

Termodinámica (clase 2)

clase 2, 2025

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

$$\left\{ \begin{array}{l} p = \frac{2}{3} \frac{U}{V} \\ T = \frac{2}{3 k_B} \frac{U}{N} \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{l} p = p(U, V, N) \\ T = T(U, V, N) \end{array} \right\} \text{ "Ec. de estado a la carta"}$$

* La 3ª ecuación de estado sale de estas 2 via Gibbs-Duhem
* Puede obtenerse la ecuación fundamental! (A menos de una constante)
 $\hookrightarrow S = S(U, V, N) + \text{cte}$

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

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

$$s \approx \frac{S}{N}$$

* Calor específico ($v = \text{de}$)

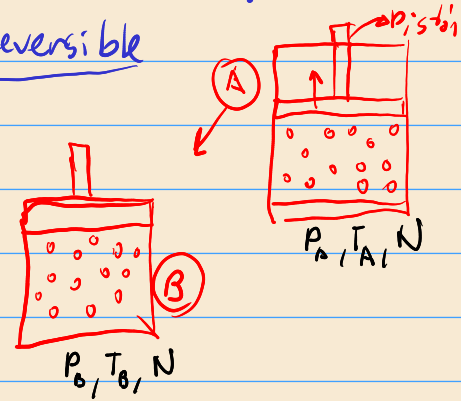
$$C_v \equiv T \frac{\partial s}{\partial T} \Big|_v = \frac{T}{N} \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_v$$

\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

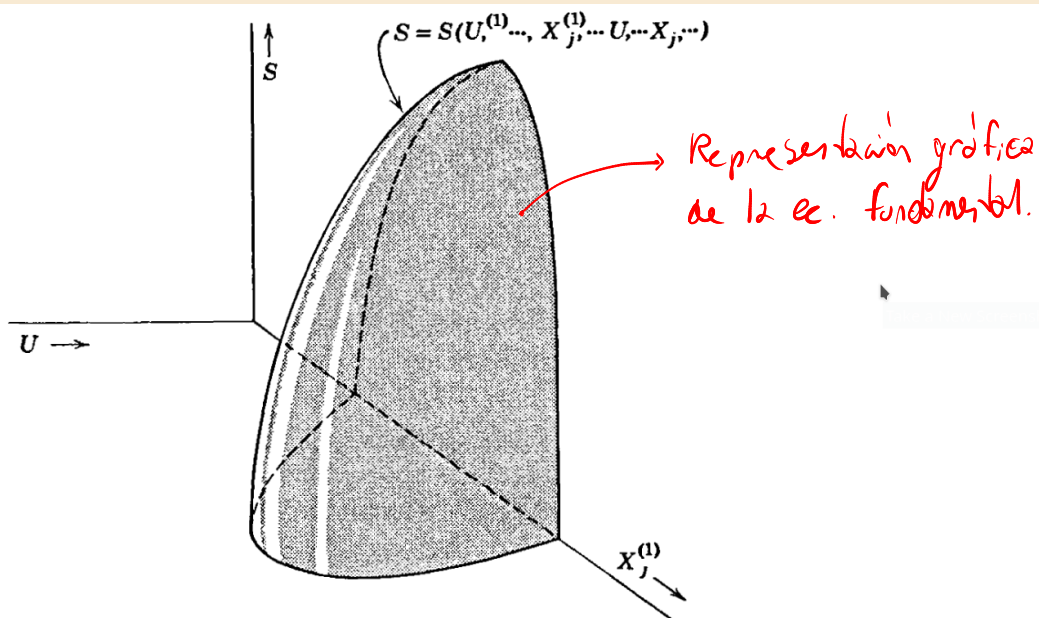
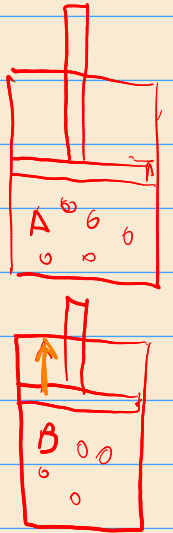
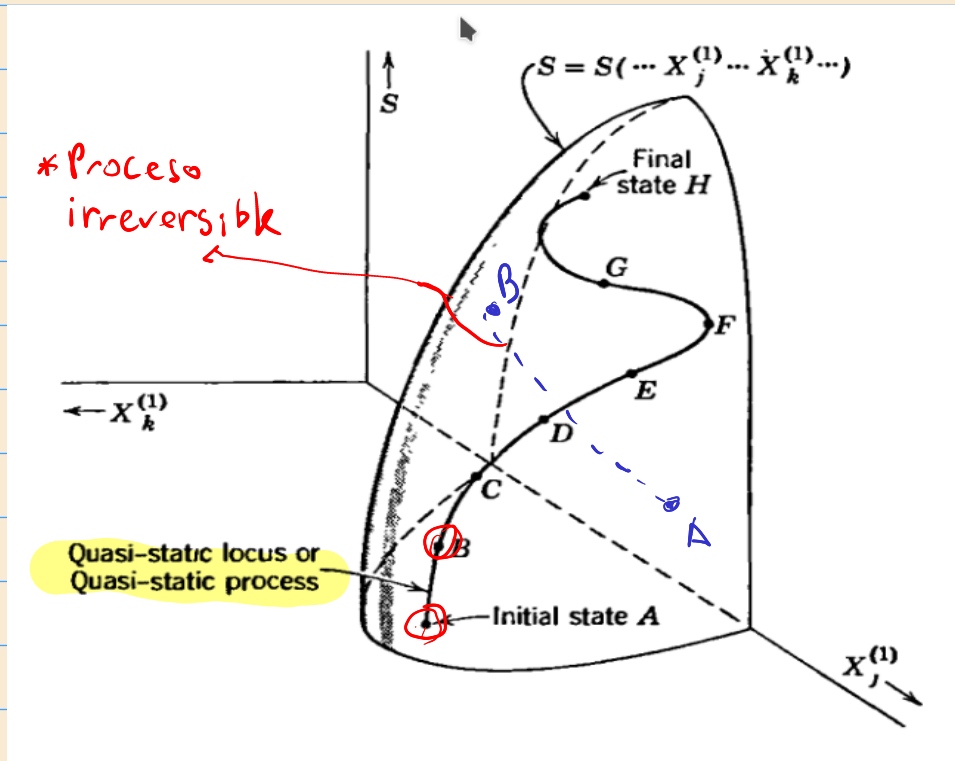


