

Capítulo 1

Básicos de termodinámica

El que un cuerpo sea, a efectos termodinámicos, macroscópico o no dependerá de la relación entre las distancias características entre los componentes y el tamaño total teniendo en cuenta el potencial que hace interactuar a las partículas. Así, por ejemplo, una galaxia no es un cuerpo macroscópico mientras que un barril de cerveza sí lo es.

El equilibrio termodinámico se da cuando macroscópicamente nada pasa en el sistema, aunque microscópicamente siempre está sucediendo algo.

Una pared rígida y adiabática (en ausencia de campos) implica que no puedo interactuar con él; en cambio una pared rígida implica solamente que no puedo interactuar por medios mecánicos [explicar].

El concepto de estado conlleva el desinterés por la manera en que llego a ese estado. Una variable termodinámica no puede depender de cómo el sistema llega a ese estado; por ello esa variable F es un diferencial exacto, es decir que

$$\oint dF = 0 \quad \text{y} \quad F(b) - F(a) = \int_a^b dF$$

implica que F es variable de estado.

El gas ideal es tal que las partículas no interactúan entre sí. Es una aproximación de gases diluidos que funciona bien a baja densidad. Podemos expandir una expresión en términos de la densidad, lo cual se conoce como ecuación del virial.

Se busca hallar los coeficientes de dicha expansión a cada orden

$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 C(T) + \dots \right)$$

donde B, C, \dots son los coeficientes del virial. Van der Waals, según veremos después, es una primera corrección al gas ideal.

Se tiene el potencial de Lenard-Jones, que es de la forma $V \sim (x^{-12} - x^{-6})$

fig p1

En la ecuación de estado del gas ideal se tiene que todo el volumen es accesible todo el tiempo (el gas puede ocupar todo el volumen).

Partículas no interactuantes (no tienen volumen)

En la expresión de Van der Waals,

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

el denominador del primer término tiene en cuenta el carozo, mientras que el segundo término tiene en cuenta la disminución de presión (que es un efecto de las colas).

Al introducir la pared, a su derecha no hay partículas. Una del costado percibe el desbalance porque desde el lado de la pared no hay partículas que le hagan fuerza.

fig p2 1

El desbalance hace que se frenen (es decir que tiendan a chocar menos contra la pared) y sientan por ello menor presión (fuerza neta hacia adentro).

Las leyes de la termodinámica contienen toda la información.

1.1 Energía y entropía

Consideremos en primer lugar la energía; la aditividad de la energía.

Al separar un sistema construyo una pared

fig p2 2

y si la energía era $E = E_1 + E_2 + H_{12}$ paso a considerar, al separarlos, que $E = E_1 + E_2$. ¿Bajo qué condición se da que $H_{12} \sim 0$? Para ello considero el potencial segundo

fig p2 3

La $E \geq V_0(\rho V)n_p$ el rango del potencial aceptará $1, 2, \dots, i$ capas de vecinos. La primera capa tendrá 6 vecinos. Si el potencial es gravitatorio interactúa con todos los vecinos, si su alcance es corto interactuará con un número i chico.

fig p2 4 y 5

El volumen de la interfase asociada al rango de interacción es V' . Entonces $E_1 + E_2$ con $H_{12} = V_0 \rho V n_p$.

Luego, si el rango de interacción es finito, entonces $H_{12} \sim 0$ y la energía es aditiva. Si el rango de interacción no decae rápidamente entonces $H_{12} \neq 0$. Se puede decir entonces que

$$E = E_1 + E_2 \quad \Leftrightarrow \quad \text{El rango de la interacción es pequeño}$$

La energía no es aditiva para sistemas coulombianos puros, gravitatorios o sistemas muy pequeños porque allí el tamaño del sistema es del orden de la interacción y no tiene sentido dividirlo.

El trabajo se puede escribir en general como

$$dW = p dV - J dL - \sigma dA - \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}$$

y además

$$\sum_j \mu_j dN_j \leftarrow \text{Flujo de materia}$$

dW es un diferencial inexacto salvo en los casos en que el trabajo es adiabático.

La segunda ley de la termodinámica se enuncia en el siglo XVIII en el medio de la revolución industrial. Aplicada a máquinas de vapor.

Una de las formulaciones de la 2da ley es definir la entropía. Surge de una escala de temperatura absoluta que emana desde

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

que desemboca en la desigualdad de Clausius

$$\int \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

De esto deducimos que dQ/T es una diferencial exacta en el caso de sistemas reversibles. En este caso el Q a veces se pone como Q_R de *calor reversible*. No obstante, no hay que olvidar que la máquina reversible es una idealización.

S será aditiva cuando E sea aditiva.

Proceso reversible en un sistema aislado

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

pues

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

La existencia de S es independiente de su cálculo

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

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

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

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

La entropía da un criterio para el equilibrio en sistemas aislados; el equilibrio es equivalente al máximo de entropía.

Un sistema aislado está definido por una pared rígida y adiabática. Allí la entropía se maximiza, y $\Delta S > 0$ genera la *flecha del tiempo*. La mecánica no nos provee el sentido del transcurso del tiempo, esto lo hace la termodinámica.

