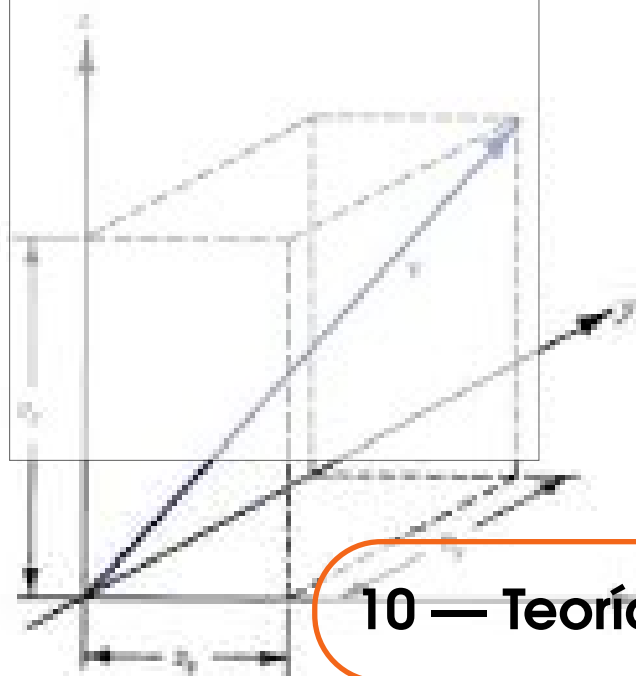
- 8.1 Gas imperfecto
- 8.2 Desarrollo del virial
- 8.3 Ecuación de Van der Wals
- 8.4 Modelo de Ising
- 8.5 Teorema de renormalización y exponentes críticos



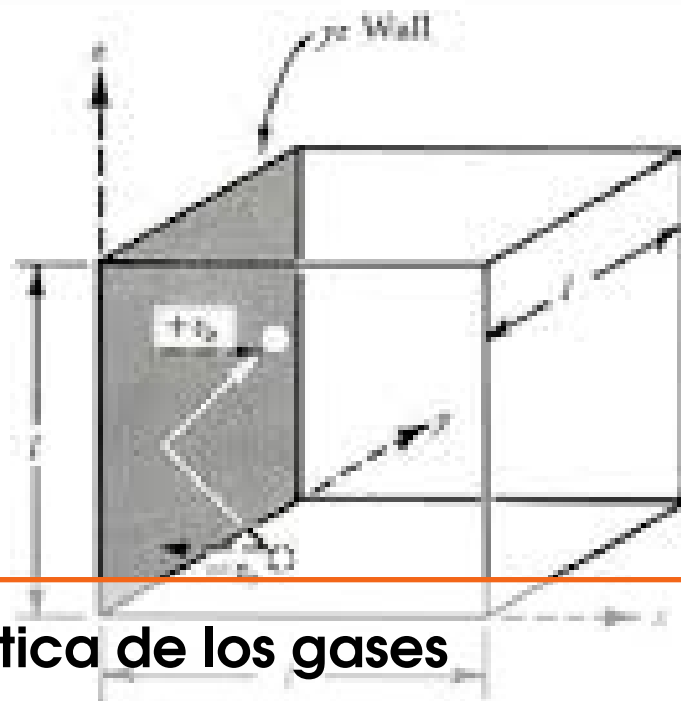
Otro repaso a la teoría de probabilidad
Ecuación de Onsager
Ecuación de Fokker-Planck
Ecuación Maestra
Otra vez movimiento browniano
Econofísica

9 — Fluctuaciones

- 9.1 Otro repaso a la teoría de probabilidad
- 9.2 Ecuación de Onsager
- 9.3 Ecuación de Fokker-Planck
- 9.4 Ecuación Maestra
- 9.5 Otra vez movimiento browniano
- 9.6 Econofísica



(a)



(b)

10 — Teoría cinética de los gases

10.1 Ecuación de Boltzman

Bibliografía

Books

Articles