FIGURE 4.2

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

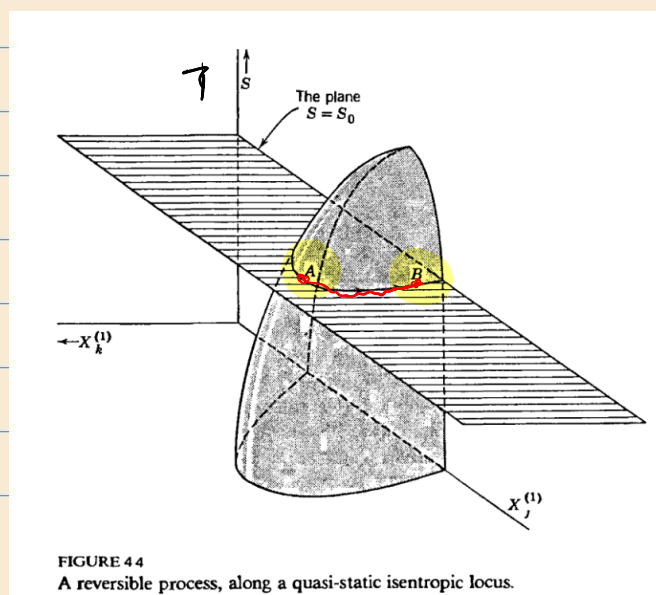
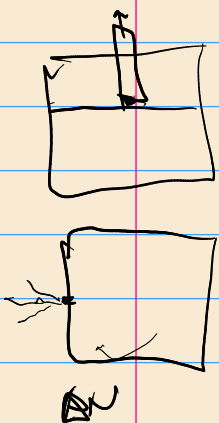
* Se libera un vínculo para generar un proceso $\textcircled{A} \rightarrow \textcircled{B}$