1.1.1 Funciones extensivas y homogéneas

La entropía es extensiva y aditiva. Si S es homogénea de primer orden de U, V, N_j se tiene

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

y además si

$$TdS = dU - YdX - \mu_i dN_i,$$

donde Y es una fuerza generalizada y dX un desplazamiento generalizado,

$$\frac{dS}{d\lambda} = S = \frac{\partial S}{\partial \lambda U} \frac{d\lambda U}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial \lambda X} \frac{d\lambda X}{d\lambda} + \frac{\partial S}{\partial \lambda N_i} \frac{d\lambda N_i}{d\lambda}$$

**En un sistema PVT
 $Y = -p$.**

$$S = \frac{\partial S}{\partial \lambda U} U + \frac{\partial S}{\partial \lambda X} X + \frac{\partial S}{\partial \lambda N_i} N_i$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda U} [S(\lambda U)] = \frac{\partial}{\partial \lambda U} [\lambda S(U)] = \frac{\partial S}{\partial U} = \frac{1}{T}$$

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

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

EJEMPLO 1.1 Los mínimos de potencial y el equilibrio

Considerando W_{libre} un trabajo diferente del volumétrico, podemos poner

$$\Delta W = \int p dV + \Delta W_{\text{libre}}$$

y ΔU se comporta como un reservorio donde guardo trabajo; de allí el concepto de potencial. En un sistema con entropía constante S tengo otro concepto de equilibrio

$$(\Delta H)_{S,V,N,\text{rev}} = -\Delta W_{\text{libre}}$$

de modo que

$$(\Delta H)_{S,V,N} < -\Delta W_{\text{libre}}$$

Puedo pasar entre funciones de estado con la transformada de Legendre. Se puede demostrar que transforma diferenciales exactas en diferenciales exactas y funciones homogéneas en funciones homogéneas.

$$(\Delta H)_{S,N,Y} \geq 0 \quad \text{Es mínimo en el equilibrio, } H \text{ es la entalpía}$$

$$(\Delta A)_{T,V,N} \geq 0 \quad \text{Es mínimo en el equilibrio, } A \text{ es la energía libre de Helmholtz}$$

EL potencial A es más *usable* que H porque T, V, N constantes son experimentalmente más logrables.

$$(\Delta G)_{T,P,N} \geq 0 \quad \text{Es mínimo en el equilibrio, } G \text{ es la energía libre de Gibbs}$$

Podemos resumir estos hechos, interesantes, en el siguiente cuadro

| | | |
|-----|--------|-----------------|
| S | máximo | sistema aislado |
| E | mínimo | S, V, N |
| H | mínimo | S, P, N |
| A | mínimo | T, V, N |
| G | mínimo | T, P, N |

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

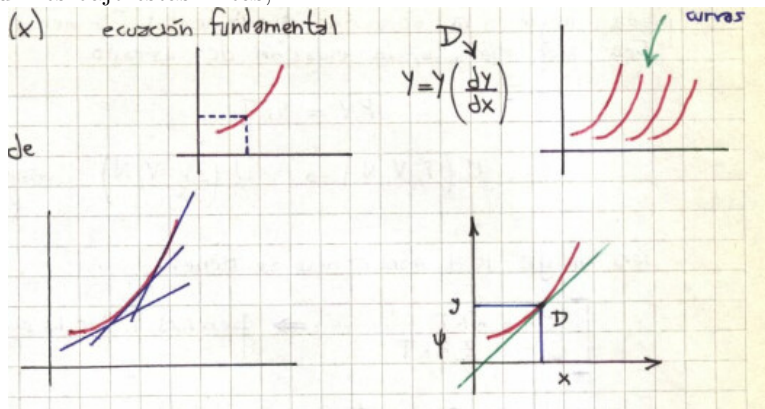
$$0 \leq dS \quad \text{condición de equilibrio}$$

alcanzando el máximo ya no puede disminuir la entropía.

1.2 Transformadas de Legendre de las funciones termodinámicas

Un poco oscura la teoría en la carpeta. Se habla de una ecuación fundamental que aquí sería $f(x, y, z)$

En la carpeta se tiene $Y = Y(D)$ (altura y pendiente) que no es ecuación fundamental y $\Psi = \Psi(D)$ (ordenada y pendiente) que sí lo es. Ver figurines bajo estas líneas,



y se dice que se conoce la ecuación de la recta tangente, donde

$$D = \frac{Y - \Psi}{x} = \frac{dY}{dx}$$

$$\Psi = Y - Dx = y - \frac{dy}{dx}x,$$

donde Ψ es la transformada de Legendre de Y .

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

entonces

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

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

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

y para este caso vemos que $U(T, V, N)$ no es fundamental pero en cambio $A(T, V, N)$ sí es fundamental. Otros potenciales termodinámicos (faltaría el gran potencial?) son

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

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

En la carpeta la energía libre de Helmholtz es F .

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

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

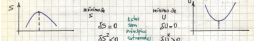
entonces A mínimo es equilibrio a T, V, N constantes. . Los potenciales termodinámicos son útiles porque se minimizan en el equilibrio, bajo ciertas condiciones particulares.

Igualando derivadas parciales en las expresiones de los potenciales puede verse que

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, N} = \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V, N}$$

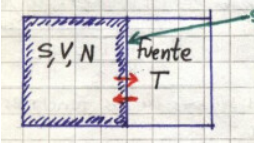
La idea de las transformadas de Legendre es pasar la dependencia de cierto juego de variables a otro que podría ser más apropiado par el sistema en cuestión. La transformada de Legendre conserva el carácter de diferencial exacto y de función homogénea.

