



UNIVERSIDAD DE CHILE
Departamento de Física
Facultad de Ciencias
Las Palmeras 3425, Ñuñoa
Santiago de Chile

TERMODINÁMICA

Apuntes de un curso de Termodinámica

RODRIGO FERRER P.

Editor: Felipe González
L^AT_EX

Contenidos

I Principios Generales de la Termodinámica Clásica	7
1. POSTULADOS Y CONDICIONES DE EQUILIBRIO	9
1.1. Introducción	9
1.2. Energía Interna U	10
1.2.1. Punto de vista atómico	11
1.2.2. Manipulación de los sistemas termodinámicos	11
1.2.3. La energía U es medible y controlable	12
1.3. Unidades	15
1.4. Parámetros Extensivos	15
1.5. Relación Fundamental	16
1.5.1. Aditividad	16
1.5.2. Continuidad y diferenciabilidad	17
1.5.3. Monótona creciente respecto a U	17
1.6. Ecuaciones de Estado	20
1.6.1. De la Ecuación de Estado a la Ecuación Fundamental	21
1.7. Concepto de Temperatura	24
1.7.1. ¿De dónde a dónde fluye el calor?	24
1.8. Equilibrio Mecánico	25
2. GAS IDEAL MONOATÓMICO	27
2.1. Propiedades del Gas Ideal Monoatómico	27
2.2. Expansión Adiabática Contra el Vacío	28
2.3. Relación de Euler	29
2.4. Relación de Gibbs-Duhem	29
2.5. De las Ecuaciones de Estado a la Ecuación Fundamental	30
2.6. Temperatura del Gas Ideal	31
3. CALORES ESPECÍFICOS	33
3.1. Dos Tipos de Calores Específicos y Capacidades Calóricas	33
3.2. Capacidades Calóricas	33
3.3. Relaciones Entre los Calores Específicos	33
3.4. Problemas	39
4. PROCESOS REVERSIBLES E IRREVERSIBLES	45
4.1. Procesos Quasi-Estáticos	45
4.2. Definición de Reversibilidad	47
5. CICLOS TERMODINÁMICOS	49
5.1. Ciclo de Carnot	49
5.2. Ciclo de Joule	56
5.3. Ciclo de Otto	57
5.3.1. Motor de Dos Tiempos	60
5.4. Ciclo de Diesel	60
5.5. Cooling Energy Ratio	62
5.6. Trabajo Máximo	63

II	Teoría Cinética de los Gases	67
6.	MOVIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS	69
6.1.	Origen Microscópico de la Presión	69
6.2.	Choques Contra una Pared	72
7.	FÓRMULA DE MAXWELL	77
7.1.	Deducción de la Ecuación	77
7.2.	Problemas	84
III	Potenciales Termodinámicos	89
8.	TRANSFORMACIONES DE LEGENDRE	91
8.1.	El Principio de Mínima Energía	91
8.2.	Transformaciones de Legendre	93
8.2.1.	Transformación de Legendre Inversa	96
9.	POTENCIALES TERMODINÁMICOS	97
9.1.	Potencial de Helmholtz	97
9.2.	Potencial Entalpía	97
9.3.	Potencial de Gibbs	98
9.4.	Funciones Generalizadas de Massieu	98
9.5.	Relaciones de Maxwell	99
9.6.	Problemas	101
10.	EL PRINCIPIO EXTREMAL	103
10.1.	Principio de Mínima Energía	103
10.2.	Principio Minimal Para la Energía Libre de Helmholtz	104
10.3.	Principio de Entalpía Mínima	106
10.4.	El Proceso de Joule Thomson	106
11.	EL CUADRADO TERMODINÁMICO	111
11.1.	Reducción de Derivadas	112
11.2.	Aplicaciones Simples	113
12.	ESTABILIDAD EN LOS SISTEMAS TERMODINÁMICOS	117
12.1.	Condiciones de Estabilidad para los Potenciales Termodinámicos	120
IV	Cambios de Fase	123
13.	TRANSICIONES DE FASE DE PRIMER ORDEN	125
13.1.	Ecuación de la Presión de Vapor	125
13.2.	Curva de Coexistencia de Fases	126
13.3.	Ecuación de Van der Waals	129
13.4.	Transiciones de Fase en Sistemas Monocomponentes	130
13.5.	La Discontinuidad en el volumen	134
13.6.	Discontinuidad en la Entropía	135
13.7.	La Ecuación de Clausis Clapeyron	138
V	Apéndice	141
A.	TEOREMAS MATEMÁTICOS	143
A.1.	Continuidad en \mathbb{R}^n	143
A.2.	Expansión de Taylor	144
A.3.	Funciones Compuestas	144
A.4.	Funciones Implícitas	144
B.	CONSTANTES Y CONVERSIÓN DE UNIDADES	145

Índice de figuras

1.1. Sistema Macroscópico.	10
1.2. Paredes cerradas	11
1.3. Trabajo de un pistón.	12
1.4. Gráfico P vs. V	13
1.5. $A \rightarrow A' \rightarrow B$	14
1.6. $B \rightarrow B' \rightarrow A$	14
1.7. Sistema monocomponente.	15
1.8. Pared móvil buscando el equilibrio.	16
1.9. Dos sistemas separados por una membrana.	19
1.10. Gráfico de la función S	19
1.11. Sistema aislado	24
1.12. Pared moviéndose	25
1.13. Estado inicial de la pared móvil.	26
2.1. Expansión adiabática.	28
2.2. Dispositivo experimental para medir temperatura.	31
2.3. Temperatura del vapor (izquierda) y del azufre (derecha).	32
3.1. Flujo de materia a través de una membrana	39
3.2. Columna de aire en un tubo aislado adiabáticamente.	39
3.3. Recipiente con gas, cerrado.	41
3.4. Pistón moviéndose debido a un calefactor.	43
4.1. Superficie definida por la ecuación fundamental.	45
4.2. Superficie definida por la ecuación fundamental.. . . .	46
4.3. Proceso aleatorio para llegar de A a H	47
4.4. Proceso isentrópico ($dS = 0$) para llegar de A a B	47
4.5. Flujo de materia	48
4.6. Gas expandiéndose (pistón sin roce).	48
5.1. Ciclo de Carnot.	49
5.2. Ciclo de Carnot: Entropía vs. Temperatura.	53
5.3. Ciclo de Carnot: Temperatura vs. Entropía.	54
5.4. Ciclo de Carnot: Presión vs. Volumen.	55
5.5. Ciclo de Joule: Presión vs. Volumen.	56
5.6. Ciclo de Otto: Presión vs. Volumen.	57
5.7. Motor de cuatro tiempos.	58
5.8. Motor de Dos Tiempos.	60
5.9. Ciclo de Diesel: Presión vs. Volumen.	60
5.10. Ciclo de refrigeración (ciclo de Carnot invertido)	62
5.11. Motor haciendo trabajo	63
5.12. Proceso de trabajo máximo. El trabajo entregado W_{RWS} es máximo y el calor entregado Q_{RHS} es mínimo si el proceso completo es irreversibles ($\Delta S_{TOTAL} = 0$).	65
6.1. Molécula chocando contra una pared.	69
6.2. Molécula chocando contra una pared.	70
6.3. Cantidad de partículas con velocidad w_x	70
6.4. Espacio de velocidades bidimensional.	71

6.5. Espacio de velocidades bidimensional en coordenadas polares.	72
6.6. Espacio de velocidades tridimensional	73
6.7. Choques contra una Pared.	73
7.1. Espacio de velocidades tridimensional	77
7.2. Bulbo esférico	86
7.3. Flujo de materia	86
8.1. Proceso termodinámico a $U = cte.$	91
8.2. Sistema equilibrándose.	93
8.3. Pared diatérmica y fija.	93
8.4. Curva de una función $Y: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}.$	94
8.5. Curvas $Y(X) = X^2 + cte.$	94
8.6. Envoltentes de una curva.	95
10.1. Sistema termodinámico unido a una fuente reversible de trabajo (RWS).	105
10.2. Proceso de “estrangulamiento” de un gas.	107
10.3. Isentalpías (sólido), temperaturas de inversión (oscuro), y curva de coexistencia para el nitrógeno; semi-cuantitativa.	107
11.1. El cuadrado termodinámico.	111
11.2. Compresión Adiabática de un Gas.	113
11.3. Gas expandiéndose libremente	115
12.1. Para una relación fundamental de curva convexa, la entropía se aumenta a través de una transferencia de energía entre los dos subsistemas. Tal sistema es inestable.	117
12.2. Relación fundamental de curva cóncava. Este sistema es estable.	118
12.3. Envoltente de las tangentes sobre la curva de la ecuación fundamental, termodinámicamente estable.	118
12.4. U vs. S, U vs. V, U vs. T y U vs. P. La energía es convexa de los parámetros extensivos, y cóncava de los parámetros intensivos.	121
13.1. Cambio de fase: líquido \rightarrow gas.	125
13.2. Interfase en un proceso isotérmico. La presión y temperatura se mantienen constantes en ese proceso.	125
13.3. Punto crítico en un cambio de fase.	126
13.4. Gráfico de la Presión en función de la Temperatura.	128
13.5. De izquierda a derecha: Potencial de Gibbs Molar vs. Temperatura, Volumen Molar vs. Temperatura, Entropía Molar vs. Temperatura.	128
13.6. Isotermas de Van der Waals. $T_1 < T_2 < T_3 \dots$	129
13.7. Gráfico \hat{p} vs \hat{V}	130
13.8. Diagrama de fase del agua. La región de estabilidad de la fase gaseosa está representada por una angosta e indiscernible línea horizontal.	131
13.9. Isoterma particular de la ecuación de Van der Waals.	132
13.10. Dependencia isotérmica del potencial molar de Gibbs de la presión.	133
13.11. Dependencia isotérmica del potencial molar de Gibbs de la presión y la temperatura.	133
13.12. La isoterma física de Van der Waals. La isoterma “fundamental” es SOMKFDA, pero la construcción de igual área la convierte en la isoterma física SOKDA	133
13.13. Gráfico P vs. v para una transición de fase.	134
13.14. Discontinuidad en la entropía molar. El área entre las isotermas adyacentes está relacionada con la discontinuidad en la entropía y, por lo tanto, con el calor latente.	135
13.15. Clasificación de fases del plano $P - v.$	138
13.16. Punto crítico de un gas.	138

Parte I

**Principios Generales de la
Termodinámica Clásica**

Capítulo 1

Postulados y Condiciones de Equilibrio

1.1. Introducción

“Una teoría es tanto más impresionante mientras mayor sea la simplicidad de sus premisas, mientras más tipos de cosas relacione y mientras más grande sea su área de aplicación. De aquí la profunda impresión que la termodinámica clásica causó sobre mí. Estoy convencido de que es la única teoría física de contenido universal que dentro del ámbito de aplicabilidad de sus conceptos básicos, nunca será echada por tierra.”

EINSTEIN, 1946.

CARACTERÍSTICAS DE LA TERMODINÁMICA

Una característica relevante de la termodinámica es el reducido número de postulados que requiere para su formulación. Gobernada por los principios más generales de la física, en su marco de trabajo, todos los problemas se pueden resolver.

Es una teoría que admite correcciones cuánticas y relativistas: Bajas temperaturas, hoyos negros, etc.

La Termodinámica, la Teoría Cinética de los Gases y la Mecánica Estadística, aparecen con “disfraces” matemáticos diferentes, aunque describen esencialmente el mismo fenómeno.

Se renuncia al método inductivo convencional a favor de un enfoque en base a postulados. Estos postulados son justificados por el éxito posterior de la teoría cinética en la interpretación de resultados experimentales.

Postulado: Proposición cuya verdad se admite sin pruebas y que es necesaria para servir de base a ulteriores razonamientos.

Originalmente todos los tópicos clásicos de la física se desarrollaron por inducción directa desde la observación experimental (Newton → Lagrange y Hamilton; Coulomb y Ampere → Maxwell).

VENTAJAS DE UN ENFOQUE CON POSTULADOS

- Concisión para expresar la consistencia interna y la estructura lógica de la teoría.
- Una vez familiarizados con los postulados, podemos ver las cosas con mayor profundidad e intuición que la que nos permite el enfoque elemental.
- Se pueden hacer importantes extensiones y generalizaciones (Formulación Hamiltoniana → Mecánica Cuántica).
- Razones de simplicidad en el formalismo.

FUNCIONES DE ESTADO:

- Energía Interna U .
- Entropía S .

Los procesos termodinámicos son diferenciales de estas funciones. Convencionalmente se parte de los procesos hacia las funciones de estado, lo cual involucra integrar ecuaciones diferenciales parciales.

- Es necesario modernizar los cursos. Ustedes tienen buen entrenamiento en matemáticas.

1.2. Energía Interna U

Nos enfocaremos en estudiar los llamados *Sistemas Termodinámicos Simples*, caracterizados por ser:

- Macroscópicamente homogéneos.
- Isotrópicos
- Sin carga
- Químicamente inertes
- Suficientemente grandes como para que se desprecien los efectos de la superficie.
- Libres de campos eléctricos, magnéticos y gravitacionales.

Un ejemplo de este tipo de sistema, son los Sistemas Hidrostáticos:

- Volumen V .
- Componentes químicos N_1, \dots, N_r .

$$N_i \equiv N^\circ \text{ moles} - i = N^\circ \text{ moléculas} - \frac{i}{6,024 \cdot 10^{23}}$$

(Pueden reaccionar químicamente manteniendo la integridad de las especies atómicas individuales).

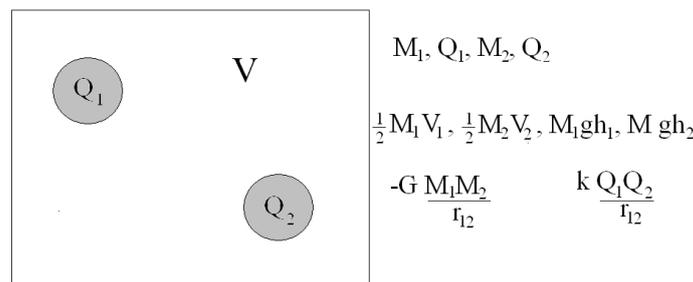


Figura 1.1: Sistema Macroscópico.