* 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

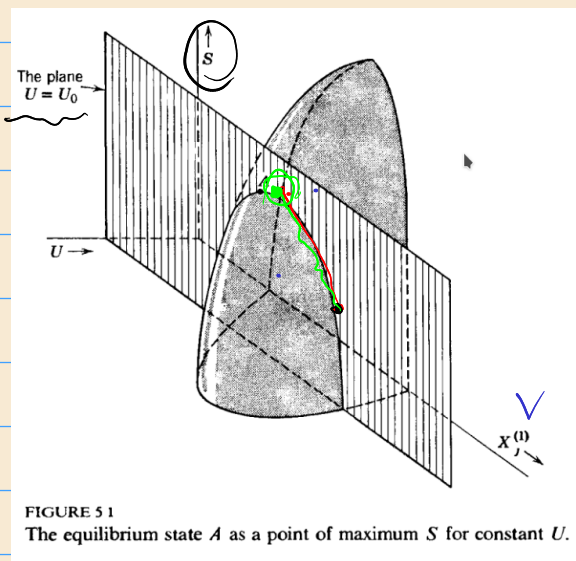
* Extraído de Callen

Transformadas de Legendre

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

Representación S

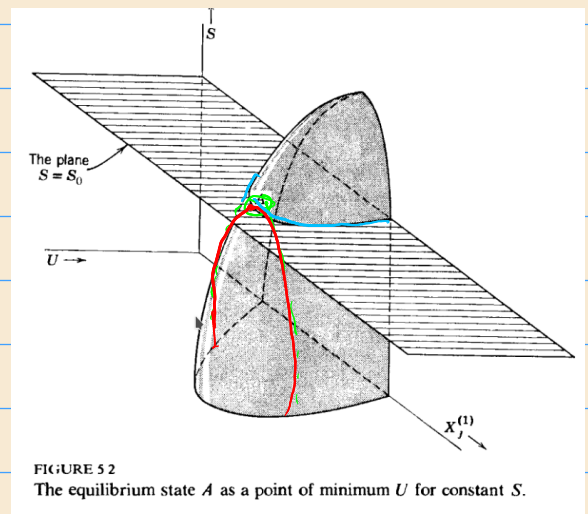
- * principio de máxima entropía:
- * Al soltar un vínculo el sistema evoluciona
 → estados que maximizan S.



Ecuación Fundamental
 $S = S(U, x_j)$

Representación U

- * principio de mínima energía:
- * Se minimiza U



* 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]

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

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

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

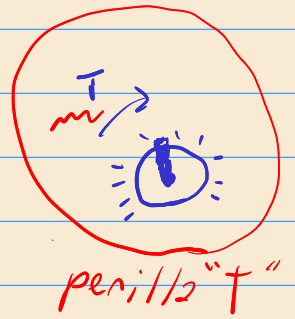
$$U = U(S, V, N) \rightarrow P = P(T, V, N)$$

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

* ¿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: $Y(x_0, x_1, \dots, x_t)$

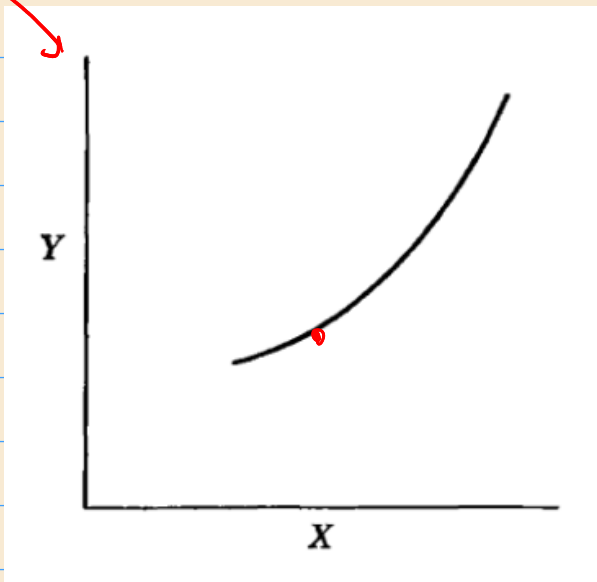
→ queremos tomar como independiente a algún $p_k = \frac{\partial Y}{\partial x_k}$