En un sistema caracterizado por la entropía (aislado), en el equilibrio tendremos entropía máxima y como $S = S(U, V, N)$ se tendrá pictóricamente que



en términos de S se tiene un máximo, por ende $\delta S = 0$ con $\delta S^2 < 0$ mientras que para la energía U es un mínimo y consecuentemente $\delta U = 0$ con $\delta U^2 > 0$.

Esto tiene aplicación en sistemas aislados. Sea ahora un sistema caracterizado



En la parte izquierda S está fluctuando de modo que la entropía no está bien definida, porque hay intercambio de calor. Si considero a los dos entonces lo tendré aislado. Ahora está aislado:



y entonces se puede introducir un principio extremal,

$$dU^t = d(U + U^f) = 0 \quad d^2 U^t = d^2(U + U^f) > 0$$

de manera que consideramos el sistema en el equilibrio aunque la entropía esté fluctuando, luego como $d^2 U^f \sim 0$ se tiene $d^2 U > 0$ y

$$dU^t = dU + T^f dS^f = dU - T^f dS$$

El gran potencial es
 $\Omega = U - TS - \mu N$ y se tiene
 $\Omega = \Omega(T, V, \mu)$

y como está en equilibrio la temperatura es

$$dU^t = d(U - TS) = 0$$

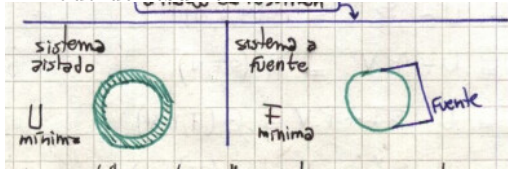
y lo del paréntesis no es otra cosa que $F = U - TS$ de modo que se tiene $dF = 0$, o sea que he podido escribir el sistema total en función de variables del sistema que conozco. A consecuencia de lo anterior $d^2F > 0$ dado que $\delta(TS)$ a orden dos será nula porque TS debe ser lineal en S pues T es constante.

La idea intuitiva es que: en la fuente se anula porque justamente al ser un reservorio no puede perder energía. En este caso T es constante,

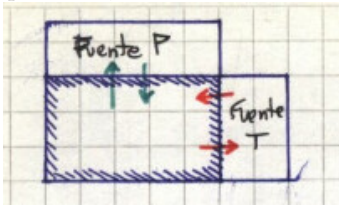
$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = T$$

y U es lineal en S entonces $\delta U^2 = 0$.

A modo de resumen



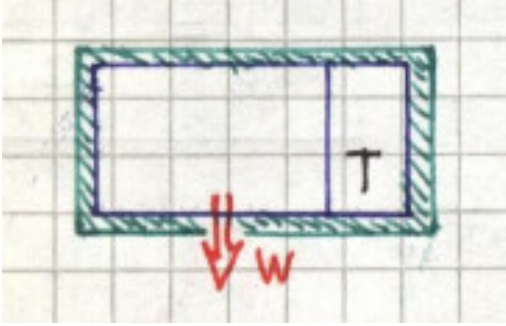
Podemos pensar que F lleva el formalismo de tener un sistema aislado y U mínima. Sea ahora un sistema conectado a fuentes de presión y de temperatura,



$$dU^t = dU + dU^{f_P} + dU^{f_T} = dU - TdS + pdV = d(U - TS + pV) = 0$$

y lo de adentro del paréntesis es la energía libre de Gibbs. Se tiene $dG = 0$ y $d^2G > 0$.

Sea ahora un sistema aislado al que se le sacó energía



y el trabajo que le voy a poder extraer será

$$\delta W_T = -dU^t = -dF$$

no le puedo “sacar” toda la energía interna, sino solo la disponible. Para un sistema aislado la energía que le puedo extraer es la energía interna U .

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

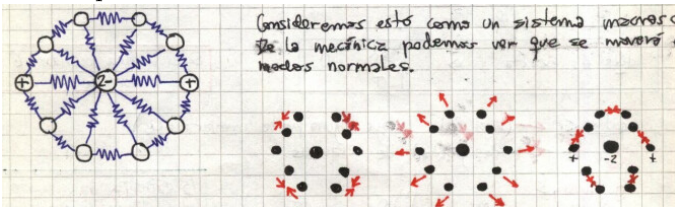
$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{\text{eq}} = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{\text{eq}} < 0$$

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

1.3 Introducción a algunas ideas

Lo que sigue parece ser un enfoque de la termodinámica, más formal, siguiendo el libro de H.B. Callen (que es un libro recomendado)

Consideramos esto como un sistema macroscópico; de la mecánica podemos ver que se moverá en modos normales.



Consideramos: 1) variables ocultas, 2) variables mecánicas y 3) variables eléctricas. En una descripción promedio 1) no lo percibo, pero 2) sí porque incluye cambios en volumen y 3) lo veré porque varía el momento dipolar eléctrico. No puedo medir estos modos pero sí verlos macroscópicamente.

