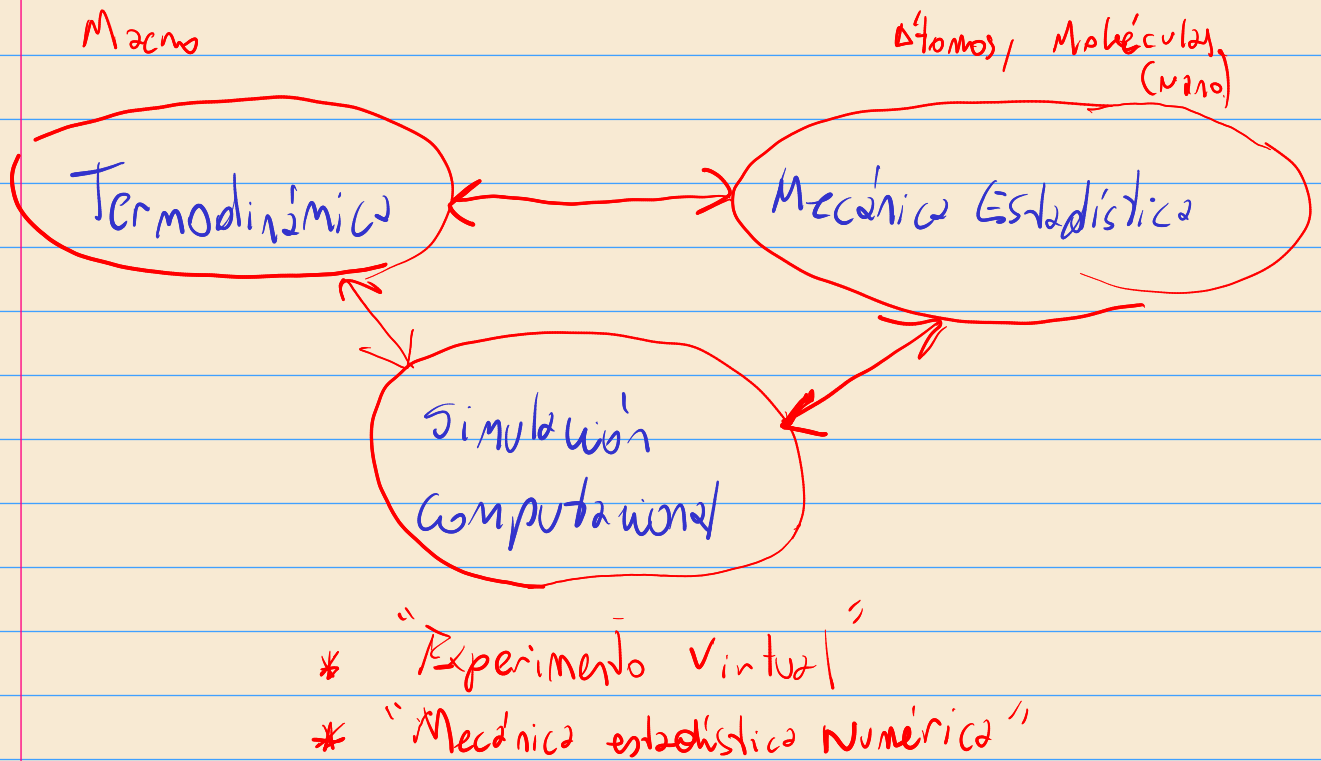
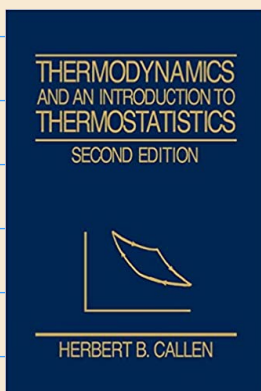


