

Termodinámica (clase 2)

Ejemplos de sistemas termodinámicos

1) Gas ideal

Experimentos

Ecuaciones conocidas. Ecuación de estado: $pV = Nk_B T$ (1)

Nota: Hamiltoniano
o energía del gas ideal
 $H = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m v_i^2 + V(r)$
 $V(r) = \sum_{i,j=1}^N v_{ij}(r) \rightarrow v_{ij}=0$

Energía del gas ideal: $U = \frac{3}{2} N k_B T$ (2)

\Rightarrow Ecuaciones de estado?

- Experimentos
- Teoría cinética de los gases

De (1): $p = \frac{N k_B T}{V}$

De (2): $T = \frac{2}{3} \frac{U}{N k_B} \Rightarrow p = \frac{N k_B}{V} \frac{2}{3} \frac{U}{N k_B}$

$p = \frac{2}{3} \frac{U}{V}$; $p = p(U, V, N)$

$T = \frac{2}{3 k_B} \frac{U}{N}$; $T = T(U, V, N)$

"Ec. de estado a la calle"

* La 3^{ra} ecuación de estado sale de estas 2 via Gibbs-Duhem
* Puede obtenerse la ecuación fundamental! (A menos de una constante)

2) Sistema magnético

Parámetro extensivo $\rightarrow M$: Magnetización o momento magnético macroscópico

Parámetro intensivo conjugado $\rightarrow B$: campo magnético local

$B = \frac{\partial U}{\partial M}$

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

$$B = \frac{\partial U}{\partial M}$$

* Energía: $U = TS - pV + MB + \mu N$
 $dU = Tds - pV + B dM + \mu dN$

* Ec. de Gibbs - Duhem: $SdT - Vdp + MdB + Nd\mu = 0$

* Aspecto distintivo: no puede fijarse el parámetro extensivo M .
 No hay "paredes" (vínculos) de magnetización. Diferencia con V y N
 (Un constrained!)

Propiedades "materiales" de sistemas termodinámicos

* Derivadas primeras de la ec. fundamental \rightarrow parámetros intensivos

* Derivadas segundas de la ec. fundamental?

\Rightarrow describen las propiedades de los materiales o sistemas

Ejemplos

* Coeficiente de expansión térmica

$$\alpha = \frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$$

$v = \frac{V}{N}$

* Compresibilidad isotérmica

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{v} \frac{\partial v}{\partial p} \Big|_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T$$

* Capacidad calorífica

$$C_p \equiv T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_p = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p = \frac{1}{N} \frac{dQ}{dT} \Big|_p$$

* Calor específico ($v = \text{cte}$)

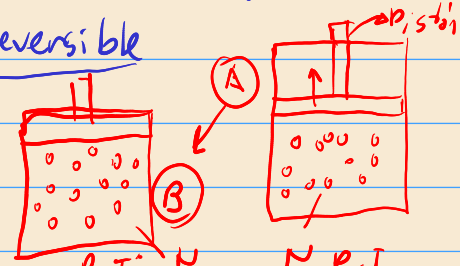
$$C_v \equiv T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_v = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_v$$

\downarrow
 * flujo de calor por mol necesario para incrementar en una unidad la T del sistema.

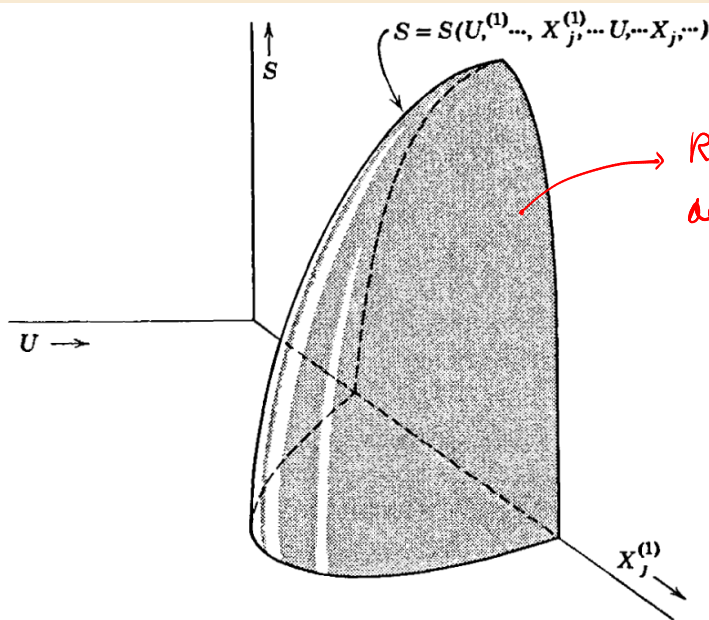
El problema básico de la termodinámica. Procesos reversibles e irreversibles