Las variables ocultas estarán asociadas a una energía interna

$$W = \Delta K + \Delta P_0$$

$$W + q = \Delta K + \Delta P_0 + \Delta U$$

donde q está asociado a los grados de libertad ocultos. En termodinámica, no trataremos de las formas de energía macroscópicas (cinética y potencial). Considero el cuerpo fijo en el centro de masas, etc. y me preocupo solamente de la energía interna

$$W + Q = \Delta U$$

de modo que entonces, considerando δW un diferencial inexacto se puede escribir

$$\delta W = -pdV + Jd\ell + \sigma dA + EdP + HdM + \phi de + \sum_i \mu_i dN_i$$

El primer término es el trabajo mecánico, el segundo y tercero son el trabajo de longitud y de superficie, respectivamente, que multiplican un diferencial de longitud y área por la tensión lineal J y la tensión superficial σ . Luego el cuarto y quinto términos son los trabajos de variación del momento dipolar y magnético, mientras que el sexto es el trabajo asociado a la electrostática y finalmente la sumatoria contempla el trabajo para variar el número de partículas de una especie siendo μ_i el potencial químico asociado a la especie i -ésima.

El trabajo siempre es producto de una variable extensiva por una intensiva (son conjugadas una de otra). En general

$$\delta W = YdX$$

donde Y es una fuerza generalizada (intensiva) y dX es un desplazamiento generalizado (extensivo).

Se puede construir la termodinámica sobre los hombros de cuatro postulados.

1. Se postula la existencia de estados de equilibrio caracterizados por

$$U, V, N_1, \dots, N_r \quad (r \text{ especies})$$

2. Existe una función llamada entropía S con

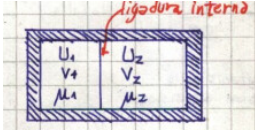
$$S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

definida para los estados de equilibrio. Los valores que toman los parámetros extensivos en ausencia de ligaduras internas son aquellos que maximizan la entropía.

3. La entropía es aditiva, continua y diferenciable y además es una función creciente de la energía interna

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} > 0,$$

de aquí saldrá el hecho de que $T > 0$ (las temperaturas serán definidas positivas). Entonces, en un sistema compuesto



se tiene

$$S = S_1 + S_2 \quad S = S_1(U_1, V_1, \mu_1) + S_2(U_2, V_2, \mu_2)$$

de modo que si se retira la ligadura interna el sistema se equilibrará variando las entropías S_1, S_2 maximizando S . Las variables U_i, V_i, μ_i se acomodan para hacer S máxima.

4. Cuando la entropía sea nula se tiene

$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V,N} = 0,$$

lo cual es equivalente al tercer principio.

Como consecuencia de la aditividad se tiene

$$S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r),$$

es decir que S es homogénea de grado 1, lo cual sobreviene de haberle pedido por postulado dicha característica. Se puede pasar de $S(U, V, N)$ a $U(S, V, N)$ que es la ecuación fundamental. Luego, obtengo todo lo demás utilizando los postulados.

La energía en $U(T, V, N)$ no es fundamental porque no involucra cantidades extensivas; la definición de S anterior involucra cantidades extensivas, no intensivas. Una variación a primer orden de U resulta en

$$dU = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} dS + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} dV + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} dN$$

donde las derivadas parciales son, respectivamente, $T, -p$ y μ (consideramos una única especie).

Estas derivadas parciales serán intensivas. Regularán el intercambio de cantidades extensivas. La temperatura T está asociada al intercambio de entropía respecto a cierta variación de energía. Entonces,

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

y solo para estados de equilibrio se tiene $dU = \delta Q + \delta W$ donde $\delta Q = TdS$ (recordemos que S está definida para estados de equilibrio).

EJEMPLO 3.1 Problema

Partimos de la expresión siguiente para la entropía

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} (NVU)^{\frac{1}{3}}$$

y consideramos un bloque con dos compartimientos y las siguientes características

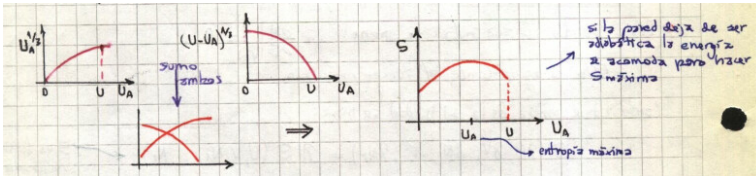
| | A | B |
|-----|-------------------------------|-------------------------------|
| Vol | $9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ | $4 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$ |
| N | 3 moles | 2 moles |
| U | U_A | U_B |

con $U_A + U_B = 80$ Joules. Consideraremos paredes impermeables (no hay μ), rígidas (no V) y adiabáticas (no Q). Se pueden escribir entonces $V_B = 4/9 V_A = \lambda_V V_A$ y $N_B = 2/3 N_A = \lambda_N N_A$ y además $U_B = U - U_A$, luego la suma de entropías resulta

$$S = S_A + S_B = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} (N_A V_A U_A)^{\frac{1}{3}} \left(1 + (\lambda \lambda_N \lambda_V)^{\frac{1}{3}} \right)$$

o bien

$$S = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{\frac{1}{3}} (N_A V_A)^{\frac{1}{3}} \left(U_A^{\frac{1}{3}} + \frac{2}{3} (U - U_A)^{\frac{1}{3}} \right)$$



La ecuación fundamental es $U = U(S, V, N)$ donde U es homogénea de grado uno, de manera que tendremos ecuaciones de estado $T = T(S, V, N)$, $P = P(S, V, N)$ y $\mu = \mu(S, V, N)$ y la energía es

$$U = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} S + \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} V + \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{V, S} N$$

y al conocer las tres ecuaciones de estado, conozco las derivadas y conozco la ecuación fundamental.