Podemos concluir que los sistemas macroscópicos tienen bien definidas y precisas energías, obedeciendo leyes de conservación.

$\therefore U, N, N_1, \dots, N_r$ serán nuestras variables termodinámicas.

Sistema Simple = El que puede ser descrito con pocas variables.

POSTULADO I:

Existen estados particulares de los sistemas simples, llamados **ESTADOS DE EQUILIBRIO**, que, macroscópicamente, están completamente caracterizados por la energía interna U , el volumen V , y el número de moles N_1, N_2, \dots, N_r .

Nota: Obviamente los sistemas pueden irse complicando poco a poco, incluyendo propiedades eléctricas, elásticas, etc.

Ahora, ¿cómo saber si un estado es un estado de equilibrio?

Para ello, basta que éste sea consistente con la teoría termodinámica (postulados).

En la actualidad sólo existen estados meta-estables.

1.2.1. Punto de vista atómico

Consideremos una partícula de masa m dentro de un cubo de lado L ($g = 0$).

La Mecánica Cuántica da una detallada caracterización de los estados atómicos en que puede encontrarse esta masa dentro del volumen $V = L^3$ cuando su energía es U .

La energía está dada por:

$$U = \frac{p^2}{2m} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

$h = 6,626 \times 10^{-34} [J \cdot s]$ (cte. de Plank)

$n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, \dots$

Si la energía U es igual a $\frac{9}{8} \frac{h^2}{mL^2}$, entonces la masa m puede encontrarse en uno de los tres estados siguientes:

n_x	n_y	n_z	
1	2	2	1 ^{er} estado
2	1	2	2 ^{do} estado
2	2	1	3 ^{er} estado

La partícula (sistema termodinámico) está en equilibrio si, cuando efectuamos una medición de alguna de sus propiedades, alcanza a pasar por todos los estados (los 3), promediándose.

Si sólo se queda pasando entre dos, el equilibrio es meta-estable.

1.2.2. Manipulación de los sistemas termodinámicos

- Se hace sobre las variables macroscópicas (y modos “ocultos”, como el calor).
- Suceden dentro de paredes con determinadas características (restricciones).

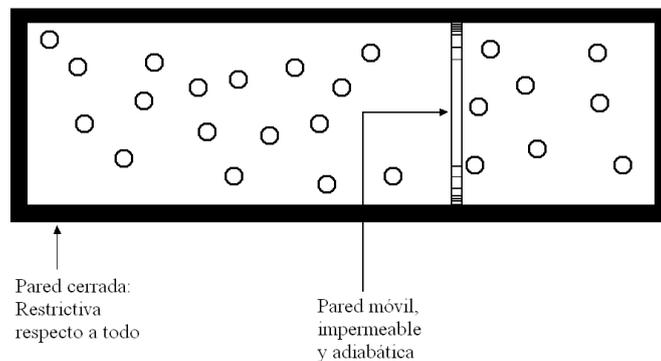


Figura 1.2: Paredes cerradas

	PARED RESTRICTIVA	PARED NO RESTRICTIVA
VOLUMEN	Fija: No hay trabajo mecánico	Móvil: Hay trabajo mecánico.
MATERIA	Impermeable: No hay intercambio de "energía química".	Permeable: Hay cambio de "energía química".
CALOR	Adiabática: No hay intercambio de calor ($dQ = 0$)	Diatérmica: Hay intercambio de calor
VOLUMEN CALOR	Restrictiva respecto a la energía ($U = cte$)	No restrictiva respecto a la energía
VOLUMEN CALOR MATERIA	CERRADA	ABIERTA

Tabla 1.1: Restricciones Sobre una Pared.

1.2.3. La energía U es medible y controlable

La existencia de las paredes adiabáticas, diatérmicas, fijas, móviles, permeables, impermeables, etc, hace posible controlar y medir la energía interna.

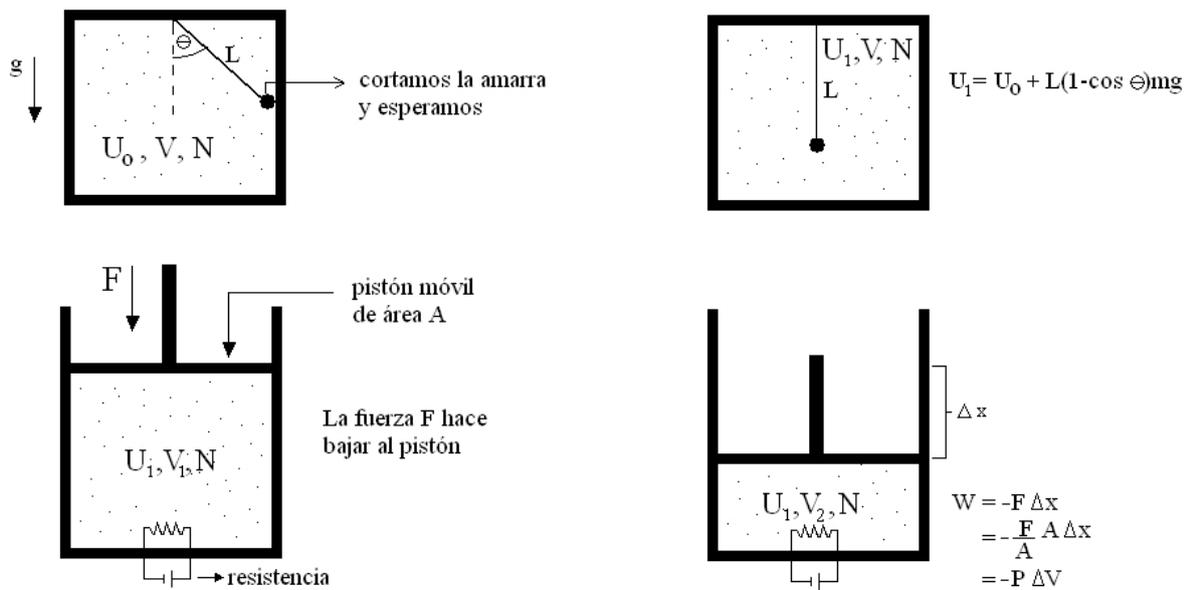


Figura 1.3: Trabajo de un pistón.

Trabajo Quasi-Estático: El pistón se baja muy lentamente de modo que siempre sabemos el valor de la presión (Figura 1.3).

$$dW = -F dx = -\frac{F}{A} A dx = -P dV$$

El signo menos se debe a que queremos que el trabajo sea positivo cuando aumente la energía del sistema. Ésta es una convención.

$$U_1 = U_0 - P dV$$

Si además conectamos la resistencia, tendremos

$$U_1 = U_o - P dV + \dot{d}Q$$

$$\therefore \boxed{\dot{d}Q = dU + P dV} \tag{1.1}$$

((1.1): Primera ley de la termodinámica: Conservación de la energía)



PROBLEMA ILUSTRATIVO

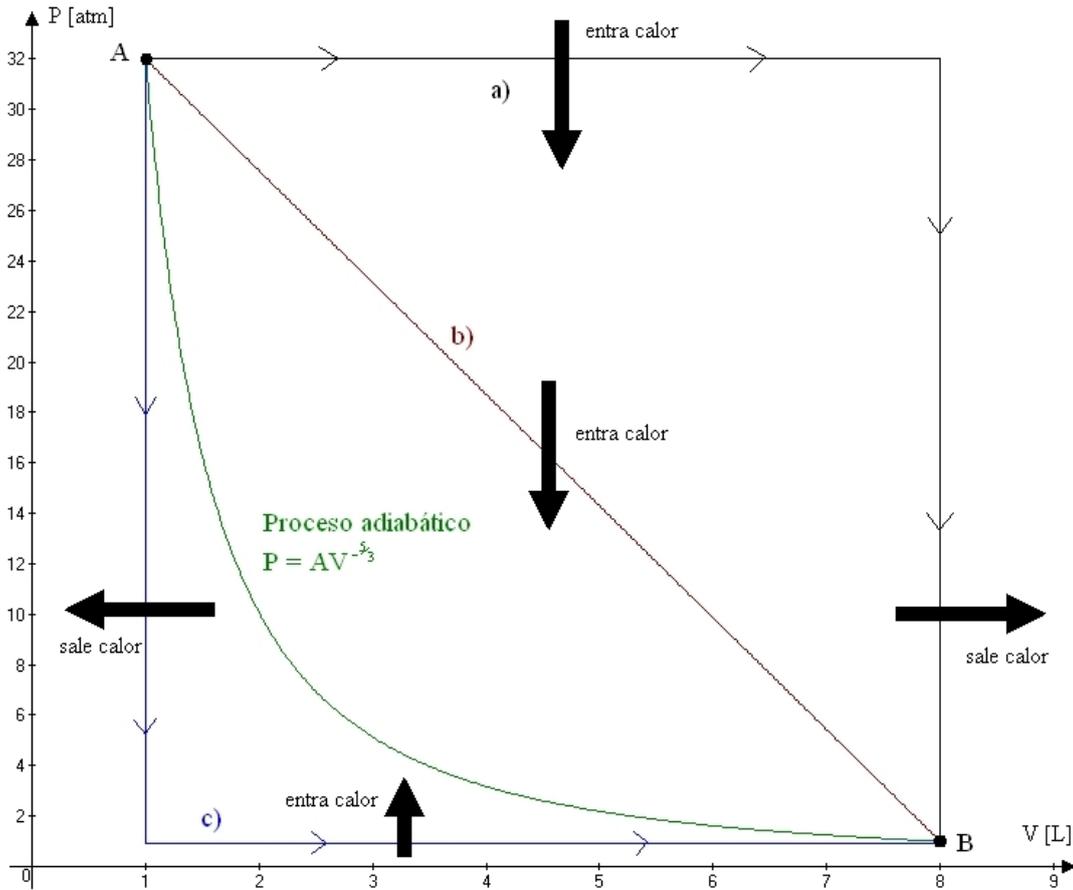


Figura 1.4: Gráfico P vs. V

- Un sistema es tal que cuando hacemos un cambio quasi-estático y adiabático en el volumen, su presión cambia según la ecuación

$$P = AV^{-\frac{5}{3}}, \quad \text{con } N \text{ cte, } A \text{ cte.} \tag{1.2}$$

Encontrar el trabajo quasi-estático realizado sobre el sistema y el flujo neto de calor hacia el sistema en cada uno de los procesos de la Figura 1.4.

- Todos los procesos parten del estado A y llegan al B.
- A y B son dos estados de equilibrio termodinámico.
- En las “rutas”, cada uno de los puntos es un estado de equilibrio.

Calculemos el cambio en la energía interna cuando el sistema cambia su estado A por el B: Puesto que en un proceso adiabático no hay transferencia de calor ($\dot{d}Q = 0$), este cambio de energía será igual al trabajo involucrado (realizado por el sistema) en llevar al sistema desde su estado A al estado final B (ver (1.1)).

$$\begin{aligned}
 W &= - \int_A^B P dV \\
 &= -A \int_1^8 V^{-\frac{5}{3}} dV \\
 &= \frac{3}{2} A V^{-\frac{2}{3}} \Big|_1^8 \\
 &= \frac{3}{2} A (8^{-\frac{2}{3}} - 1) \\
 &= \frac{3}{2} A (-0,75) \\
 &= -1,125 A \quad [lt]^{-\frac{2}{3}}
 \end{aligned}$$

Calculemos A:

$$PV^{\frac{5}{3}} = A \Rightarrow A = 1 \cdot 8^{\frac{5}{3}} = 32 \quad [atm][lt]^{\frac{5}{3}}$$

$$\therefore W_{A \rightarrow B} \text{ (adiabáticamente)} = -36 \quad [lt \cdot atm].$$

$$\begin{aligned}
 \therefore \Delta U &= -36 [lt \cdot atm] \\
 &= -36 \left(\frac{1}{0,04131} \right) [cal] \\
 &= -871,46 [cal]
 \end{aligned}$$

Proceso a):

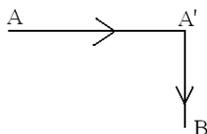


Figura 1.5: $A \rightarrow A' \rightarrow B$

$$\Delta W_{A \rightarrow A'} = -32 \cdot 7 = -224 [lt \cdot atm]$$

(trabajo realizado por el sistema)

$$\Delta W_{A' \rightarrow B} = 0$$

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = -36 + 224 = 188 [lt \cdot atm] \quad \Delta Q_1 = 188 [lt \cdot atm]$$

(energía que entra al sistema en forma de calor)

De $A \rightarrow A'$ entra calor, pero no sabemos cuánto.
De $A' \rightarrow B$ sale calor, pero no sabemos cuánto.

Proceso b):

$$\begin{aligned}
 W_{A \rightarrow B} &= - \int_A^B P dV \\
 &= -(\text{Área bajo la curva}) \\
 &= - \left(\frac{7 \cdot 31}{2} + 7 \right) \\
 &= -157,5 [lt \cdot atm]
 \end{aligned}$$

$$\Delta Q_{A \rightarrow B} = -36 + 157,5 = 121,5 [lt \cdot atm]$$

Proceso c):

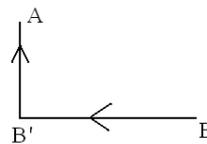


Figura 1.6: $B \rightarrow B' \rightarrow A$

$$\Delta W_{A \rightarrow B'} = 0$$

$$\Delta W_{B' \rightarrow B} = - \int_{B'}^B P dV = -1 \cdot 7 = -7 [lt \cdot atm]$$

(trabajo realizado por el sistema)

$$\Delta Q_{A \rightarrow B} = -36 + 7 = -29 [lt \cdot atm]$$

(energía que sale del sistema en forma de calor)
De $A \rightarrow B'$ sale calor. No sabemos cuánto.
De $B' \rightarrow B$ entra calor. No sabemos cuánto.