Procesos: sistema en estado A. Si se saca un vínculo evoluciona a B

\Rightarrow B maximiza la entropía S compatible con las nuevas condiciones termodinámicas \rightarrow proceso irreversible



* Representación de la ec. fundamental en el espacio de configuraciones termodinámicas \rightarrow cada punto representa un estado de equilibrio



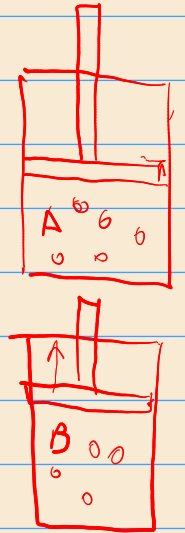
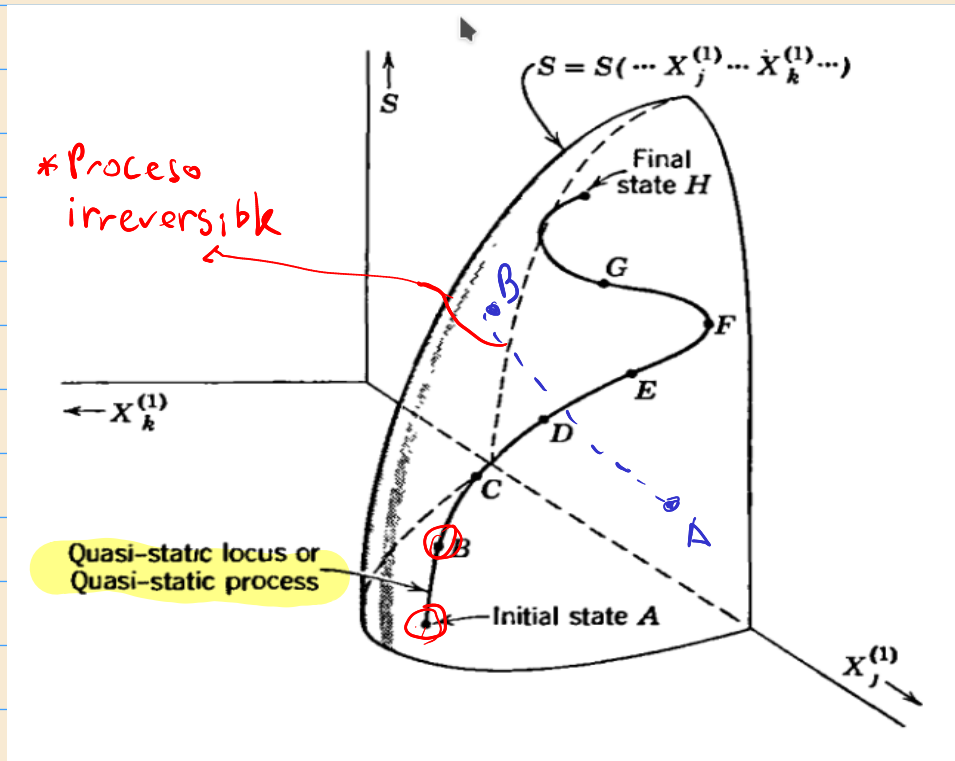
Representación gráfica de la ec. fundamental.

FIGURE 4.2

The hypersurface $S = S(U^{(1)}, \dots, X_j^{(1)}, \dots, U, \dots, X_j, \dots)$ in the thermodynamic configuration space of a composite system.

* Extraído de Callen

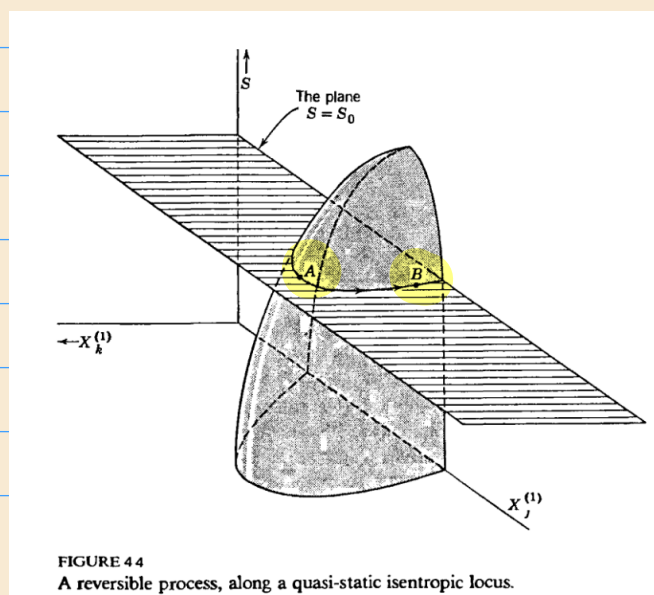
* Se libera un vínculo para generar un proceso $\textcircled{A} \rightarrow \textcircled{B}$