La ecuación de Gibbs-Duhem relaciona las variaciones de los parámetros intensivos.

Es

$$SdT - VdP + \sum_j N_j d\mu_j = 0,$$

de manera que puedo conocer dos ecuaciones de estado y con Gibbs-Duhem obtener la ecuación fundamental. Esto permite que conociendo las ecuaciones de estados y la relación de Gibbs-Duhem pueda llegar a la ecuación fundamental (a menos de una constante). Sea, por ejemplo, la ecuación de estado

$$pV = NRT$$

y

$$U(T, V, N) \rightarrow U\left(\frac{\partial U}{\partial S}, V, N\right)$$

e involucra integración y entonces queda una constante libre. Para un gas ideal monoatómico se tiene $pV = NRT$ y $U = 3/2 NRT$, supongamos que se quiere hallar la ecuación fundamental. Podemos llegar fácilmente a $S(U, V, N)$ con variables extensivas: U, V, N

$$dS = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N} dU + \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{N,U} dV + \left.\frac{\partial S}{\partial N}\right|_{V,U} dN$$

donde cada una de las derivadas parciales es $1/T, P/T$ y μ/T respectivamente. La expresión para la entropía S , en lugar de la diferencial de entropía, reemplazará dU por U , dV por V y dN por N . Entonces, tengo dos ecuaciones de estado

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{V} = \left.\frac{\partial S}{\partial V}\right|_{N,U} \quad \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{NR}{U} = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_{V,N}$$

que para un mol adoptan la forma

$$\frac{P}{T} = \frac{NR}{V} = \frac{R}{v} \quad \frac{1}{T} = \frac{3}{2} \frac{NR}{U} = \frac{3}{2} \frac{NR}{\mu}$$

donde $v = V/N$ y $\mu = U/N$.

Por la homogeneidad se tiene que de $S(U, V, N)$ paso a $NS(U/N, V/N, 1)$ (con un ligero abuso de notación) y entonces

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

luego

$$s = \frac{\mu}{T} + \frac{PV}{T} + \frac{\mu N}{T}$$

de modo que diferencialmente

$$ds = \frac{dU}{T} + U d\left(\frac{P}{T}\right) + \frac{P}{T} dV + N d\left(\frac{\mu}{T}\right) + \frac{\mu}{T} dN$$

utilizando la expresión para dU obtenemos una expresión para dS que lleva a

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

y luego a

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = \mu d\left(\frac{1}{T}\right) + v d\left(\frac{P}{T}\right) = -\frac{3}{2} \frac{R}{\mu} d\mu + \frac{R}{v} dv = -\frac{3}{2} d(\log \mu) - R d(\log v)$$

que conduce a

$$\frac{\mu}{T} = -\frac{3}{2} R \log\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right) - R \log\left(\frac{v}{v_0}\right) + \frac{\mu}{T_0}$$

donde la última es una constante de integración.

Esto nos posibilita llegar una expresión para la entropía S , que es como sigue:

$$S = \frac{N}{N_0} S_0 + NR \log \left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-\frac{5}{2}} \right]$$

1.3.1 Funciones respuesta

Es la variación de ciertos parámetros del sistema al varios otros parámetros. Son las cosas que se miden en el laboratorio.

La respuesta térmica, general, es

$$C = \frac{dQ}{dT}$$

que se especializa de acuerdo a las variables que se mantienen fijas. Así

$$C_{VN} = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_{V,N}$$

se ve que para gas ideal es $C_P = C_V + R$.

La respuesta mecánica es una derivada normalizada del volumen, así tenemos

$$\kappa_{T,\{N_j\}} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,\{N_j\}} \quad \text{Compresibilidad isotérmica}$$

$$\kappa_{S,\{N_j\}} = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{S,\{N_j\}} \quad \text{Compresibilidad adiabática}$$

$$\alpha_{P,\{N_j\}} = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,\{N_j\}} \quad \text{expandibilidad (o dilatación) térmica}$$

Se suelen expresar todas las derivadas en términos de cantidades específicas, que son equivalentes a las anteriores porque corresponde a multiplicar y dividir por N ; así $v = V/N$ y $s = S/N$ son el volumen específico y la entropía específica, respectivamente.

Dado que $dg = -sdT - vdP$, si utilizamos las expresiones anteriores

$$-s = \left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_p \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial^2 g}{\partial T^2}$$

y

$$-v = \left. \frac{\partial g}{\partial p} \right|_T \quad \longrightarrow \quad \frac{\partial^2 g}{\partial p \partial T}$$

y vemos que las funciones respuesta son derivadas segundas de la energía libre de Gibbs. Para $(\partial T/\partial P)|_{V,N}$ conviene usar Gibbs, por estar T, P . Tengamos en cuenta que serán independientes las derivadas segundas, las cruzadas son iguales.