Nota: Si hacemos que el sistema realice un proceso cíclico ($A \rightarrow A' \rightarrow B \rightarrow B' \rightarrow A$), el sistema absorberá calor.

$$\Delta Q_2 = 36 - 7 = 29 [lt \cdot atm]$$

$$\Delta Q = \Delta Q_1 + \Delta Q_2 = 217 [lt \cdot atm]$$

1.3. Unidades

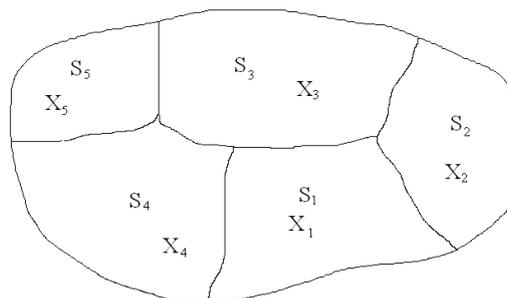
	1 [erg]	1 [Joule]	1 [cal]	1 [Btu]	1 [lt · atm]	1 [Watt · h]	1 [Hp · h]
1 [erg]	1	1	$2,39 \times 10^{-8}$	$9,48 \times 10^{-11}$	$9,87 \times 10^{-10}$	$2,78 \times 10^{-11}$	$3,72 \times 10^{-14}$
1 [Joule]	10^7	1	0,2389	$9,48 \times 10^{-4}$	0,009869	$2,78 \times 10^{-4}$	$3,724 \times 10^{-7}$
1 [cal]	$4,19 \times 10^7$	4,19	1	0,003968	0,04131	0,001163	$1,559 \times 10^{-6}$
1 [Btu]	$1,06 \times 10^{10}$	1054,35	252	1	10,41	0,2930	$3,929 \times 10^{-4}$
1 [lt · atm]	$1,01 \times 10^9$	101,3	24,21	0,09607	1	0,02815	$3,775 \times 10^{-5}$
1 [Watt · h]	$3,6 \times 10^{10}$	3600	860,42	3,4144	35,524	1	$1,34 \times 10^{-3}$
1 [Hp · h]	$2,68 \times 10^{13}$	$2,68 \times 10^6$	$6,42 \times 10^5$	2546,14	$2,5 \times 10^4$	745,7	1

1 [erg] C.G.S. centímetros, gramos, segundos.
 1 [Joule] M.K.S. metros, Kg, segundos.

1 [cal] = Calor necesario para elevar la temperatura de 1 gramo de agua desde 14,5°C a 15,5°C.

1 [cal] = 4.186 [Joule] (Equivalente mecánico del calor)

1.4. Parámetros Extensivos



$$\text{SISTEMA } S = \sum_{j=1}^5 S_j$$

Figura 1.7: Sistema monocomponente.

X es una variable (parámetro) extensiva si

$$X = \sum_{i=1}^n X_i$$

En este caso, $n = 5$

Ejemplos:

$$U = \sum_{i=1}^n U_i; \quad V = \sum_{i=1}^n V_i; \quad N = \sum_{i=1}^n N_i$$

(ojo, el sistema es de sólo un componente: N_1, N_2, N_3, N_4, N_5 son partes del mismo componente N)

Removamos, por ejemplo, la restricción respecto al volumen de cada subsistema, es decir, dejemos que la pared se mueva libremente. El Postulado I dice que el sistema alcanzará un nuevo estado de equilibrio con determinados valores de U_1, U_2, V_1, V_2, N_1 y N_2 . Esto implica que la pared se detendrá. En este caso, cambiarán U_1, U_2, V_1 y V_2 . ¡NO CAMBIARÁ: $U_1 + U_2, V_1 + V_2$ ni $N_1 + N_2$! ¿Cuáles serán los nuevos valores de U_1, U_2, V_1 y V_2 ? El Postulado II permite calcularlos:

POSTULADO II:

Existe una función, llamada **ENTROPÍA**, de los parámetros extensivos de todo sistema compuesto, definida para todos los estados de equilibrio y con la siguiente propiedad: los valores que toman los parámetros extensivos en la ausencia de alguna restricción son aquellos que maximizan la entropía sobre la totalidad de los estados de equilibrio restringidos.

En el caso de la pared móvil, impermeable y adiabática, el valor de los volúmenes serán aquellos que maximizan la entropía sobre todos los estados, con las restricciones de la pared: impermeable, adiabática y fija.

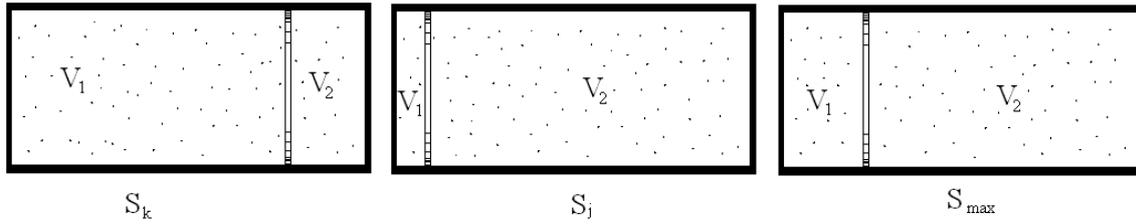


Figura 1.8: Pared móvil buscando el equilibrio.

1.5. Relación Fundamental

$$S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r)$$

De esta relación sale toda la termodinámica del sistema en equilibrio: $\partial S = 0$

POSTULADO III:

La Entropía de un sistema compuesto es **aditiva** sobre los subsistemas constituyentes. La Entropía es una función **continua y diferenciable**, y es además una función **monótona creciente** de la energía. Tenemos que

$$S = \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}$$

Consecuencias matemáticas:

1.5.1. Aditividad

Sean λ sistemas de éstos:

$$\begin{aligned} S(\lambda U, \lambda V, \lambda N_1, \lambda N_2, \dots, \lambda N_r) &= \lambda S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \\ &= \lambda \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, N_2^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)}) \\ &= \sum_{\alpha} S^{(\alpha)}(\lambda U^{(\alpha)}, \lambda V^{(\alpha)}, \lambda N_1^{(\alpha)}, \dots, \lambda N_r^{(\alpha)}), \end{aligned}$$

es decir,

$$S^{(\alpha)}(\lambda U^{(\alpha)}, \lambda V^{(\alpha)}, \lambda N_1^{(\alpha)}, \dots, \lambda N_r^{(\alpha)}) = \lambda S^{(\alpha)}(U^{(\alpha)}, V^{(\alpha)}, N_1^{(\alpha)}, \dots, N_r^{(\alpha)})$$

La entropía de un sistema simple es una función homogénea de primer orden de los parámetros extensivos.

1.5.2. Continuidad y diferenciabilidad

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \iff U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (1.3)$$

\swarrow \nearrow
 Relaciones fundamentales

Nota: Sea

$$N = \sum_{i=1}^r N_i.$$

$$S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) = N S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, \frac{N_1}{N}, \frac{N_2}{N}, \dots, \frac{N_r}{N}\right).$$

Definición:

$$u \equiv \frac{U}{N}; \quad v \equiv \frac{V}{N}. \quad (1.4)$$

Si $r = 1$, entonces

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= N S\left(\frac{U}{N}, \frac{V}{N}, 1\right) \equiv N s(u, v) \\ \Rightarrow S(U, V, N) &= N s(u, v) \end{aligned}$$

1.5.3. Monótona creciente respecto a U

Esto significa que

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} > 0 \quad (1.5)$$

POSTULADO IV:

La Entropía de cualquier sistema se anula en el estado para el cual

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} = 0 \quad (1.6)$$

Plank (Nerst), 3ª ley.



PROBLEMA 1.1-3, H. CALLEN



- La ecuación (relación) fundamental de un sistema A es

$$S_A = \left(\frac{R^2}{v_o \theta}\right)^{\frac{1}{3}} [N_A V_A U_A]^{\frac{1}{3}} \quad (1.7)$$

y de un sistema B es

$$S_B = \left(\frac{R^2}{v_o \theta}\right)^{\frac{1}{3}} [N_B V_B U_B]^{\frac{1}{3}}. \quad (1.8)$$

¿Cuál es la ecuación del sistema compuesto?

La entropía total será la suma de las entropías parciales:

$$\begin{aligned} S &= S_A + S_B \\ &= \left(\frac{R^2}{v_o \theta}\right)^{\frac{1}{3}} \left([N_A V_A U_A]^{\frac{1}{3}} + [N_B V_B U_B]^{\frac{1}{3}}\right) \quad (1.9) \end{aligned}$$

- Nota: Las relaciones (1.7) y (1.8) son termodinámicamente posibles, ya que cumplen con todas las condiciones de los postulados. En efecto, definiendo $i = A, B$:

- Son aditivas:

$$\begin{aligned} S_i(\lambda N_i, \lambda V_i, \lambda U_i) &= \left(\frac{R^2}{v_o \theta}\right)^{\frac{1}{3}} [\lambda N_i \cdot \lambda V_i \cdot \lambda U_i]^{\frac{1}{3}} \\ &= \lambda S_i(N_i, V_i, U_i). \end{aligned}$$

- Son continuas y diferenciables respecto a sus parámetros extensivos:

$$\begin{aligned}
 S_i &= \left(\frac{R^2}{v_o \theta} \right)^{\frac{1}{3}} [N_i V_i U_i]^{\frac{1}{3}} \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right)_{V_i, N_i} &= \frac{1}{3} \left(\frac{R^2}{v_o \theta} \right)^{\frac{1}{3}} [N_i V_i]^{\frac{1}{3}} U_i^{-\frac{2}{3}} \\
 \left(\frac{\partial S_i}{\partial V_i} \right)_{U_i, N_i} &= \frac{1}{3} \left(\frac{R^2}{v_o \theta} \right)^{\frac{1}{3}} [N_i U_i]^{\frac{1}{3}} V_i^{-\frac{2}{3}} \\
 \left(\frac{\partial S_i}{\partial N_i} \right)_{V_i, S_i} &= \frac{1}{3} \left(\frac{R^2}{v_o \theta} \right)^{\frac{1}{3}} [S_i V_i]^{\frac{1}{3}} N_i^{-\frac{2}{3}}.
 \end{aligned}$$

- Son monótonas crecientes de U_A y U_B , respectivamente, ya que

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial S_i}{\partial U_i} \right)_{V_i, N_i} &= \frac{1}{3} \left(\frac{R^2}{v_o \theta} \right)^{\frac{1}{3}} [N_i V_i]^{\frac{1}{3}} U_i^{-\frac{2}{3}} \\
 &> 0
 \end{aligned}$$

$$\forall N_i, U_i, V_i.$$

- Según el Postulado IV, S_i se anula cuando

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, N_2, \dots, N_r} &= 0 \\
 U_i &= \left(\frac{v_o \theta}{R^2} \right) \cdot \frac{S_i^3}{N_i V_i} \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial U_i}{\partial S_i} \right)_{V_i, N_i} &= \frac{3v_o \theta}{R^2} \cdot \frac{S_i^2}{(N_i V_i)^{\frac{1}{3}}}
 \end{aligned}$$

Luego

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial U_i}{\partial S_i} \right)_{V_i, N_i} &= 0 \\
 \Rightarrow \frac{3v_o \theta}{R^2} \cdot \frac{S_i^2}{(N_i V_i)^{\frac{1}{3}}} &= 0 \\
 \Rightarrow S_i &= 0
 \end{aligned}$$



PROBLEMA 1.7-8, H. CALLEN



- Muestre que si un sistema monocomponente es tal que $PV^k = cte$ en un proceso adiabático, (con k constante positiva), la energía es

$$U = \frac{1}{k-1} PV + Nf(PV^k/N^k),$$

donde f es una función arbitraria.

Por conservación de la energía, $dU = -P dV$.
Luego

$$\begin{aligned}
 U &= - \int P dV \\
 &= -cte \int V^{-k} dV \\
 &= -\frac{cte V^{1-k}}{1-k} + A, \quad \text{con } A \text{ alguna constante} \\
 &= \frac{PV^k \cdot V^{1-k}}{k-1} \\
 &= \frac{PV}{k-1} + A.
 \end{aligned}$$

Como $PV^k = cte$, existe una función f tal que $A = f(PV^k)$. Luego

$$U(P_o, V_o, N_o) = 0 \Rightarrow A = \frac{P_o V_o}{1-k}.$$

Entonces

$$U(P, V, N) = \frac{PV}{k-1} + f(PV^k). \quad (1.10)$$

Ahora bien, U es homogénea de primer orden en los parámetros extensivos V y N , es decir, $U(P, \lambda V, \lambda N) = \lambda U(P, V, N)$. Entonces, de (1.10), obtenemos

$$\frac{P\lambda V}{k-1} + f(P\lambda^k V^k) = \lambda U(P, V, N).$$

Tomando $\lambda = \frac{1}{N}$, resulta

$$\frac{PV}{k-1} + f(PV^k/N^k) = \frac{1}{N} U(P, V, N).$$

Al multiplicar es te última ecuación por N , obtenemos

$$U = \frac{PV}{k-1} + Nf(PV^k/N^k). \quad (1.11)$$



PROBLEMA 1.9-4, H. CALLEN



- Tomemos los mismos sistemas anteriores, separados por una membrana rígida, impermeable y diatérmica.

De (1.9),

$$S = \left(\frac{R^2}{v_o \theta} \right)^{\frac{1}{3}} \left[3U_A^{\frac{1}{3}} + 2(20 - U_A)^{\frac{1}{3}} \right].$$

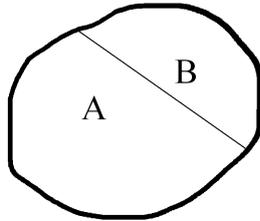


Figura 1.9: Dos sistemas separados por una membrana.