* El sistema "desaparece" de A y aparece luego de un tiempo en B = "atravesando" muchos estados de no equilibrio (no descriptos en el enfoque termodinámico)

Proceso reversible : un camino en el que el aumento de S es despreciable

* Puede transitarse en las dos direcciones: $\textcircled{A} \rightleftharpoons \textcircled{B}$



Esquema de proceso reversible

* Extraído de Callen

Transformadas de Legendre

* La elección de la representación adecuada es central en termodinámica
(→ según información accesible del experimento o características del sistema o los vínculos)

Representación S

principio de máxima entropía:

Al soltar un vínculo el sistema evoluciona

→ estados que maximizan S.

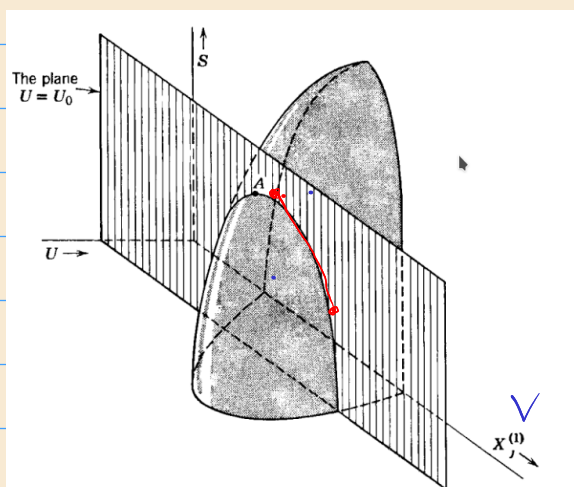


FIGURE 5.1
The equilibrium state A as a point of maximum S for constant U.

Ecuación fundamental
 $S = S(U, x_j)$

Representación U

principio de mínima energía:

Se minimiza U

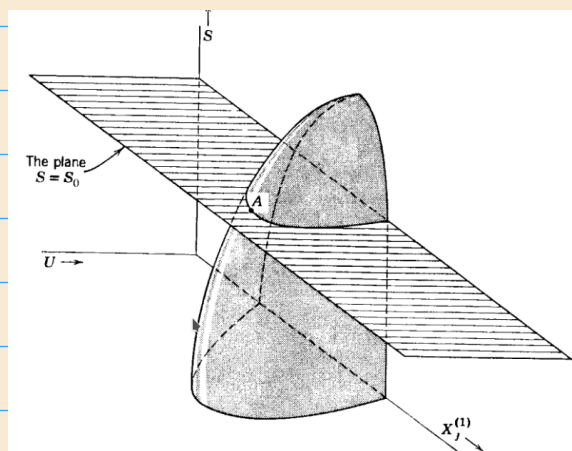


FIGURE 5.2
The equilibrium state A as a point of minimum U for constant S.

* de Callen
 $U = U(S, x_j)$

* Esto es cierto para una determinada "forma" de la Ec. fundamental
→ Esa "forma" está dictada por los postulados (y consensos).

① $\frac{\partial S}{\partial U} > 0$

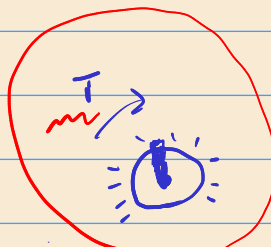
② U es función continua y monovaluada de S
[se prueba: de Callen]

$$T = \frac{\partial U}{\partial S}$$

$$p = -\frac{\partial U}{\partial V}$$

$$\mu = \frac{\partial U}{\partial N}$$

$$U = U(S, V, N) \rightarrow \boxed{P = P(T, V, N)}$$



perilla "T"

* ¿Podemos usar otras representaciones en las que reemplazamos algún parámetro extensivo por uno intensivo?