Para obtener las derivadas parciales hay un método muy automático basado en jacobianos,

$$\frac{\partial(u, v, \dots, w)}{\partial(x, y, \dots, z)} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \cdots & \frac{\partial u}{\partial z} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial w}{\partial x} & \frac{\partial w}{\partial y} & \cdots & \frac{\partial w}{\partial z} \end{pmatrix},$$

donde u, v, \dots, w son funciones y x, y, \dots, z son variables. Así, por ejemplo

$$\left. \frac{\partial u}{\partial x} \right|_{y,z} = \frac{\partial(u, y, z)}{\partial(x, y, z)}$$

que lleva a un determinante

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} & \frac{\partial u}{\partial z} \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\frac{\partial(u, v, w)}{\partial(x, y, z)} = -\frac{\partial(v, u, w)}{\partial(x, y, z)}$$

Se tiene la regla de la cadena

$$\frac{\partial(u, v, w)}{\partial(x, y, z)} = \frac{\partial(u, v, w)}{\partial(r, s, t)} \frac{\partial(r, s, t)}{\partial(x, y, z)}$$

$$\frac{\partial(u, v, w)}{\partial(x, y, z)} = \frac{1}{\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(u, v, w)}}$$

Veamos algún caso

$$\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_S = \frac{\partial(T, S)}{\partial(P, S)} = \frac{\partial(TS)}{\partial(p, T)} \frac{\partial(pT)}{\partial(pS)} = \frac{\partial(TS)}{\partial(pT)} \frac{1}{\frac{\partial(pS)}{\partial(pT)}}$$

y usando que $dg = -sdT + vdp$ donde cada una es una derivada parcial de la energía de Gibbs específica se tiene que las derivadas segundas serán iguales, i.e.

$$-\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$$

Entonces,

$$-\frac{\partial(ST)}{\partial(pT)} = -\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right|_T = \left. \frac{\partial v}{\partial T} \right|_p$$

mientras que la

$$\frac{\partial(pS)}{\partial(pT)} = \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p$$

$$\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_S = \frac{v\alpha}{C_P/T}.$$

Cuando aparezcan derivadas parciales con μ conviene utilizar Gibbs-Duhem,

$$d\mu = -sdT + vdp,$$

y $dg = d\mu$. Entonces,

$$\frac{\partial \mu}{\partial V} \Big|_{S,N} = -s \frac{\partial T}{\partial V} \Big|_{S,N} + v \frac{\partial p}{\partial V} \Big|_{S,N}$$

de manera que con

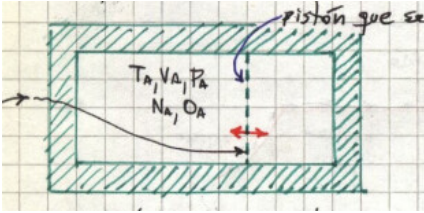
$$C_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V$$

podemos llegar a

$$C_p - C_V = \frac{v\alpha^2 T}{\kappa_T}.$$

1.3.2 Equilibrio

Vemos una ilustración aquí abajo



donde tenemos un pistón sin masa que se mueve sin rozamiento y además es permeable. Ese tabique puede servir como modelo de interfase entre sistemas. La pared externa es rígida, impermeable y adiabática.

Si la energía U es aditiva, ya puedo aplicar termodinámica. Como el sistema es aditiva, entonces la entropía S será aditiva. Todo proceso posible espontáneo hace que

$$\Delta S \geq 0,$$

es decir que la entropía crezca o se mantenga. El equilibrio se alcanzará cuando todo proceso que se me ocurra haga que $\Delta S \leq 0$. Al pedir explícitamente esa condición llego a

$$T_A = T_B \quad p_A = p_B \quad \mu_A = \mu_B$$

lo cual supone ausencia de reacciones químicas.

1.3.3 Estabilidad térmica

Hacemos una variación δU de energía en una pequeña sección del sistema. Consideraré la variación en δS en torno al equilibrio. Como la temperatura del equilibrio es $T_A = T_B$ el δS a primer orden es nulo. La estabilidad exige que

$$c_V > 0$$

lo que implica que si agrego calor sube la temperatura y al haber gradiente de temperatura se vuelve al equilibrio. Si fuera $c_V < 0$ el gradiente es para el otro lado y se formaría un sumidero de calor, es decir un colapso térmico. Recordemos que el calor fluye de las temperaturas altas a las bajas.

Los sistemas en equilibrio se las arreglan para volver al equilibrio ante un cambio (principio de LeChatellier).

Para la estabilidad mecánica se tiene

$$\kappa_T > 0$$

puesto que al aumentar el volumen disminuye la presión y entonces se vuelve al equilibrio. En este caso el otro signo, $\kappa_T < 0$ haría formarse un sumidero de materia.

Para la estabilidad química

$$\frac{\partial \mu}{\partial N} > 0.$$

Un dado estado de equilibrio será tal que maximice o minimice ciertas funciones y además presente signos determinados en ciertos parámetros. Estos signos generan ciertas curvaturas en las gráficas de las funciones de los potenciales termodinámicos. Vemos que, según la forma de los gráficos de los potenciales, tendremos procesos posibles o imposibles.