Termodinámica en relación otras áreas de la materia

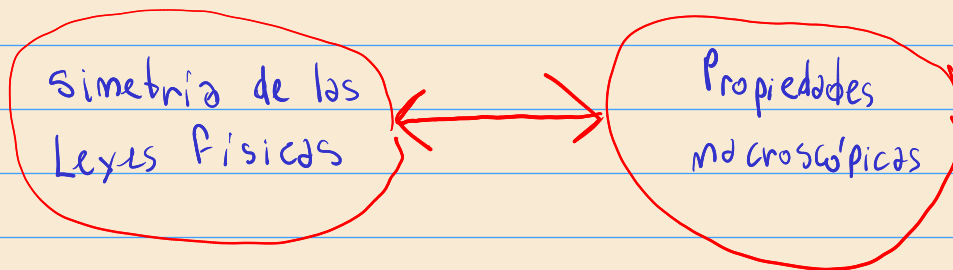
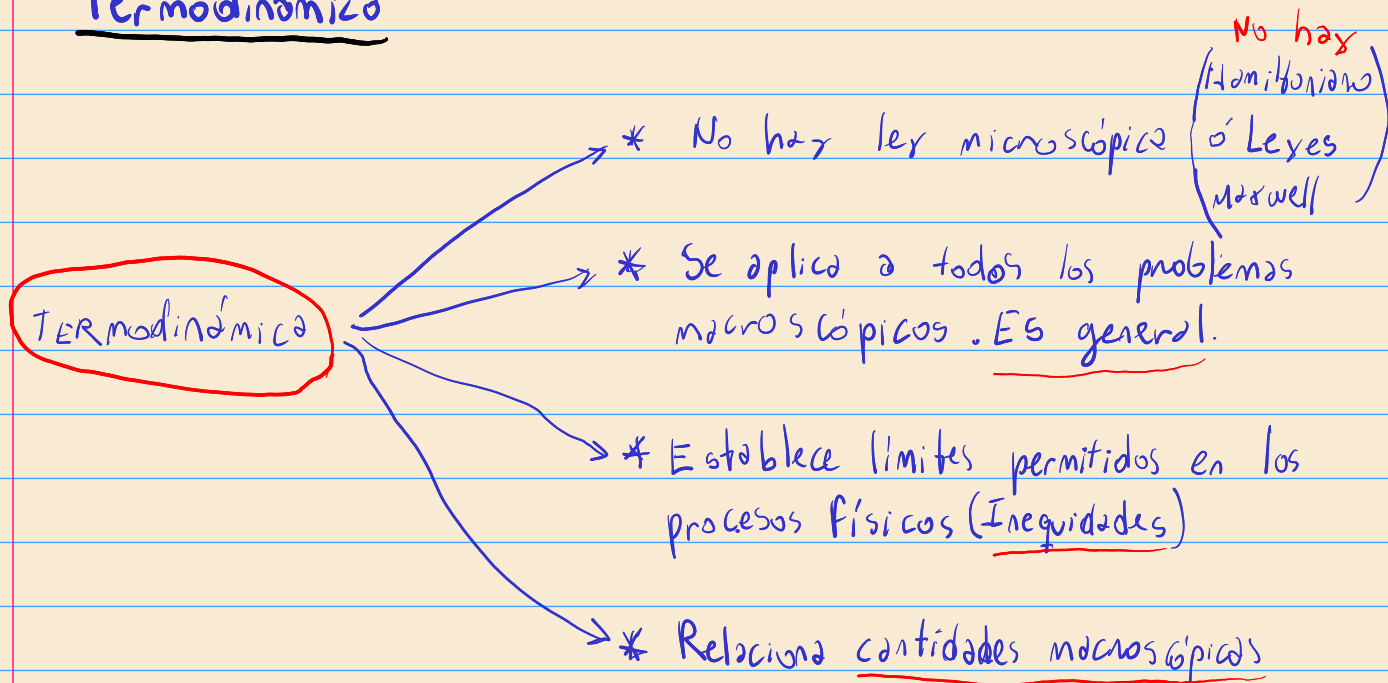


Bibliografía: H. B. Callen

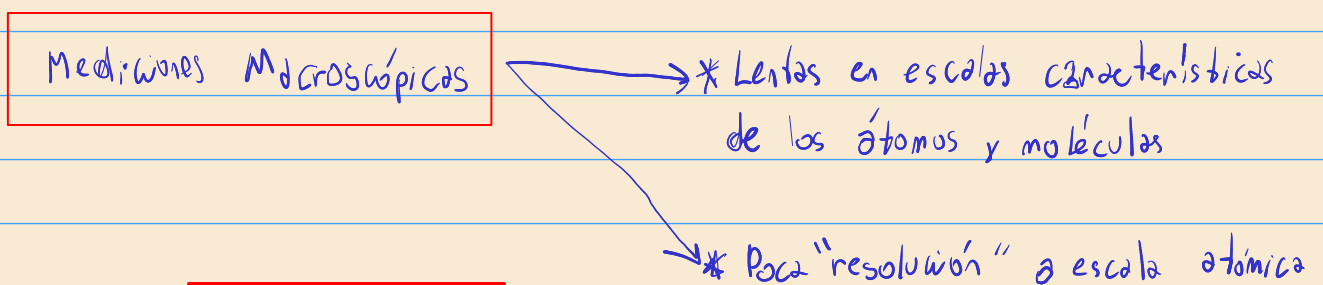


Muy interesante si quieren profundizar en termodinámica

Termodinámica



- * Existen $\sim 10^{23}$ coordenadas que no aportan al comportamiento macroscópico del sistema.
- * Sólo unas pocas \rightarrow "Variables Termodinámicas"