→ Transformadas de Legendre

* Los experimentos se hacen muchas veces a $T = \text{cte.}$

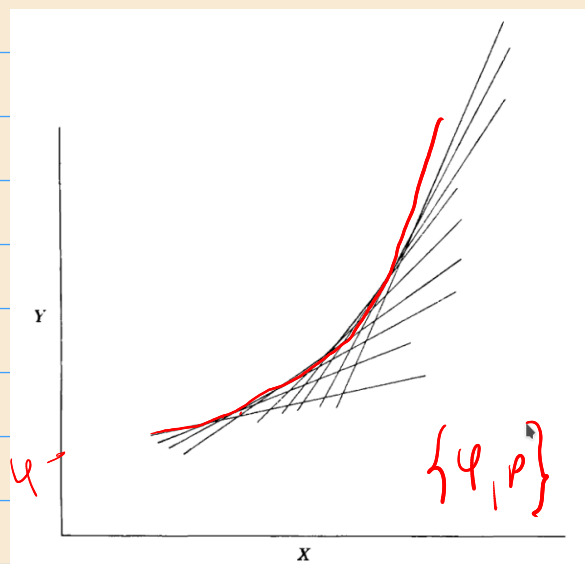
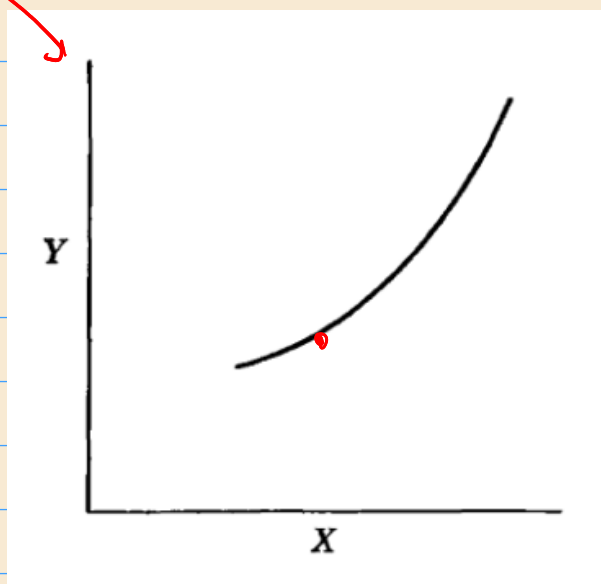
Formalmente: Ec. fundamental: $Y(x_0, x_1, \dots, x_t)$

→ queremos tomar como independiente a algún $p_k = \frac{\partial Y}{\partial x_k}$

Ej: $p = \frac{\partial Y}{\partial x}$; $Y = Y(x)$

geometría puntual

geometría de línea de Plinecker



$$Y = Y(x) \rightarrow \varphi(p); \quad p = \frac{\partial Y}{\partial x}$$

$\{x_i, y_i\}$

* Esto nos va a permitir usar "potenciales termodinámicos"

Helmholtz	$F = U - TS \rightarrow F = F(T, V, N)$	$S = S(U, V, N)$
Gibbs	$G = U - TS + pV \rightarrow G = G(T, p, N)$	$U = U(S, V, N)$
Entalpía	$H = U + pV \rightarrow H = H(p, p, N) (?)$	

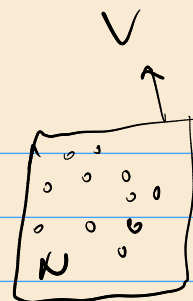
Discreción: significado físico de minimizar F

Minimizar F (Energía Libre de Helmholtz)

$$F = F(T, V, N)$$

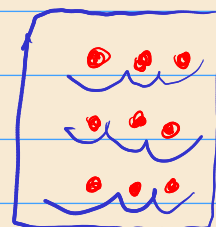
$$F = \underbrace{U} - T \underbrace{S}$$

(T)



$T \ll$

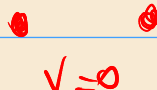
→ Domina minimizar energía



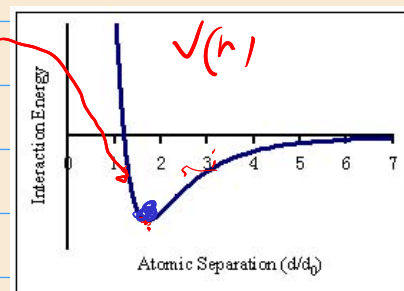
$$U = E_c + \underbrace{V(r)}$$

⇒ A T bajas ⇒ sólidos!

$$\underline{T \ll} \rightarrow \underline{F \sim U}$$



$$V = 0$$



$$F = - \frac{\partial V}{\partial r}$$

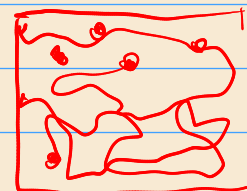
$T \gg$

$$F = \cancel{U} - TS$$

$$F \sim -TS$$

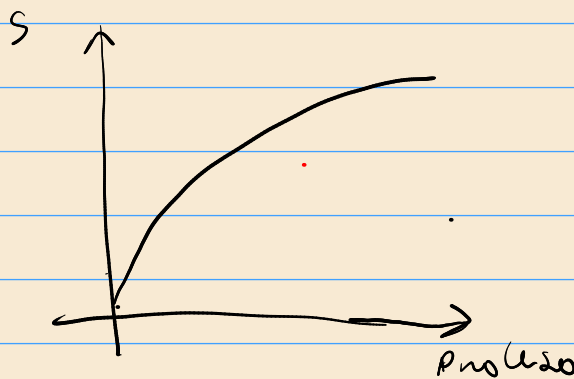
$$V(r) \rightarrow 0$$

⇒ vapor!



T

$T \gg$



$T \ll$

