

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 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

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

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.

Proceso reversible en un sistema aislado

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

pues

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

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

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

S será aditiva cuando E sea aditiva.

La existencia de S es independiente de su cálculo

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.

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,

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

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

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

En un sistema PVT
 $Y = -p.$

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

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

entonces

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

es la transformada de Legendre respecto de x , mientras que

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

es la transformada de Legendre respecto de y .

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

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

Para el caso de la energía

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

y entonces

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

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

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

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

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

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

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

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

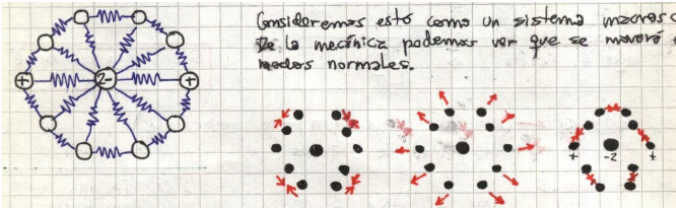
$$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{\text{eq}} = 0 \quad \left. \frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right|_{\text{eq}} < 0$$

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

1.3 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

1.4 Gas de Van der Waals

Esta subsección tiene
cinco gráficos

Van der Waals incorpora la interacción molecular.

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

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

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

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

En $T = T_c$ es

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

punto de inflexión

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

y eso lleva a la ley de estados correspondientes

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

De Van der Waals al virial

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

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

y el último paréntesis es el primer coeficiente del virial.

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

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

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

y entonces, por mol de sustancia,

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

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

Recordemos que

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

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

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

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

dada la isoterma y que N es constante

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

G es cóncava en p entonces

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

y luego

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

entonces

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

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

a

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

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

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

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