EJEMPLO 3.2 Problema 8

Caracterizar gas ideal,

$$U(V, T) = U(T) \quad H(P, T) = H(T)$$

y entonces se pide hallar la ecuación de estado. Se tiene $(\partial U/\partial V)|_T = 0$ donde enfatizamos que el vínculo es temperatura T constante. Luego,

$$dU = TdS - pdV$$

y expresando el $dS = (\partial S/\partial T)|_V dT + (\partial S/\partial V)|_T dV$ y entonces el diferencial de energía,

$$dU = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT + \left(T \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T - p \right) dV$$

y el paréntesis es $(\partial U/\partial V)|_T = 0$ puesto que $p = T(\partial S/\partial V)|_T$ de manera que

$$dU = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V dT = C_V dT.$$

El diferencial de energía libre es

$$dF = -s dT - p dV,$$

de lo cual deducimos

$$s = - \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_V \quad p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$$

y se tiene $p = T(\partial p/\partial T)|_V$ de modo que

$$\frac{1}{T} dT = \frac{1}{p} dp$$

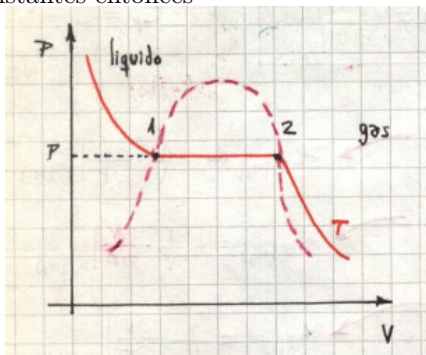
conduce a $d(\log T) = d(\log p)$ de lo cual surge $p = K(V)T$. Utilizando un argumento parecido con la entalpía deberíamos arribar a

$$V = K_2(p)T$$

y entonces $pV = K_3 T$.

1.3.4 Transiciones de fase

La masa se mantiene constante. Vemos que como p, T se mantienen constantes entonces

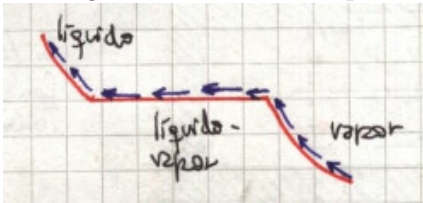


la energía de Gibbs nos dará información porque es la conveniente. La ecuación de Clayperon,

$$\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{\Delta g=0} = \frac{\Delta h}{T \Delta v}$$

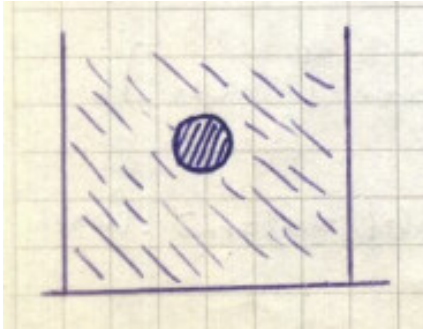
que da la variación de la presión de vapor en el equilibrio.

En la región de coexistencia, y considerando el proceso de condensación se forman gotas en el seno del vapor



Ahora tendré una gota de líquido en le seno del líquido. La superficie límite entre las fases no es un tabique, es una esfera. Hay trabajo de volumen y de área. El desbalance de fuerzas se debe a la forma de la interfase; surge la tensión superficial

En sistemas pequenos no puedo considerar las interfases como tabiques sino que tengo que tener en cuenta la tensión superficial.



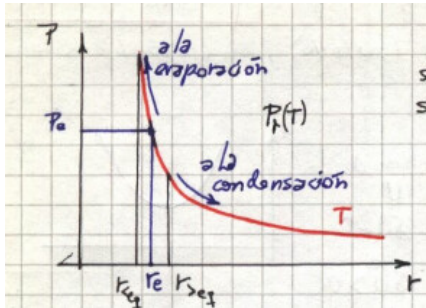
$$U = \frac{4\pi r^3}{3} u_{\infty} + 4\pi \sigma r^2$$

donde u_{∞} es la energía específica del sistema infinito, el segundo término es un término asociado a meter la pared esférica (da el efecto de superficie y es un término que no estaría si no hubiera curvatura). Es decir que los dos términos son: energía de una gota de líquido sin límites y energía de meter una pared que lo contiene.

Como todo ocurre en el equilibrio se tiene $\delta G = 0$, pues G es constante en el equilibrio:

$$g_2 - g_1 = \frac{2\sigma}{\rho r},$$

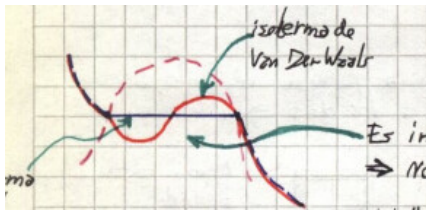
donde g_i es el Gibbs específico.



Si se forma una gota con $r > r_{eq}$ entonces el sistema se condensa, en cambio si se forma una gota con $r < r_{eq}$ entonces el sistema se evapora. Las primeras gotas se forman por fluctuaciones de la masa.

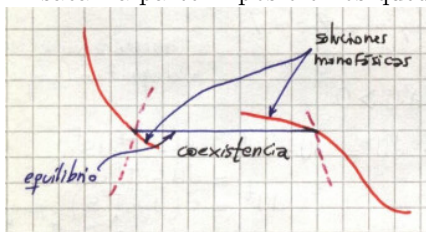
1.4 Gas de Van der Waals

En las isotermas de Van der Waals hay una crítica con T_c, p_c



La curva que sube y baja, una isoterma de Van der Waals, es imposible porque se violan los signos de las funciones respuesta; no es estable mecánicamente.