SISTEMA A: $N_A = 3[\text{moles}]$, $V_A = 9[\text{cm}]^3$
 SISTEMA B: $N_B = 2[\text{moles}]$, $V_B = 4[\text{cm}]^3$
 Energía total del sistema:

$$U = 20[\text{cal}] \quad (U = U_A + U_B)$$

Tenemos

$$U_A + U_B = 20[\text{cal}].$$

Extremamos:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U_A} \right) = \left(\frac{R^2}{v_o \theta} \right)^{\frac{1}{3}} \left[U_A^{-\frac{2}{3}} - \frac{2}{3}(20 - U_A)^{-\frac{2}{3}} \right] = 0$$

$$\Rightarrow U_A^{-\frac{2}{3}} = \frac{2}{3}(20 - U_A)^{-\frac{2}{3}}$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} = \left(\frac{U_A}{20 - U_A} \right)^{\frac{2}{3}}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{3}{2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{U_A}{20 - U_A}$$

$$\Rightarrow U_A = 12,9505911 [\text{cal}]$$

$$\Rightarrow U_B = 7,0494089 [\text{cal}]$$

Estos valores extreman S . En la Figura 1.10 se aprecia claramente el máximo S .

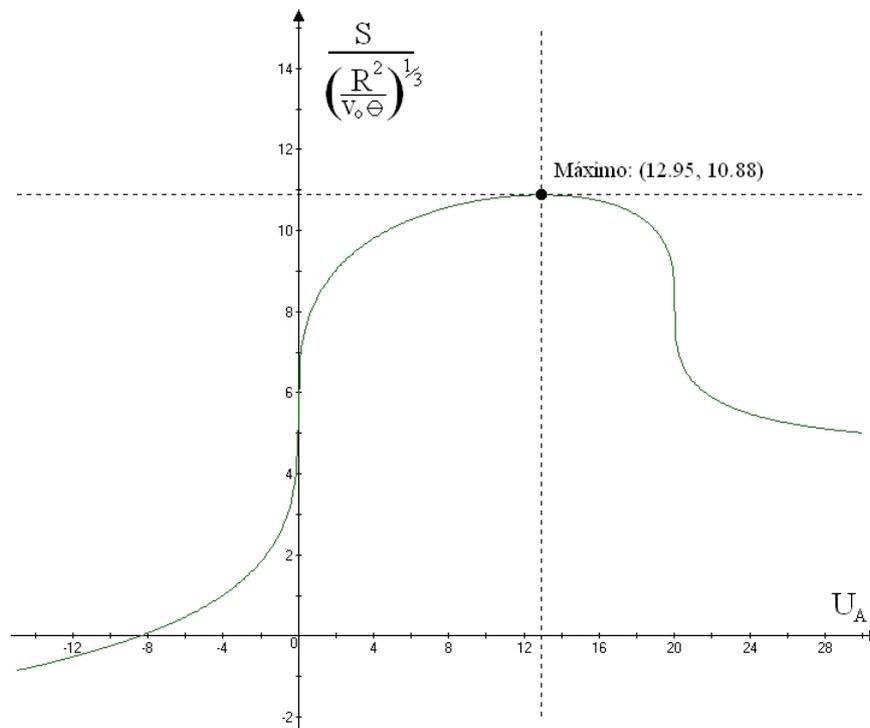


Figura 1.10: Gráfico de la función S .

1.6. Ecuaciones de Estado

Considerar

$$S = S(U, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \iff U = U(S, V, N_1, N_2, \dots, N_r) \quad (1.12)$$

Diferencial de 1^{er} orden:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots} dV + \sum_{j=1}^r \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} dN_j \quad (1.13)$$

Ecuaciones de Estado:

TEMPERATURA:

$$T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots} \quad (1.14)$$

PRESIÓN:

$$P \equiv - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots} \quad (1.15)$$

POTENCIAL ELECTROQUÍMICO (del componente j):

$$\mu_j \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} \quad (1.16)$$

Con estas definiciones, podemos escribir (1.13) como

$$dU = T dS - P dV + \mu_1 dN_1 + \dots + \mu_r dN_r \quad (1.17)$$

Si N_1, N_2, \dots, N_r son constantes, tenemos $dN_1 = dN_2 = dN_3 = \dots = dN_r = 0$.
En este caso,

$$dU = T dS - P dV$$

Pero según (1.1), la primera ley de la termodinámica,

$$dU = \delta Q + dW$$

Luego, como $dW = -P dV$,

$$\boxed{\delta Q = T dS} \quad (1.18)$$

La ecuación (1.18) representa el flujo quasi-estático de calor de un sistema.

Trabajo químico quasi-estático:

$$dW_c = \sum_{j=1}^r \mu_j dN_j \quad (1.19)$$

En estos sistemas, la energía interna cambia quasi-estáticamente según:

$$dU = T dS - P dV + \sum_j \mu_j dN_j = \delta Q + dW + dW_c \quad (1.20)$$

Nota: La ecuación (1.18) nos indica que un flujo quasi-estático de calor está relacionado con un aumento de la entropía. Comentario: estados microscópicos compatibles con condiciones microscópicas (degeneración, orden,...)

1.6.1. De la Ecuacion de Estado a la Ecuacion Fundamental

$$\left\{ \begin{array}{l} T \equiv \left(\frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial S} \right)_{V, N_1, \dots} \\ P \equiv - \left(\frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots} \\ \mu_j \equiv \left(\frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} \end{array} \right. \Rightarrow \begin{array}{l} T = T(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ P = P(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ \mu_j = \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r) \end{array}$$

Supongamos que conocemos $P = P(S, V, N_1, \dots, N_r)$.

Entonces

$$\begin{aligned} - \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} &= P(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ \Rightarrow U &= - \int P dV + F(S, N_1, \dots, N_r), \end{aligned}$$

con F una función desconocida. Esto quiere decir que una función de estado NO permite obtener la ecuación fundamental. Para ello se necesitan TODAS las ecuaciones de estado.

T, P y μ_j son **variables intensivas**. En efecto:

$$\begin{aligned} T(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) &= \left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r)}{\partial \lambda S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \\ &= \left(\frac{\lambda \partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\lambda \partial S} \right)_{V, N_1, \dots, N_r} \\ &= T(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ P(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) &= - \left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r)}{\partial \lambda V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \\ &= - \left(\frac{\lambda \partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\lambda \partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \\ &= - \left(\frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial V} \right)_{S, N_1, \dots, N_r} \\ &= P(S, V, N_1, \dots, N_r) \\ \mu_j(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r) &= \left(\frac{\partial U(\lambda S, \lambda V, \lambda N_1, \dots, \lambda N_r)}{\partial \lambda N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} \\ &= \left(\frac{\lambda \partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\lambda \partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} \\ &= \left(\frac{\partial U(S, V, N_1, \dots, N_r)}{\partial N_j} \right)_{S, V, N_1, \dots, N_{j-1}, N_{j+1}, \dots, N_r} \\ &= \mu_j(S, V, N_1, \dots, N_r) \end{aligned}$$

Representaciones:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_r) = U(S, X_1, \dots, X_r) \quad (X_1, \dots, X_r : \text{variables extensivas})$$

Definición: $P_j \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right)$ con $j = 1, \dots, t$

Nota: V puede ser cualquier X_i . Por ejemplo, $V = X_{47} \Rightarrow P_{47} = -P$

Tenemos

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{X_1, X_2, \dots, X_t} dS + \sum_{j=1}^t \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right) dX_j = T dS + \sum_{j=1}^t P_j dX_j$$

Consideremos : $u = u(s, v)$, de un sistema monocomponente.

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

$$u(s, v) = \frac{1}{N} U(S, V, N) = U(s, v, 1)$$

Así,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v &= \left(\frac{\partial \frac{U}{N}(S, V, N)}{\partial \frac{S}{N}} \right)_{V, N} \\ &= \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial S} \right)_{V, N} \\ &= T \end{aligned}$$

y

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s &= \left(\frac{\partial \frac{U}{N}(S, V, N)}{\partial \frac{V}{N}} \right)_{S, N} \\ &= \left(\frac{\partial U(S, V, N)}{\partial V} \right)_{S, N} \\ &= -P \end{aligned}$$

Luego

$$\begin{aligned} du &= \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)_v ds + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_s dv \\ du &= T ds - P dv \end{aligned}$$

Consideremos

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

Para resolver un problema podemos tomar dos tipos de representaciones:

- 1) Representación entrópica : $S = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$
- 2) Representación energética: $U = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$

Ambas son ecuaciones fundamentales y se ocupa la que más convenga.

Pasar de una a otra es, a menudo, simple.

Si $S = S(X_0, X_1, \dots, X_t)$, $\{X_j\}$ serán sus *variables extensivas entrópicas* y $\left\{ F_k = \left(\frac{\partial S}{\partial X_k} \right) \right\}$ sus *variables intensivas entrópicas*, con $k = 0, 1, \dots, t$.

Si $U = U(S, X_1, \dots, X_t)$, $\{S, X_j\}$ serán sus *variables extensivas energéticas* y $\left\{P_k = \left(\frac{\partial U}{\partial X_k}\right)\right\}$ sus *variables intensivas energéticas*, con $k = 1, \dots, t$ y $T = \frac{\partial U}{\partial S}$.


PROBLEMA 2.2-1, H. CALLEN


- Encuentre las tres ecuaciones de estado para un sistema con la ecuación fundamental

$$U = \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right) \frac{S^3}{NV} \quad (1.21)$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = \frac{3v_o\theta}{R^2} \frac{S^2}{NV} \quad (1.22)$$

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = \frac{v_o\theta}{R^2} \frac{S^3}{NV^2} \quad (1.23)$$

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S,V} = -\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right) \frac{S^3}{N^2V} \quad (1.24)$$

Las ecuaciones son


PROBLEMA 2.2-2, H. CALLEN


- En el problema anterior, encontrar $\mu = \mu(T, V, N)$

Luego

$$\begin{aligned} \mu &= -\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right) \frac{S^3}{N^2V} \\ &= -\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right) \frac{1}{N^2V} \left(\frac{NVTR^2}{3v_o\theta}\right)^{\frac{3}{2}} \\ &= -\left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right) \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} \frac{N^{\frac{3}{2}}V^{\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}}}{N^2V} \\ &= \left(\frac{R^2}{v_o\theta}\right) \left(\frac{T}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{V}{N}} \end{aligned}$$

De (1.22), tenemos que

$$S^3 = \left(\frac{NVTR^2}{3v_o\theta}\right)^{\frac{3}{2}}$$


PROBLEMA 2.2-3, H. CALLEN


- En el problema anterior, encontrar $P = P(T, V, N)$

$$\begin{aligned} P &= \frac{v_o\theta}{R^2} \frac{S^3}{NV^2} \\ &= \frac{v_o\theta}{R^2} \frac{1}{NV^2} \left(\frac{NVTR^2}{3v_o\theta}\right)^{\frac{3}{2}} \\ &= \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right) \left(\frac{v_o\theta}{R^2}\right)^{-\frac{3}{2}} \frac{1}{3^{\frac{3}{2}}} \frac{N^{\frac{3}{2}}V^{\frac{3}{2}}T^{\frac{3}{2}}}{NV^2} \\ &= \left(\frac{T}{3}\right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{\frac{NR^2}{v_o\theta V}} \end{aligned}$$

A veces, como revisaremos en el capítulo 9.5 (pág. 100), puede ser útil expresar los diferenciales de las ecuaciones de estado en función de otras variables, como las que acabamos de ver, por ejemplo. En este caso, los diferenciales serían, si $\mu = \mu(T, V, N)$:

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial \mu}{\partial N}\right)_{T,V} dN$$

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

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_{T,V} dN$$

1.7. Concepto de Temperatura

Sean dos sistemas, 1 y 2, separados por una pared diatérmica, fija e impermeable; es decir, sólo se intercambia calor en el camino al equilibrio.

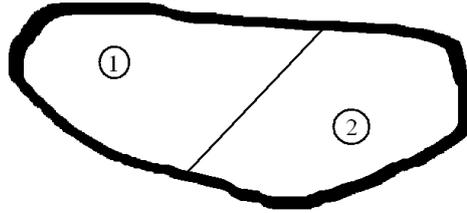


Figura 1.11: Sistema aislado

El sistema alcanzará un estado de equilibrio donde S es máxima, es decir, $dS = 0$.

$$U_1 + U_2 = cte \Rightarrow dU_1 + dU_2 = 0 \Rightarrow dU_2 = -dU_1$$

$$\begin{aligned} dS &= d(S_1 + S_2) \\ &= dS_1 + dS_2 \\ &= \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1} \right)_{V,N} dU_1 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right)_{V,N} dU_2 \\ &= \left[\frac{\partial S_1}{\partial U_1} - \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \right] dU_1 = 0 \\ &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 = 0 \\ &\Rightarrow \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_2} \\ &\Rightarrow T_1 = T_2 \end{aligned}$$

1.7.1. ¿De dónde a dónde fluye el calor?

Sea $T_2 > T_1 \Rightarrow T_2 = T_1 + \delta$, con δ tan pequeño como se quiera.

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \\ \Rightarrow \Delta S &= \int \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) dU_1 \approx \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta U_1 \end{aligned}$$

Por el tercer postulado de la termodinámica, tenemos que $\Delta S > 0$. Luego, considerando que $dU = \delta Q + \delta W$ y que la pared es rígida, tenemos $dU = \delta Q$. Entonces

$$\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \Delta dU_1 > 0$$

$$\Rightarrow \Delta U > 0$$

\Rightarrow La energía (calor: $dU = \delta Q$) fluye del sistema más caliente al más frío

1.8. Equilibrio Mecánico

Consideremos un sistema cerrado compuesto de dos subsistemas, separados por una pared diatérmica, móvil e impermeable.