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

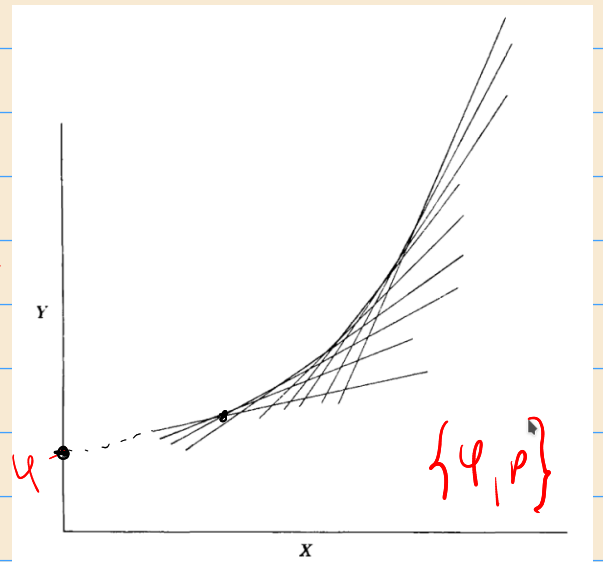
geometría puntual

\equiv

geometría de línea de Plücker



|||



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

$\{x_i, y_i\} \xrightarrow{+Tds} Tds + pdv$

* Esto nos va a permitir usar "potenciales termodinámicos"

Helmholtz $F = U - TS \rightarrow F = F(T, V, N)$

Gibbs $G = U - TS + pV \rightarrow G = G(T, p, N)$

Entalpía $H = U + pV \rightarrow H = H(p, p, N) (?)$

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

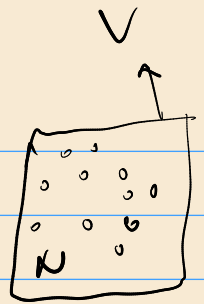
Discreción: significado físico de minimizar F

Minimizar F (Energía Libre de Helmholtz)

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

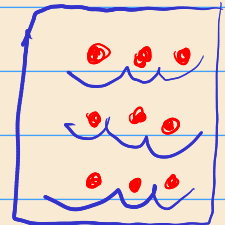
$$F = \underbrace{U} - \underbrace{TS}$$

(T)

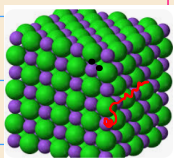


$T \ll$

→ Domina minimizar energía



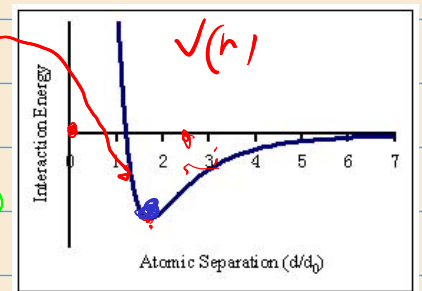
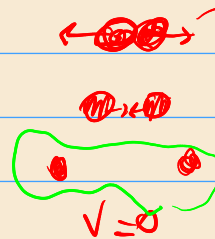
$$U = E_c + \underbrace{V(r)}$$



⇒ A T bajas ⇒ sólidos!

$$T \ll \rightarrow F \sim U - TS$$

$$F \sim U$$



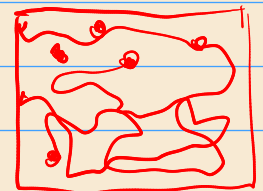
$$F = - \frac{\partial V}{\partial n}$$

$T \gg$

$$F = U - TS$$

$$V(r) \rightarrow 0$$

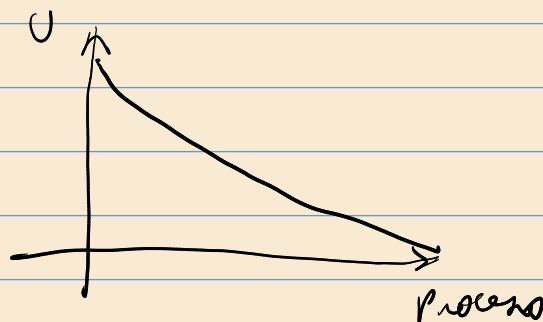
$$F \sim -TS$$



⇒ vapor!



$T \gg$



$T \ll$