Al sacar la parte imposible nos queda el siguiente esquema:



La construcción usada es la llamada “construcción de Maxwell”. Las soluciones monofásicas son muy inestables. No son mínimos. El sistema puede tomar ese camino (no viola condiciones de estabilidad) pero ante cualquier perturbación se regresa al equilibrio.

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)

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

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

y entonces, por mol de sustancia,

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

donde b corrige el volumen que es ahora menor porque las partículas ocupan espacio (volumen no nulo de las partículas), mientras que a corrige la presión dado que la atracción tiende a formar pares bajando la presión sobre las paredes (no atracción de las partículas en las cercanías de las paredes).

La ecuación no reconoce la existencia de dos fases, la zona de coexistencia. allí se usa una construcción de Maxwell para hallar la corrección.

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

Recordemos que

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

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

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

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

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

Las condiciones de estabilidad fijan los signos de las funciones respuesta. No solo la cantidad de soluciones (tres) está errada sino que está incorrecta la curvatura. Se puede reconstruir la curva de Van der Waals mediante análisis numérico manteniendo constante la densidad de la sustancia, pero esto era un caso muy especial.

Áreas inguales 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).

1.5 Elementos de probabilidad y estadística

La permutación es un ordenamiento de N objetos tomados de R en R ,

$$P = \frac{N!}{(N-R)!}$$

si los tomamos de N en N , grupos de todos los objetos, se tiene:

$$P = N!$$

Aquí sí importa el orden, o sea que $abc \neq bac$.

La combinación es un ordenamiento donde no importa el orden, entonces $abc = bac$; dos conjuntos son distintos solamente si tienen algún elemento diferente.

$$C_R^N = \frac{N!}{(N-R)!R!}$$

donde el $R!$ en el denominador es para eliminar las permutaciones en el mismo grupo.

Veamos la noción de probabilidad. S es un conjunto de posibles resultados, el espacio muestral, y A es un evento en S , entonces

$$P(A) \equiv \text{Probabilidad}$$

es la cuantificación del nivel de expectación de la ocurrencia de uno de los posibles resultados de un experimento.

Se verifican entonces

$$P(\text{vacío}) = 0 \quad P(S) = 1$$

$$P(A \cap B) \equiv \text{Ambos ocurren} \quad P(A \cup B) \equiv \text{Ocurre alguno}$$

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B)$$

Si se tiene $A \cap B = 0$ entonces A y B son mutuamente excluyentes. Si los eventos A, B son independientes entonces la ocurrencia de uno no significa nada para la ocurrencia del otro.

$$P(A) + P(B) - P(A \cap B) < P(A) + P(B)$$

y finalmente la probabilidad condicional $P(B|A)$, que es la probabilidad de que ocurra A si ocurrió B ,

$$P\left(\frac{B}{A}\right) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)}$$

Cuando hablamos de resultado de un experimento, queremos decir que no tenemos información de cómo se comportará el sistema; es decir que no hay un hamiltoniano. Las funciones de probabilidad cumplirán

- $f(x) \geq 0$
- $\sum_i f(x_i) = 1$

En la práctica no conocemos $f(x_i)$, lo que realmente conocemos algunos momentos de la distribución,

$$\langle x^N \rangle = \sum_i x_i^N f(x_i)$$

La desviación estandar σ_x da el ancho de la distribución, y se tiene

$$\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}.$$

Considerando dos variables estocásticas X, Y tales que $X(S) = (x_1, x_2, \dots, x_n)$ y $Y(S) = (y_1, y_2, \dots)$ se tendrá:

1. $f(x, y) \geq 0$
2. $\int \int f(x, y) dx dy = 1$
3. $f_x(x) = \int f(x, y) dy$ (reducción)

Una variable estocástica es el resultado de un experimento

$$\text{Cov}(X, Y) = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle$$

1.5.1 Distribución binomial

Las realizaciones son equivalentes a experimentos. Considerando dos resultados $+1, -1$ con probabilidad $1/2$ para cada uno (con monedas serán cara y seca)¹

$$p + q = 1$$

siendo p de cara y q de seca. Con N experimentos será $N = n + m$ donde n y m equivalen a 1 y -1 respectivamente. Quiero ver cómo es la distribución en una caminata (al azar, o de borracho) de N pasos

$$P = \frac{N!}{n!m!} p^n q^m$$

con $m = N - n$.

La binomial está normalizada de por sí.

$$\langle n \rangle = \sum_{n=0}^N n P_N(n) \quad \sum_{n=0}^N P_N(n) = (p + q)^N = 1$$

Veamos un momento de la distribución:

$$\langle n \rangle = pN \quad \langle n^2 \rangle = (pN)^2 + Npq$$

¹Una moneda cargada no tendrá probabilidad $1/2$, se pierde la simetría allí.

1.5.2 Distribución normal

Consideraremos N grande, pN grande de modo que puedo aproximar

$$n! \sim \sqrt{2\pi n} \left(\frac{n}{e}\right)^n$$

que es llamada la aproximación de Stirling. El máximo de la función es proporcional al máximo del logaritmo de la función. Tiene un máximo en $n = \langle N \rangle = N_p$.

Desarrollaré en torno al máximo.