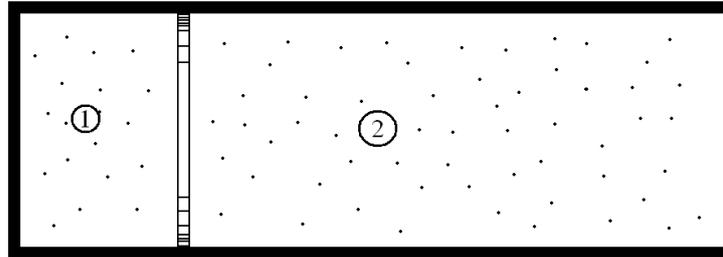


Figura 1.12: Pared moviéndose

$$U_1 + U_2 = cte \Rightarrow dU_2 = -dU_1$$

$$V_1 + V_2 = cte \Rightarrow dV_2 = -dV_1$$

$$S = S_1 + S_2$$

$$S_1 = S_1(U_1, V_1, N_1)$$

$$S_2 = S_2(U_2, V_2, N_2)$$

En el equilibrio $dS = 0$.

$$dS_1 = \left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} dU_1 + \left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} dV_1$$

$$dS_2 = \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} dU_2 + \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2} dV_2$$

Luego

$$\Rightarrow dS = 0$$

$$\Rightarrow \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} \right] dU_1 + \left[\left(\frac{\partial S_1}{\partial V_1}\right)_{U_1} - \left(\frac{\partial S_2}{\partial V_2}\right)_{U_2} \right] dV_1 = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left[-\left(\frac{\partial S_1}{\partial U_1}\right)_{V_1} \left(\frac{\partial U_1}{\partial V_1}\right)_{S_1} + \left(\frac{\partial S_2}{\partial U_2}\right)_{V_2} \left(\frac{\partial U_2}{\partial V_2}\right)_{S_2} \right] dV_1 = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) dU_1 + \left[\frac{P_1}{T_1} - \frac{P_2}{T_2} \right] dV_1 = 0$$

$$\Rightarrow T_1 = T_2 ; P_1 = P_2$$


PROBLEMA : Valores en Equilibrio


- Dos sistemas tienen las siguientes ecuaciones de estado:

$$\frac{1}{T^{(1)}} = \frac{3}{2}R \frac{N^{(1)}}{U^{(1)}} \quad \text{y} \quad \frac{P^{(1)}}{T^{(1)}} = R \frac{N^{(1)}}{V^{(1)}} \quad (1.25)$$

para un sistema y

$$\frac{1}{T^{(2)}} = \frac{5}{2}R \frac{N^{(2)}}{U^{(2)}} \quad \text{y} \quad \frac{P^{(2)}}{T^{(2)}} = R \frac{N^{(2)}}{V^{(2)}} \quad (1.26)$$

para el otro, con $R = 1,986 \left[\frac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$. R es la llamada *constante universal de los gases ideales*

Se sabe que $N^{(1)} = 0,5$ y $N^{(2)} = 0,75$. Ambos sistemas están contenidos en un cilindro cerrado, separados entre sí por un pistón diatérmico, móvil e impermeable. Las temperaturas iniciales son $T_i^{(1)} = 200^\circ K$ y $T_i^{(2)} = 300^\circ K$. El volumen total es $20[L]$. ¿Cuál será la energía y el volumen de cada sistema en el equilibrio? ¿Cuál es la presión y la temperatura?

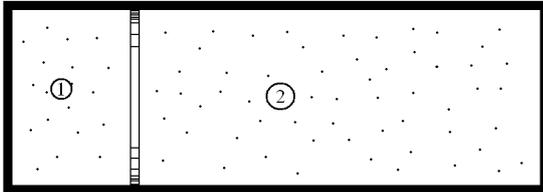


Figura 1.13: Estado inicial de la pared móvil.

En el equilibrio se debe tener $T_f^{(1)} = T_f^{(2)}$ y $P_f^{(1)} = P_f^{(2)}$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{3}{2}R \frac{N^{(1)}}{U_f^{(1)}} &= \frac{5}{2}R \frac{N^{(2)}}{U_f^{(2)}} \\ \Rightarrow U_f^{(1)} &= \frac{2}{5}U_f^{(2)} \end{aligned}$$

Además

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{N^{(1)}}{V_f^{(1)}} &= \frac{N^{(2)}}{V_f^{(2)}} \\ \Rightarrow V_f^{(1)} &= \frac{2}{3}V_f^{(2)} \end{aligned}$$

La energía interna inicial de cada subsistema es:

$$\begin{aligned} U_i^{(1)} &= \frac{3}{4} 200R = 297,9[\text{cal}] \\ U_i^{(2)} &= \frac{15}{8} 300R = 1117,125[\text{cal}] \end{aligned}$$

o sea

$$U = U_f^{(1)} + U_f^{(2)} = 1415,025[\text{cal}]$$

Luego,

$$\begin{aligned} U_f^{(1)} &= \frac{2}{5}U_f^{(2)} & V_f^{(1)} &= \frac{2}{3}V_f^{(2)} \\ &= \frac{2}{5}(U - U_f^{(1)}) & &= \frac{2}{3}(20 - V_f^{(1)}) \\ \therefore U_f^{(1)} &= 404,29[\text{cal}] & \therefore V_f^{(1)} &= 12[L] \\ \therefore U_f^{(2)} &= 1010,73[\text{cal}] & \therefore V_f^{(2)} &= 8[L] \end{aligned}$$

Reemplazando estos valores en las ecuaciones de estado:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_f^{(1)}} &\approx \frac{3}{2} \cdot 1,986 \cdot \frac{0,5}{404,29} \\ \Rightarrow T_f^{(1)} &= T_f^{(2)} \approx 271,427^\circ K \end{aligned}$$

$$P_f^{(1)} = P_f^{(2)} \approx 271,427 \cdot 1,986 \cdot \frac{0,5}{8} \approx 33,69[\text{atm}]$$

Capítulo 2

Gas Ideal Monoatómico

2.1. Propiedades del Gas Ideal Monoatómico

El gas ideal monoatómico es aquel cuya ecuación fundamental está dada por

$$S(U, V, N) = \frac{N}{N_o} S_o + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_o} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o} \right) \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-\frac{5}{2}} \right], \quad (2.1)$$

donde N_o, U_o, V_o y S_o son constantes. Nótese que $S(U_o, V_o, N_o) = S_o$.
Calculemos las ecuaciones de estado:

- Temperatura:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{V,N} = \frac{3 NR}{2 U} \\ \Rightarrow U &= \frac{3}{2} NRT \end{aligned} \quad (2.2)$$

- Presión:

Sabemos que $P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N}$. Luego, de (2.1) tenemos

$$S - \frac{N}{N_o} S_o - NR \ln \left[\left(\frac{V}{V_o} \right) \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-\frac{5}{2}} \right] = NR \ln \left(\frac{U}{U_o} \right)^{\frac{3}{2}}$$

de donde, derivando a ambos lados con respecto a V por regla de la cadena, con S y N constantes, podemos obtener

$$\begin{aligned} -NR \left(\frac{V}{V_o} \right)^{-1} \left(\frac{N}{N_o} \right)^{\frac{5}{2}} \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-\frac{5}{2}} \frac{1}{V_o} &= NR \left(\frac{U}{U_o} \right)^{-\frac{3}{2}} \frac{3}{2} \left(\frac{U}{U_o} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{U_o} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \\ \Rightarrow -\frac{NR}{V} &= \frac{3}{2} NR \left(\frac{U}{U_o} \right)^{-1} \frac{1}{U_o} (-P) \\ \Rightarrow \frac{1}{V} &= \frac{3P}{2U} \end{aligned}$$

o bien

$$PV = \frac{2}{3} U = NRT \quad (2.3)$$

donde R es la constante universal de los gases ideales $\left(R = 8,3143 \left[\frac{J}{mol \cdot ^\circ K} \right] \right)$

- Potencial Electroquímico:

Derivando (2.1) con respecto a N , obtenemos

$$\frac{\mu}{T} = \frac{5}{2}R - R \ln \left[\left(\frac{U}{U_o} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o} \right) \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-\frac{5}{2}} \right]$$

que, al reemplazar (2.2), resulta

$$\mu = \frac{5}{3} \frac{U}{N} R - \frac{2}{3} \frac{U}{N} \ln \left[\left(\frac{U}{U_o} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o} \right) \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-\frac{5}{2}} \right] \quad (2.4)$$

2.2. Expansión Adiabática Contra el Vacío

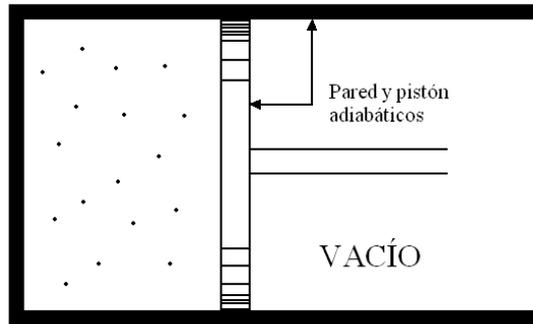


Figura 2.1: Expansión adiabática.

La Figura 2.1 muestra un sistema termodinámico, por lo tanto, tiene una ecuación fundamental $S = S(U, V, N)$. Si removemos la restricción en el volumen, el sistema “buscará” un nuevo estado de equilibrio que maximice la entropía: tratará de igualar las presiones.

Si volvemos a colocar la restricción en el volumen, el sistema “sentirá” que las presiones están igualadas, y la entropía deberá ser mayor que la correspondiente a todos los volúmenes anteriores.

No hay energía calórica involucrada. No hay trabajo involucrado. Esto quiere decir que

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 0 + 0 = 0,$$

es decir, la energía interna no cambia. El cambio en la entropía depende únicamente de un cambio en el volumen. En el caso del gas ideal, esto implica que la temperatura no cambia.

Luego, para el gas ideal,

$$\Delta S = NR \left(\ln \frac{V_f}{V_o} - \ln \frac{V_i}{V_o} \right) = NR \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Como la entropía es una función de estado (al igual que la energía interna), el cambio en la entropía es independiente del proceso. Eligiendo un proceso quasi-estático isotérmico, que involucre trabajo y calor, también se llega al mismo resultado:

$$\begin{aligned} dU &= T dS - P dV = 0 \\ dS &= \frac{P}{T} dV \\ \Rightarrow \int_{S_o}^S dS &= NR \int_{V_o}^{V_f} \frac{dV}{V} \\ \Rightarrow \Delta S &= NR \ln \left(\frac{V_f}{V_o} \right) \end{aligned}$$

2.3. Relación de Euler

Consideremos

$$U(\lambda S, \lambda X_1, \dots, \lambda X_z) = \lambda U(S, X_1, \dots, X_z)$$

Diferenciando respecto a lambda, obtenemos la función

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial \lambda S} \frac{\partial \lambda S}{\partial \lambda} + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial \lambda X_j} \cdot \frac{\partial \lambda X_j}{\partial \lambda} &= U \\ \frac{\partial U}{\partial \lambda S} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial \lambda X_j} \cdot X_j &= U \end{aligned}$$

Si tomamos $\lambda = 1$, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial S} S + \sum_{j=1}^t \frac{\partial U}{\partial X_j} X_j &= U \\ \Rightarrow U &= TS + \sum_{j=1}^t P_j X_j \end{aligned}$$

Esta última es llamada la ecuación de Euler.

2.4. Relación de Gibbs-Duhem

Como vimos en (1.17),

$$dU = T dS - P dV + \mu dN \quad (2.5)$$

cuando el sistema es monocomponente. Luego,

$$dS = \left(\frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{P}{T}\right) dV - \left(\frac{\mu}{T}\right) dN \quad (2.6)$$

Para un sistema hidrostático

$$U = TS - PV + \sum_{j=1}^t \mu_j N_j$$

Consideremos $t = 1$. De esta forma,

$$\begin{aligned} U &= TS - PV + \mu N \\ \Rightarrow S &= \frac{1}{T} U + \frac{P}{T} V - \frac{\mu}{T} N \\ \Rightarrow dS &= U d\left(\frac{1}{T}\right) + \left(\frac{1}{T}\right) dU \\ &\quad + V d\left(\frac{P}{T}\right) + \left(\frac{P}{T}\right) dV - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) - \left(\frac{\mu}{T}\right) dN \\ \Rightarrow dS &= \left(\frac{1}{T}\right) dU + \left(\frac{P}{T}\right) dV - \left(\frac{\mu}{T}\right) dN \\ &\quad + U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) \end{aligned}$$

y reemplazando (2.6),

$$\begin{aligned} \Rightarrow dS &= dS + U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) \\ \Rightarrow 0 &= U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) \end{aligned} \quad (2.7)$$

Esta ecuación es conocida como la relación de Gibbs-Duhem.

2.5. De las Ecuaciones de Estado a la Ecuación Fundamental

De dos ecuaciones de estado podemos obtener la tercera, y con las tres, construir la ecuación fundamental, usando las relaciones de Euler y Gibbs-Duhem.