medición

$$A = \langle \langle A \rangle \rangle_t$$

- * Sólo algunas combinaciones de los grados de libertad del sistema son independientes del tiempo \Rightarrow observables macroscópicamente

Buenos "candidatos" a variable termodinámica:

* Las variables conservadas ($E, \vec{p}_{tot}, \vec{L}_{tot}$)

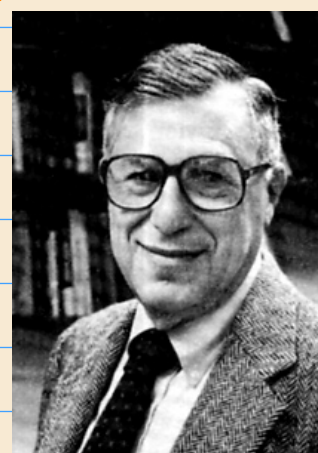
* Otras

→ Volumen (V): Modo Normal de mayor longitud de onda.
Tiene frecuencia $\omega \propto 1/V$

→ Trabajo (W): Mayoría de modos escondidos del sistema de almacenamiento de energía.
Trabajo mecánico.

→ Calor (Q): transferencia de energía vía modos ocultos

ver Callen



Herbert Callen

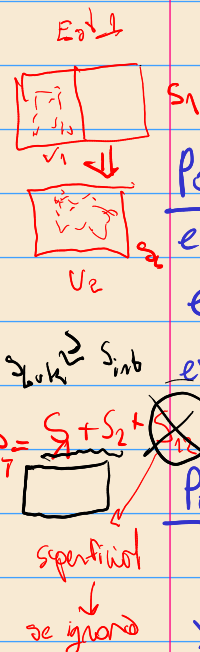
La Termodinámica en Postulados

Postulado I: Existen estados particulares que llamaremos de equilibrio que se caracterizan completamente a nivel macroscópico por U, V, N_i (variables termodinámicas extensivas)

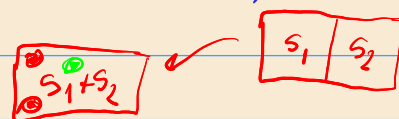
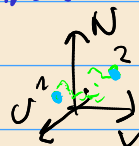
Postulado II: Existe una función $S = S(U, V, N_i)$ (función de las variables extensivas) de un sistema compuesto, definido en los estados de equilibrio tal que al retirar un vínculo del sistema, los parámetros extensivos evolucionan maximizando S .

Postulado III: La S de un sistema compuesto es aditiva sobre los subsistemas que lo componen ($S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}$). S es además continua, diferenciable y monótona creciente de la energía U .

Corolario 1: S es homogénea de primer orden en los parámetros extensivos
 $S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) = \lambda S(U, V, N_1, \dots, N_r)$



$$\frac{S_{tot}}{V_{tot}} \rightarrow 0 \quad N \rightarrow 10^{23}$$



(Postulado III)

Corolario 2: Como S es continua, diferenciable y monoestada, puede invertirse la relación entre S y U

\Rightarrow tenemos versiones alternativas de la relación fundamental o ecuación fundamental

Rep. S

Rep. U

$$S = S(U, V, N) \longleftrightarrow U = U(S, V, N)$$

* Maximizar S es equivalente a minimizar U relación explícita no sale de término

Postulado IV: La S de cualquier sistema se hace 0 en el estado para el cual

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N_1, \dots, N_r} = 0 \equiv T \text{ (Es decir } T=0 \text{!)}$$

* S , a diferencia de U , tiene el 0 definido unívocamente: $S(T=0)=0$

Parámetros Extensivos e Intensivos

(A) \rightarrow (B)

* Queremos analizar procesos \Rightarrow cambios asociados a los parámetros extensivos

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Tasas de cambio de los} \\ \text{parámetros extensivos} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Parámetros Intensivos: } (p, T, \mu) \end{array} \right\}$$