Hagámoslo para el gas ideal:

$$U = \frac{3}{2}NRT \quad (\text{Primera Ecuación de Estado}) \quad (2.8)$$

$$PV = NRT \quad (\text{Segunda Ecuación de Estado}) \quad (2.9)$$

De la relación de Gibbs-Duhem tenemos:

$$\begin{aligned} 0 &= U d\left(\frac{1}{T}\right) + V d\left(\frac{P}{T}\right) - N d\left(\frac{\mu}{T}\right) \\ \Rightarrow d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= \frac{U}{N} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{V}{N} d\left(\frac{P}{T}\right) \\ \Rightarrow d\left(\frac{\mu}{T}\right) &= \frac{3}{2} \frac{R}{(1/T)} d\left(\frac{1}{T}\right) + \frac{R}{(P/T)} d\left(\frac{P}{T}\right) \end{aligned}$$

Integrando,

$$\begin{aligned} \frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\mu}{T}\right)_o + \frac{3}{2}R \left(\ln \frac{1}{T} - \ln \frac{1}{T_o} \right) + R \left(\ln \frac{P}{T} - \ln \left(\frac{P}{T}\right)_o \right) \\ \Rightarrow \frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\mu}{T}\right)_o + \frac{3}{2}R \left(\ln \frac{3RN}{2U} - \ln \frac{3RN_o}{2U_o} \right) + R \left(\ln \frac{NR}{V} - \ln \left(\frac{NR}{V_o}\right) \right) \\ \Rightarrow \frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\mu}{T}\right)_o - \frac{3}{2}R \ln \frac{U/N}{(U/N)_o} - R \ln \frac{(V/N)}{(V/N)_o} \\ \Rightarrow \frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\mu}{T}\right)_o - R \ln \left[\left(\frac{U}{U_o}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{N_o}{N}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o}\right) \left(\frac{N_o}{N}\right) \right] \\ \Rightarrow \frac{\mu}{T} &= \left(\frac{\mu}{T}\right)_o - R \ln \left[\left(\frac{U}{U_o}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o}\right) \left(\frac{N}{N_o}\right)^{-\frac{5}{2}} \right] \end{aligned} \quad (2.10)$$

Esta última es la tercera ecuación de estado.

Obtengamos ahora la ecuación fundamental, usando las tres ecuaciones de estado: (2.8), (2.9) y (2.10).

Por Euler, tenemos

$$\begin{aligned} S &= \frac{1}{T}U + \frac{P}{T}V - \frac{\mu}{T}N \\ \Rightarrow S &= \frac{3}{2}NR + NR - \left(\left(\frac{\mu}{T}\right)_o - R \ln \left[\left(\frac{U}{U_o}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o}\right) \left(\frac{N}{N_o}\right)^{-\frac{5}{2}} \right] \right) N \\ \Rightarrow S &= \frac{5}{2}NR - N \left(\frac{\mu}{T}\right)_o + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_o}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o}\right) \left(\frac{N}{N_o}\right)^{-\frac{5}{2}} \right] \\ \Rightarrow S &= \frac{N}{N_o} S_o + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_o}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o}\right) \left(\frac{N}{N_o}\right)^{-\frac{5}{2}} \right], \end{aligned}$$

donde

$$S_o = \frac{5}{2}N_oR - N_o \left(\frac{\mu}{T}\right)_o.$$

2.6. Temperatura del Gas Ideal

Considere el siguiente dispositivo experimental:

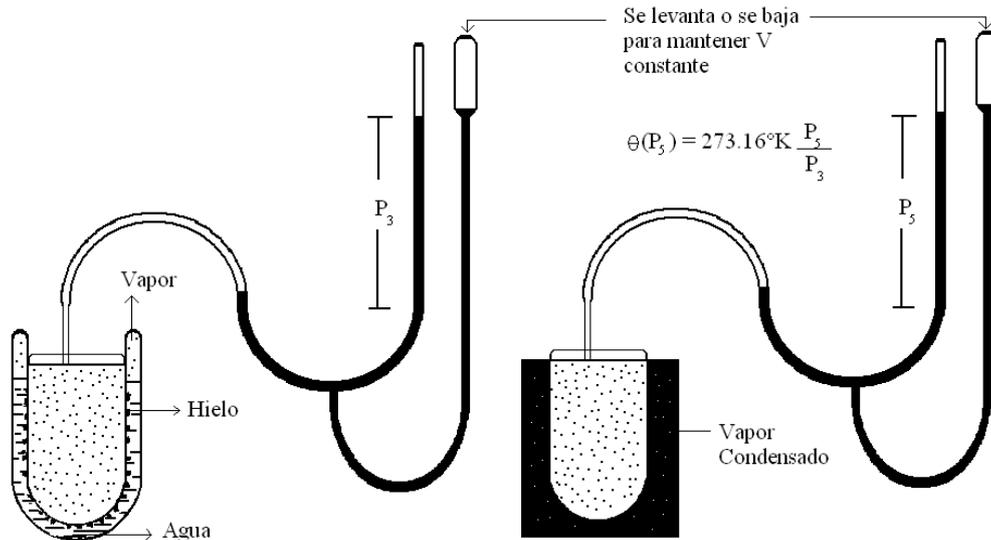


Figura 2.2: Dispositivo experimental para medir temperatura.

1. Poner un cierto gas puro (O_2 , aire, N_2 , H_2 , etc) en el bulbo de volumen constante A y meterlo en la celda de punto triple del agua hasta que se alcance el equilibrio térmico. Se coloca tal cantidad de gas de modo que la presión sea de $P_3 = 1000 \text{ mm de Hg}$.
2. Ponerlo luego en equilibrio térmico con vapor condensado (pico de una tetera), medir la nueva presión P_1 . Calcular $\theta = 273^\circ K \frac{P_1}{1000}$. Graficar este valor.
3. Sacarle gas al bulbo, introduciéndolo en la celda del punto triple del agua. Se le saca gas hasta que $P_3 = 500 \text{ mm de Hg}$.
4. Ponerlo luego en equilibrio térmico con vapor condensado (pico de una tetera), medir la nueva presión P_1 . Calcular $\theta = 273^\circ K \frac{P_1}{500}$. Graficar este valor.
5. Repetir esta operación en sucesivos enrarecimientos del gas en el bulbo.
6. Se llega así al límite $P_3 \rightarrow 0$.

Estos son los gráficos de $\theta = 273^\circ K \frac{P_1}{P_3}$ en función de P_3 , para vapor y azufre condensados. Notemos la interpolación, en cada caso, de las rectas que se obtienen para los distintos gases. Las rectas se obtienen variando el número de moles, que, como consecuencia, trae la variación del punto triple del agua.

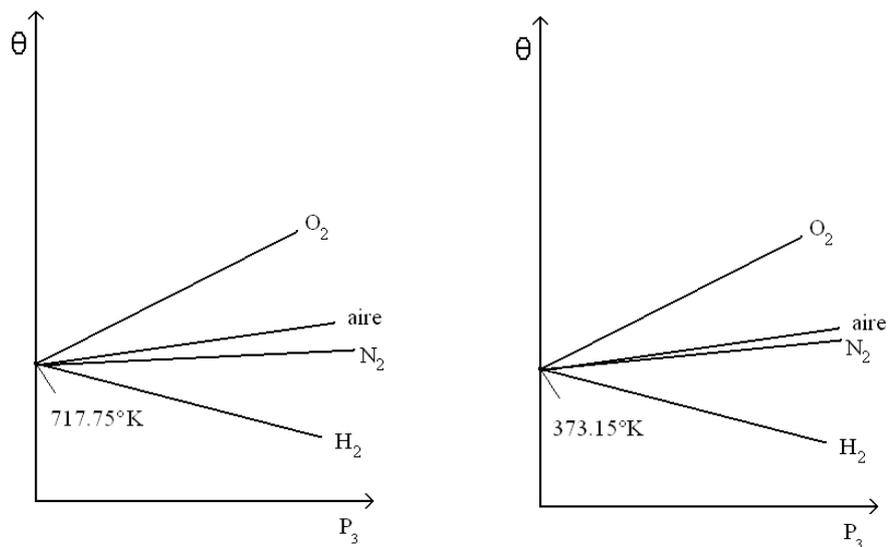


Figura 2.3: Temperatura del vapor (izquierda) y del azufre (derecha).

Definimos la Temperatura del gas ideal por:

$$\theta = 273,16^\circ\text{K} \lim_{P_3 \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_3} \right), \quad (2.11)$$

a volumen constante.

Capítulo 3

Calores Específicos

3.1. Dos Tipos de Calores Específicos y Capacidades Calóricas

En nuestro estudio consideraremos dos tipos de calores específicos:

Calor específico a presión constante

$$c_p \equiv T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_P = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_P \quad (3.1)$$

Calor específico a volumen constante

$$c_v \equiv T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_V = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V \quad (3.2)$$

3.2. Capacidades Calóricas

$$C_p \equiv N c_p \quad (3.3)$$

$$C_v \equiv N c_v \quad (3.4)$$

3.3. Relaciones Entre los Calores Específicos

COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA (α):

Se define como

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.5)$$

COEFICIENTE DE COMPRESIBILIDAD ISOTÉRMICA (K_T):

Se define como

$$K_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (3.6)$$

REGLA DE LA CADENA

Demostremos que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T} = \frac{\alpha}{K_T}. \quad (3.7)$$

Expresemos los diferenciales totales:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (3.8)$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \quad (3.9)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \quad (3.10)$$

Reemplacemos (3.9) en (3.8):

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \\ \Rightarrow 0 &= \left[1 - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right] dV - \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right] dT \end{aligned} \quad (3.11)$$

En (3.11) podemos tomar un proceso a temperatura constante, y obtenemos

$$\begin{aligned} 1 &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T &= \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\right]^{-1} \end{aligned} \quad (3.12)$$

Y si en (3.11) tomamos un proceso con V constante, tenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \Rightarrow \left[\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\right]^{-1} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \Rightarrow -1 &= \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \\ \therefore \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T} = \frac{\alpha}{K_T}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

con lo que hemos demostrado (3.7).

- Consideremos

$$S = S(U, V, N) \quad (3.14)$$

$$T = T(S, V, N) \quad (3.15)$$

$$P = P(S, V, N) \quad (3.16)$$

Es posible dejar U en función de, por ejemplo, P, T y N :

De (3.15), tenemos

$$T = T(S(U, V, N), V, N) = T(U, V, N) \Rightarrow U = U(T, V, N)$$

De aquí que

$$U = U(T, V, N) \Rightarrow V = V(U, T, N) \quad (3.17)$$

Y de (3.16), tenemos

$$P = P(S(U, V, N), V, N) = P(U, V, N) \Rightarrow U = U(P, V, N) \quad (3.18)$$

Finalmente, usando (3.17) en (3.18), obtenemos

$$U = U(P, V(U, T, N), N) \Rightarrow U = U(P, T, N) \quad (3.19)$$

■ Consideremos ahora

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

con N_i constante. Esto nos dice que

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV$$

Por conservación de la energía,

$$\delta Q = dU + P dV,$$

Por lo tanto,

$$\begin{aligned} \delta Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + P dV \\ \Rightarrow \frac{\delta Q}{dT} &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \frac{dV}{dT} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Ahora, si en (3.20) el volumen es constante,

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_V = C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (3.21)$$

Si en (3.20) es constante la presión,

$$\left(\frac{\delta Q}{dT} \right)_P = C_p = C_v + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3.22)$$

Luego, de (3.5),

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{C_p - C_v}{V\alpha} - P \quad (3.23)$$

■ Usando (2.3) en (3.22), tenemos

$$\begin{aligned} C_p &= C_v + \left[P + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ &= C_v + \left[P + \left(\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{3}{2} NRT \right) \right)_T \right] \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{NRT}{P} \right)_P \\ &= C_v + [P] \left(\frac{NR}{P} \right) \\ \mathbf{C_p} &= \mathbf{C_v} + \mathbf{NR} \end{aligned}$$

Luego, para el gas ideal

$$\mathbf{C_p} = \mathbf{C_v} + \mathbf{NR} \quad (3.24)$$

- Consideremos

$$U = U(T, P, N_1, \dots, N_r)$$

y

$$V = V(T, P, N_1, \dots, N_r).$$

$$\begin{aligned} dQ &= dU + P dV \\ \Rightarrow dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + P dV \\ \Rightarrow dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP + P \left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \right] \\ \Rightarrow dQ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP \\ \therefore \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P &= C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + PV\alpha \end{aligned} \quad (3.25)$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_P = C_p - PV\alpha \quad (3.26)$$

Luego, reemplazando (3.6), (3.7) y (3.26) en (3.25), tenemos

$$\begin{aligned} dQ &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + PV\alpha \right] dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP \\ \Rightarrow \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V &= C_p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - PVK_T \right] \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \Rightarrow C_v &= C_p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T - PVK_T \right] \left(\frac{\alpha}{K_T}\right) \\ \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T &= \frac{C_v - C_p}{\alpha} K_T + PVK_T \end{aligned} \quad (3.27)$$

- Consideremos ahora $U = U(P, V)$

$$\begin{aligned} dQ &= dU + P dV \\ \Rightarrow dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P dV + P dV \\ \Rightarrow \frac{dQ}{dT} &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \frac{dP}{dT} + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P \right] \frac{dV}{dT} \end{aligned}$$

Para volumen constante,

$$\begin{aligned} \Rightarrow C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ \Rightarrow C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V \frac{\alpha}{K_T} \end{aligned}$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{C_v K_T}{\alpha} \quad (3.28)$$

Para presión constante,

$$\begin{aligned}\Rightarrow C_p &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \Rightarrow C_p &= \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P + P \right] V\alpha \\ \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P &= \frac{C_p}{V\alpha} - P\end{aligned}\quad (3.29)$$

Finalmente hemos calculado **todas** las derivadas parciales de la energía U , para número de moles constante:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P, \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_T, \left(\frac{\partial U}{\partial P} \right)_V, \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_P.$$

También tenemos la relación

$$C_p = C_v + \frac{TV\alpha^2}{K_T}$$

Para demostrarlo, tomemos el diferencial

$$\begin{aligned}T dS &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP \\ &= C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T dP.\end{aligned}$$

Consideremos la relación de Gibbs-Duhem

$$\begin{aligned}N d\mu &= -S dT + V dP \\ \Rightarrow \mu &= \mu(T, P),\end{aligned}$$

es decir,

$$\begin{aligned}d\mu &= \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T dP \\ \therefore S &= -N \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P, \quad V = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T.\end{aligned}$$

Como los diferenciales son exactos, las segundas derivadas son iguales:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \right)_P \\ \Rightarrow - \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T &= \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (\text{Relación de Maxwell})\end{aligned}\quad (3.30)$$

$$\therefore T dS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP.\quad (3.31)$$

Ahora, $S = S(T, V, N)$. Con N constante,

$$\begin{aligned}T dS &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \\ &= C_v dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV.\end{aligned}$$

Ahora, consideremos la relación de Euler:

$$\begin{aligned}
 U - TS &= N\mu - PV \\
 \Rightarrow d(U - TS) &= N d\mu - P dV - V dP \\
 \Rightarrow d(U - TS) &= -S dT - P dV + V dP - V dP \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (\text{Relación de Maxwell}) \tag{3.32}
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow T dS = C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \tag{3.33}$$

Igualando (3.31) con (3.33), tenemos

$$\begin{aligned}
 C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP &= C_v dT + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \\
 \Rightarrow C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{dP}{dT} &= C_v + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \frac{dV}{dT},
 \end{aligned}$$

que para P constante,

$$\Rightarrow C_p = C_v + T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

y para V constante,

$$\begin{aligned}
 \Rightarrow C_p &= C_v + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\
 &= C_v + T (V\alpha) \left(\frac{\alpha}{K_T}\right)
 \end{aligned}$$

$$\therefore \mathbf{C_p} = \mathbf{C_v} + \frac{\mathbf{TV}\alpha^2}{\mathbf{K_T}}. \tag{3.34}$$

Al dividir por N , tenemos la relación entre los calores específicos

$$\mathbf{c_p} = \mathbf{c_v} + \frac{\mathbf{TV}\alpha^2}{\mathbf{NK_T}}. \tag{3.35}$$

3.4. Problemas



PROBLEMA 1: Equilibrio frente al flujo de materia.

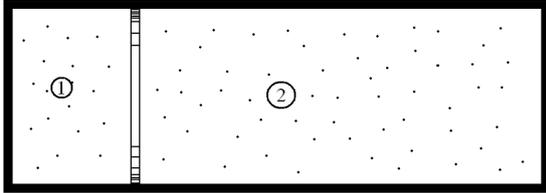


Figura 3.1: Flujo de materia a través de una membrana

$$\begin{aligned}
 dS &= \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial N^{(1)}} \right)_{V^{(1)}} dN^{(1)} \\
 &+ \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial N^{(2)}} \right)_{V^{(2)}} dN^{(2)} \\
 &= \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \left(\frac{\partial S^{(1)}}{\partial U^{(1)}} \right)_{V^{(1)}} \left(\frac{\partial U^{(1)}}{\partial N^{(1)}} \right)_{V^{(1)}} dN^{(1)} \\
 &+ \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} + \left(\frac{\partial S^{(2)}}{\partial U^{(2)}} \right)_{V^{(2)}} \left(\frac{\partial U^{(2)}}{\partial N^{(2)}} \right)_{V^{(2)}} dN^{(2)} \\
 &= \frac{1}{T^{(1)}} dU^{(1)} + \frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} dN^{(1)} + \frac{1}{T^{(2)}} dU^{(2)} + \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} dN^{(2)}
 \end{aligned}$$

Como $U^{(1)} + U^{(2)} = cte$ y $N^{(1)} + N^{(2)} = cte$, tenemos

$$dU^{(1)} = -dU^{(2)}$$

y

$$dN^{(1)} = -dN^{(2)}.$$

Luego, como en el equilibrio $dS = 0$,

$$\begin{aligned}
 dS &= \left(\frac{1}{T^{(1)}} - \frac{1}{T^{(2)}} \right) dU^{(1)} + \left(\frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} - \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} \right) dN^{(1)} \\
 \Rightarrow \frac{1}{T^{(1)}} &= \frac{1}{T^{(2)}} \quad \wedge \quad \frac{\mu^{(1)}}{T^{(1)}} = \frac{\mu^{(2)}}{T^{(2)}} \\
 \Rightarrow T^{(1)} &= T^{(2)} \quad \wedge \quad \mu^{(1)} = \mu^{(2)}
 \end{aligned}$$

Para determinar la dirección del flujo de materia, supongamos que $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$, y definamos $T^{(1)} = T^{(2)} = T$. Con esto

$$dS = \frac{\mu^{(1)} - \mu^{(2)}}{T} dN^{(1)} > 0,$$

lo que implica que $dN^{(1)} < 0$. Luego, el componente N fluye del sistema 1 al 2 si $\mu^{(1)} > \mu^{(2)}$.



PROBLEMA 2: Variación de la temperatura en la atmósfera



El siguiente problema es un modelo para encontrar la variación de la temperatura de la atmósfera con respecto a la altura. Supondremos que la atmósfera es un gas ideal y tomaremos de referencia el nivel del mar.

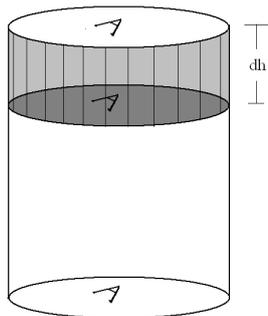


Figura 3.2: Columna de aire en un tubo aislado adiabáticamente.

El volumen de la columna es $A \cdot dh$.

La presión es P en la capa superior y $P + dP$ en la inferior.

$$\begin{aligned}
 dP &= -\frac{dF}{A} \\
 &= -\frac{d(mg)}{A} \\
 &= -\frac{\rho g dV}{A} \\
 &= -\frac{\rho g A dh}{A} \\
 &= -\rho g dh \\
 &= -\frac{m}{V} g dh \\
 &= -g \frac{mP}{NRT} dh
 \end{aligned}$$

$$\therefore dP = -gM \frac{P}{RT} dh, \quad (3.36) \quad \text{Al reemplazar esta última ecuación junto con (3.24) en (3.43), obtenemos}$$

donde M es la masa molecular.

Tomemos $U = U(T, P, N)$, $V = V(T, P, N)$.

$$\begin{aligned} dQ &= dU + P dV \\ \Rightarrow dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T dP \\ &\quad + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (3.37) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right] dT \quad (3.38)$$

$$+ \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T + P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \right] dP \quad (3.39)$$

Recordando de (3.27) que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = \frac{C_v - C_p}{\alpha} K_T + PV K_T \quad (3.40)$$

y de (3.26) que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_P = C_p - PV\alpha \quad (3.41)$$

podemos reemplazarlas en (3.38), obteniendo que

$$\begin{aligned} dQ &= (C_p - PV\alpha + PV\alpha) dT \\ &\quad + \left(\frac{C_v - C_p}{\alpha} K_T + PV K_T - PV K_T\right) dP \quad (3.42) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow dQ = C_p dT + \frac{C_v - C_p}{\alpha} K_T dP \quad (3.43)$$

Para el gas ideal, según (3.7), tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\alpha}{K_T} &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{NRT}{V}\right)_V \\ &= \frac{NR}{V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} dQ &= C_p dT - NR \frac{V}{NR} dP \\ \Rightarrow dQ &= C_p dT - V dP \quad (3.44) \end{aligned}$$

Tratándose de un problema adiabático, $dQ = 0$. Luego

$$\begin{aligned} C_p dT &= V dP = NRT \frac{dP}{P} \\ \Rightarrow C_p \frac{dT}{T} &= NR \frac{dP}{P} \quad (3.45) \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \int_{T_o}^T \frac{dT}{T} = \frac{NR}{C_p} \int_{P_o}^P \frac{dP}{P}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{T}{T_o}\right) = \frac{C_p - C_v}{C_p} \ln\left(\frac{P}{P_o}\right)$$

$$\Rightarrow \frac{T}{T_o} = \left(\frac{P}{P_o}\right)^{1-\frac{1}{\gamma}}, \quad \text{con } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

$$\Rightarrow T = cte P^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

De (3.45) deducimos inmediatamente que, al reemplazar (3.36),

$$\begin{aligned} \frac{dT}{T} &= \frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{dP}{P} \\ \Rightarrow \frac{dT}{dh} &= -\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{gM}{R} \end{aligned}$$

Experimentalmente, se tiene que, para el aire, $\gamma = \frac{7}{5}$. Luego, con $g = 980 \left[\frac{cm}{s^2}\right]$ y $R = 8,214 \times 10^7 \left[\frac{erg}{^\circ C}\right]$,

$$\frac{dT}{dh} = -9,8 \times 10^{-5} \left[\frac{^\circ C}{cm}\right] = -9,8 \left[\frac{^\circ C}{Km}\right],$$

resultado que viene a ser un poco mayor que el promedio medido experimentalmente.

Conclusión: La temperatura en la atmósfera disminuye en $9,8^\circ C$ por cada kilómetro que se asciende. Esto nos dice, al integrar la ecuación e imponer $T(h = 0) = 30^\circ C$, que a $3[Km]$ de altitud hay $0^\circ C$ de temperatura!.


PROBLEMA 3: Experimento de Rüshhardt (1929)


El objetivo de este experimento es medir γ .

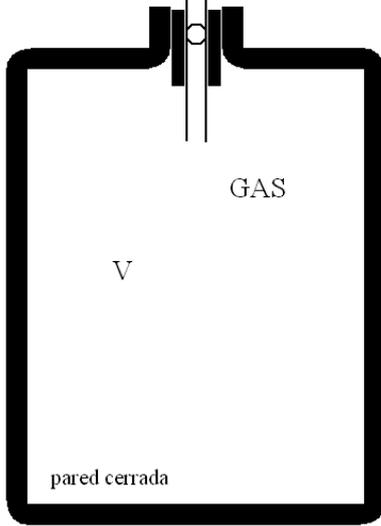


Figura 3.3: Recipiente con gas, cerrado.

El experimento consiste en poner una bolita de masa m en el tubo situado en la boquilla del recipiente, de modo que cubra el tubo de área A , pero que pueda deslizarse libremente. Una vez situada, la bolita deberá quedar en un equilibrio mecánico.

Si la empujamos hacia adentro, la bolita comenzará a oscilar debido a las variaciones de presión que esta misma provocará.

Supongamos que un desplazamiento dz provoca una variación $dP = \frac{dF}{A}$ en la presión.

Supongamos que el gas experimenta un proceso adiabático.

Tomemos $Q = Q(T, P)$ y $Q = Q(T, V)$. Luego, para $Q = Q(T, P)$,

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P dT + \left(\frac{dQ}{dP}\right)_T dP \\ \Rightarrow dQ &= C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \end{aligned} \quad (3.46)$$

y para $Q = Q(T, V)$,

$$\begin{aligned} dQ &= \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V dT + \left(\frac{dQ}{dV}\right)_T dV \\ \Rightarrow dQ &= C_v dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \end{aligned} \quad (3.47)$$

Usando las ecuaciones de Maxwell (3.30) y (3.32) para este gas ideal,

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= -\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{NRT}{P}\right)_P \\ &= -\frac{NR}{P} \\ \Rightarrow T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= -V \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{NRT}{V}\right)_V \\ &= \frac{NR}{V} \\ \Rightarrow T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= P. \end{aligned}$$

Podemos escribir (3.46) y (3.47) como

$$dQ = C_p dT - V dP \quad (3.48)$$

y

$$dQ = C_v dT + P dV \quad (3.49)$$

Como el proceso es adiabático, $dQ = 0$. Luego

$$\begin{aligned} C_v dT &= -P dV \\ C_p dT &= V dP \end{aligned}$$

Dividiendo ambas ecuaciones, tenemos

$$\begin{aligned} \frac{C_p}{C_v} &= \gamma = -\frac{V dP}{P dV} \\ \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} &= -\frac{dP}{P} \\ \Rightarrow \gamma \int_{V_o}^V \frac{dV}{V} &= -\int_{P_o}^P \frac{dP}{P} \\ \Rightarrow \ln\left(\frac{V}{V_o}\right)^\gamma &= \ln\left(\frac{P}{P_o}\right)^{-1} \\ \Rightarrow \left(\frac{V}{V_o}\right)^\gamma &= \left(\frac{P_o}{P}\right) \\ \Rightarrow PV^\gamma &= cte \end{aligned} \quad (3.50)$$

Diferenciando (3.50), tenemos

$$\begin{aligned} 0 &= P\gamma V^{\gamma-1} dV + V^\gamma dP \\ \Rightarrow 0 &= P\gamma V^{\gamma-1} A dz + V^\gamma \frac{dF}{A} \\ \Rightarrow dF &= -\frac{\gamma P A^2}{V} dz \\ \Rightarrow F(z) &= -\frac{\gamma P A^2}{V} \Delta z \\ \Rightarrow F(z) &= \frac{\gamma P A^2}{V} (z_o - z) \end{aligned}$$

Esta es la fuerza que ejerce el gas sobre la esfera, donde en z_o (la altura desde la cual se suelta) es cero, ya que inmediatamente después al momento de soltarla, el gas no ejerce fuerza ($F(0) = 0$). Por la tercera ley de Newton, la fuerza neta debe ser igual a la masa del objeto por su aceleración. Luego, la ecuación de fuerzas es

$$\begin{aligned} m\ddot{z} &= F(z) - mg \\ \Rightarrow m\ddot{z} &= \frac{\gamma P A^2}{V} (z_o - z) - mg \\ \Rightarrow \ddot{z} + \frac{\gamma P A^2}{mV} z &= \frac{\gamma P A^2}{mV} - g \end{aligned}$$

Esta es la ecuación no homogénea del oscilador armónico, donde reconocemos

$$\begin{aligned} \omega^2 &= \frac{\gamma P A^2}{mV} \\ \Rightarrow \omega &= 2\pi\nu = \sqrt{\frac{\gamma P A^2}{mV}} \\ \Rightarrow \nu &= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\gamma P A^2}{mV}} \\ \Rightarrow \tau &= 2\pi \sqrt{\frac{mV}{\gamma P A^2}}, \end{aligned}$$

donde τ es el periodo de la oscilación. Despejado de esta ecuación, obtenemos

$$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 P \tau^2}.$$

Midiendo τ podemos obtener γ .