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

Representación U :

$$\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} = T \quad ; \quad \left. \frac{-\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} = p \quad ; \quad \mu_i = \left. \frac{\partial U}{\partial N_i} \right|_{S, V}$$

Rep S

$$\Rightarrow \underline{dU = Tds - p dV + \mu dN + \dots} \quad (\sim 1^{\text{ra}} \text{ Ley Termodinámica})$$

Representación S :

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

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N} \quad ; \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{U, N} \quad ; \quad \frac{\mu}{T} = - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{U, V}$$

$$\Rightarrow \underline{ds = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN}$$

Ecuaciones de Estado

Rep. $U \Rightarrow U = U(S, V, N)$

* $T, p, \mu \rightarrow$ son funciones de los parámetros extensivos

Ecuaciones de estado:

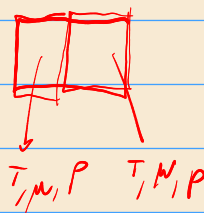
$$\begin{cases} T = T(S, V, N) \\ p = p(S, V, N) \\ \mu = \mu(S, V, N) \end{cases}$$

Intensivos = Intensivos (Extensivos)

* Relación fundamental \rightarrow Es homogénea de 1er orden

\Rightarrow Las ecuaciones de estado son homogéneas de grado 0:

$$T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \frac{\lambda^0}{1} T(S, V, N)$$



* La T es la misma en todos los puntos del sistema

* En la descripción termodinámica de un sistema hay que elegir una representación: U o S son variables dependientes \Rightarrow

La relación fundamental es

\rightarrow

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

\downarrow

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

Nunca los dos!

* Es importante elegir la representación "conveniente" para un dado problema termodinámico. Depende de la información disponible.

Ecuación de Gibbs-Duhem

* Los parámetros intensivos no son todos independientes entre sí.

* Existe una relación entre ellos \rightarrow Ec. de Gibbs-Duhem

Ejemplo: Sistema de una sola componente

Relación de Gibbs-Duhem $SdT - Vdp + Nd\mu = 0$

$$\Rightarrow d\mu = -s dT + v dp$$

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

* La ec. de Gibbs-Duhem se integra \Leftrightarrow conocemos las ec.s de Estado

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Número de Parámetros intensivos} \\ \text{independientes} \end{array} \right\} \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{grados de libertad} \\ \text{termodinámicos de un sistema} \end{array} \right\}$$

$$\left\{ \text{sistema de } r \text{ componentes} \right\} \Rightarrow \left\{ (r+1) \text{ grados de libertad termodinámicos} \right\}$$

Ejemplo: Si tenemos una ecuación fundamental $U = U(s, V, N)$
hay:

* 3 parámetros extensivos independientes

* 3 ecuaciones de estado

* 3 parámetros intensivos

* Serán función de sólo $(3-1)$ variables*

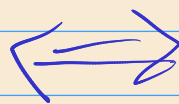
$$\begin{cases} T = T(s, V, N) \\ P = P(s, V, N) \\ \mu = \mu(s, V, N) \end{cases}$$

* La eliminación de las t variables de las $t+1$ ecuaciones de estado nos dará la relación entre parámetros intensivos. \Rightarrow Gibbs-Duhem

* Sale del hecho que los p_k intensivos son homogéneos de grado 0

* P_k homogéneas de grado 0: $T(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = T(S, V, N)$
 Si tomamos $\lambda = \frac{1}{N}$ (o cualquier otro extensivo en lugar de N !)
 $\Rightarrow T\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) = T\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right) \Rightarrow T$ es función sólo de $\frac{S}{N}$ y $\frac{V}{N}$

Relación funcional
explícita entre
parámetros intensivos



Conocemos explícitamente
la Ec. fundamental

Resolvimos
Gibbs-Duhem

$$U = U\left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}\right)$$

Ejemplo: Gas ideal

Ec. de Estado * $pV = Nk_B T$

Energía interna * $U = \frac{3}{2} Nk_B T$

(Teorema de equipartición
de la energía para partículas no interactuantes).

$$p = p(V, N)$$

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

$$\mu = \mu(V, N)$$

* La termodinámica acepta la existencia de la ec. fundamental pero
no nos dice cómo obtenerla.

* La ec. Fundamental
sale de

$$p = p(T) \Big|_{\mu, V}$$

Observación empírica

Mecánica estadística de
modelos sencillos

Simulación Computacional

* Si hay 3 variables extensivas (o intensivas) \Rightarrow 2 ecuaciones de
estado son suficientes para determinar la ecuación fundamental, a menos
de una constante.