PROBLEMA 4: Cambios de temperatura



Queremos llevar la temperatura de un cuerpo de capacidad calórica C_v , desde T_i a T_f . Para ello, lo vamos poniendo en contacto térmico con una serie de *fuentes inagotables de calor*, que están sucesivamente a temperaturas $T_i + \Delta T$, $T_i + 2\Delta T$, $T_i + \Delta T, \dots, T_f = T_i + N\Delta T$, donde

$$\Delta T = \frac{T_f - T_i}{N}.$$

Estas fuentes de calor, por más calor que entreguen, no cambian su temperatura.

Analicemos los cambios de entropía involucrados en el proceso de llevar el cuerpo de $T_i + \Delta T$:

- En el cuerpo:

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{T dS}{dT} \\ \Rightarrow \Delta S &= \int_{T_i}^{T_i + \Delta T} C_v \frac{dT}{T} = C_v \ln \frac{T_i + \Delta T}{T_i} \end{aligned}$$

- En la fuente inagotable de calor

$$\Delta S = -\frac{\Delta Q}{T_i + \Delta T} = -\frac{C_v \Delta T}{T_i + \Delta T}$$

Esto significa que hay un cambio total en la entropía:

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_{\text{cuerpo}} + \Delta S_{\text{fuente}} \\ &= C_v \ln \frac{T_i + \Delta T}{T_i} - C_v \frac{\Delta T}{T_i + \Delta T} \end{aligned}$$

En el n -ésimo paso,

$$\begin{aligned} \Delta S_n &= \Delta S_{\text{cuerpo}}(n) + \Delta S_{\text{fuente}}(n) \\ &= C_v \ln \frac{T_i + n\Delta T}{T_i + (n-1)\Delta T} - C_v \frac{\Delta T}{T_i + n\Delta T} \end{aligned}$$

Al cabo de N pasos se llega a la temperatura T_f , y el cambio en la entropía será

$$\begin{aligned} \Delta S &= \sum_{n=1}^N C_v \ln \frac{T_i + n\Delta T}{T_i + (n-1)\Delta T} - \sum_{n=1}^N C_v \frac{\Delta T}{T_i + n\Delta T} \\ &= C_v \left[\ln(T_i + \Delta T) - \ln(T_i) \right. \\ &\quad + \ln(T_i + 2\Delta T) - \ln(T_i + \Delta T) + \dots \\ &\quad + \ln(T_i + N\Delta T) - \ln(T_i + (N-1)\Delta T) \\ &\quad \left. - \sum_{n=1}^N \frac{\Delta T}{T_i + n\Delta T} \right] \end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S = C_v \left[\ln \frac{T_f}{T_i} - \sum_{n=1}^N \frac{\Delta T}{T_i + n\Delta T} \right] \quad (3.51)$$

■ Tomemos el caso $N = 1$:

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_v \left[\ln \frac{T_f}{T_i} - \frac{T_f - T_i}{T_i + T_f - T_i} \right] \\ &= C_v \left[\ln \frac{T_f}{T_i} - 1 + \frac{T_i}{T_f} \right] \\ &= C_v \left[\frac{T_i}{T_f} - 1 - \ln \frac{T_i}{T_f} \right] \end{aligned}$$

Definiendo $x = \frac{T_i}{T_f}$, tenemos que, para $T_i < T_f$, $x < 1$. Luego,

$$\begin{aligned} f(x) &\equiv C_v (x - 1 - \ln x) \\ \Rightarrow f'(x) &= C_v \left[1 - \frac{1}{x} \right] \leq 0 \quad \forall x \leq 1. \\ \Rightarrow f &\text{ es decreciente en }]0, 1] \end{aligned}$$

$$\text{Luego } x \leq 1 \Rightarrow f(x) \geq f(1) = 0 \quad \forall x \leq 1.$$

Por lo tanto

$$\Delta S = C_v \left[\frac{T_i}{T_f} - 1 - \ln \frac{T_i}{T_f} \right] \geq 0$$

para $T_i \leq T_f$.

Análogamente, cuando $T_i > T_f$, $x > 1$. Luego $f'(x) > 0 \quad \forall x > 1$. Con ésto, $f(x) > 0 \quad \forall x > 1$. Por lo tanto

$$\Delta S = C_v \left[\frac{T_i}{T_f} - 1 - \ln \frac{T_i}{T_f} \right] \geq 0 \quad \text{siempre.}$$

■ Tomemos el caso $N \rightarrow \infty$:

En este caso, la ecuación (3.51) se vuelve

$$\begin{aligned} \Delta S &= C_v \ln \frac{T_f}{T_i} - C_v \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} \\ &= C_v \ln \frac{T_f}{T_i} - C_v \ln \frac{T_f}{T_i} = 0 \end{aligned}$$

Luego, hay *reversibilidad* en el proceso, como veremos en el siguiente capítulo.



PROBLEMA 5: Pistones Móviles



Un recipiente cerrado contiene 108 [lt] de un gas monoatómico inerte. En su interior hay un pistón adiabático que no ejerce roce sobre las paredes y separa el recipiente en dos partes iguales. La presión inicial en cada lado (subsistema) del recipiente es de $P_i^{(1)} = P_i^{(2)} = 1 \text{ [atm]}$, y la temperatura, $T_i^{(1)} = T_i^{(2)} = 273 \text{ }^\circ\text{K}$. Se conecta a uno de los lados un calefactor que, lentamente, entrega energía calórica, hasta que el otro subsistema alcanza una presión de $P_f^{(2)} = 7,59 \text{ [atm]}$. Calcule el trabajo que se realiza sobre el subsistema 2 y las temperaturas finales que alcanza cada subsistema.

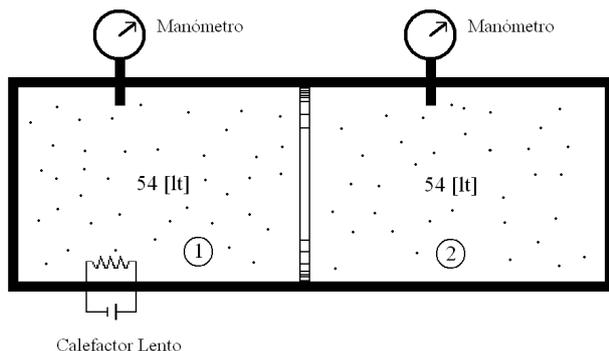


Figura 3.4: Pistón moviéndose debido a un calefactor.

Como vimos en el Capítulo 2, para los gases monoatómicos, como el *He*, *Ne*, y vapores metálicos como el *Na*, *Cd* y *Hg*, se cumple $U = \frac{3}{2}NRT = \frac{3}{2}PV$. Luego

$$\begin{aligned} C_v &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{3}{2}NRT \right)_V \\ &= \frac{3}{2}NR. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} C_p &= C_v + NR \\ &= \frac{3}{2}NR + NR \\ &= \frac{5}{2}NR. \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{5}{3}.$$

Como el proceso es adiabático,

$$\begin{aligned}
 PV^\gamma &= cte & dU &= \delta Q + dW \\
 \Rightarrow PV^{\frac{5}{3}} &= P_o V_o^{\frac{5}{3}} = 54^{\frac{5}{3}} & \Rightarrow \Delta U &= \Delta W \\
 \Rightarrow V &= \left(\frac{54^{\frac{5}{3}}}{P} \right)^{\frac{3}{5}} & \Rightarrow \frac{3}{2} NR \Delta T &= \Delta W \\
 \Rightarrow dV &= \frac{3}{5} \left(\frac{54^{\frac{5}{3}}}{P} \right)^{-\frac{2}{5}} \left(-\frac{54^{\frac{5}{3}}}{P^2} \right) dP & \Rightarrow T_f^{(2)} - T_i^{(2)} &= \frac{1}{\frac{3}{2} NR} \Delta W \\
 \Rightarrow dV &= -\frac{3}{5} 54 \frac{1}{P^{\frac{8}{5}}} dP & \Rightarrow T_f^{(2)} &= T_i^{(2)} + \frac{\Delta W}{\frac{3}{2} NR}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T_f^{(2)} &= 273^\circ K + \frac{101,21 \cdot 101,3 [J]}{\frac{3}{2} \cdot 2,41 [mol] \cdot 8,3143 \left[\frac{J}{mol \cdot ^\circ K} \right]} \\
 &= 614,11^\circ K.
 \end{aligned}$$

Luego, el trabajo realizado sobre el subsistema 2 está dado por

Además,

$$\begin{aligned}
 \Delta W &= - \int_{P_i}^{P_f} P dV \\
 &= - \int_1^{7,59} P \left(-\frac{3}{5} 54 \frac{1}{P^{\frac{8}{5}}} \right) dP \\
 &= \frac{3}{5} 54 \int_1^{7,59} P^{-\frac{3}{5}} dP \\
 &= \frac{3}{5} 54 \left(\frac{5}{2} P^{\frac{2}{5}} \right) \Big|_1^{7,59} \\
 &= 101,21 [lt \cdot atm].
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_f^{(2)} V_f^{(2)} &= NR T_f^{(2)} \\
 \Rightarrow V_f^{(2)} &= \frac{NR T_f^{(2)}}{P_f^{(2)}} \\
 &= \frac{2,41 \cdot (8,3143 \cdot 101,3^{-1}) \cdot 614,11}{7,59} [lt] \\
 &= 16 [lt].
 \end{aligned}$$

Luego

La cantidad de moles N que hay en el primer compartimento (que en este caso resulta ser la misma cantidad que en el segundo), está dada por las condiciones iniciales:

$$\begin{aligned}
 T_f^{(1)} &= \frac{P_f^{(1)} V_f^{(1)}}{NR} \\
 &= \frac{P_f^{(1)} (V_{tot} - V_f^{(2)})}{NR} \\
 &= \frac{7,59 (108 - 16)}{2,41 \cdot 8,3143 \cdot 101,3^{-1}} ^\circ K \\
 &= 3530,17^\circ K
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 P_i^{(1)} V_i^{(1)} &= NR T_i^{(1)} \\
 \Rightarrow N &= \frac{P_i^{(1)} V_i^{(1)}}{RT_i^{(1)}} \\
 \Rightarrow N &= \frac{1 \cdot 54 \cdot [lt \cdot atm]}{8,3143 \left[\frac{J}{mol \cdot ^\circ K} \right] \cdot 273^\circ K} \\
 \Rightarrow N &= \frac{1 \cdot 54 \cdot 101,3 [J]}{8,3143 \left[\frac{J}{mol \cdot ^\circ K} \right] \cdot 273^\circ K} \\
 \Rightarrow N &= 2,41 [mol]
 \end{aligned}$$

Finalmente, el calor entregado al sistema 1 fue de

$$\begin{aligned}
 \Delta Q &= \Delta U - \Delta W \\
 &= \frac{3}{2} NR \Delta T + \Delta W \\
 &= \frac{3}{2} \cdot 2,41 \cdot 8,3 (3530,17 - 273) + 101,21 \cdot 101,3 [J] \\
 &= 108,15 [kJ].
 \end{aligned}$$

Ahora, en el subsistema 2, que el proceso fuera adiabático nos dice que

Capítulo 4

Procesos Reversibles e Irreversibles

4.1. Procesos Quasi-Estáticos

Sean A y B estados de equilibrio termodinámico. Considere $N = cte$. Para el proceso de pasar del estado A al estado B , debe haber una ecuación fundamental $S = S(U, V, N)$.

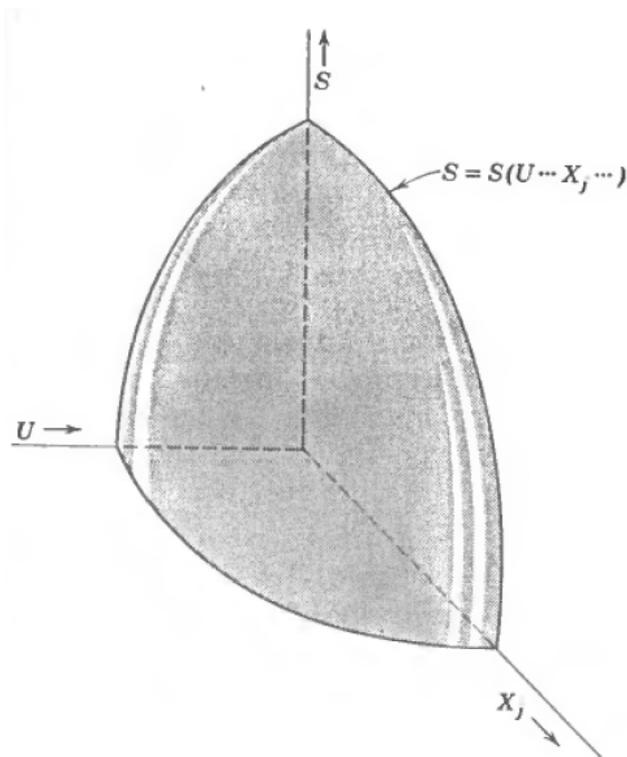


Figura 4.1: Superficie definida por la ecuación fundamental.

Notamos que $\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V \geq 0$.

El punto indicado en la figura es un estado de equilibrio termodinámico.

Todos los estados de la curva indicada en la figura, son estados de equilibrio termodinámico. Son una sucesión de estados de equilibrio, tan cercanos uno del otro como sea posible, y representan un proceso quasi-estático. Cabe destacar que un sistema no puede disminuir su entropía, sólo podemos disminuir la entropía de una parte del sistema si esto involucra aumentar la entropía del otro.

En la sucesión de estados quasi-estáticos existen diferenciales (dV , dS , dT , etc.). En particular, $dS = \frac{dQ}{T}$.

Veamos lo que sucede para el gas ideal:

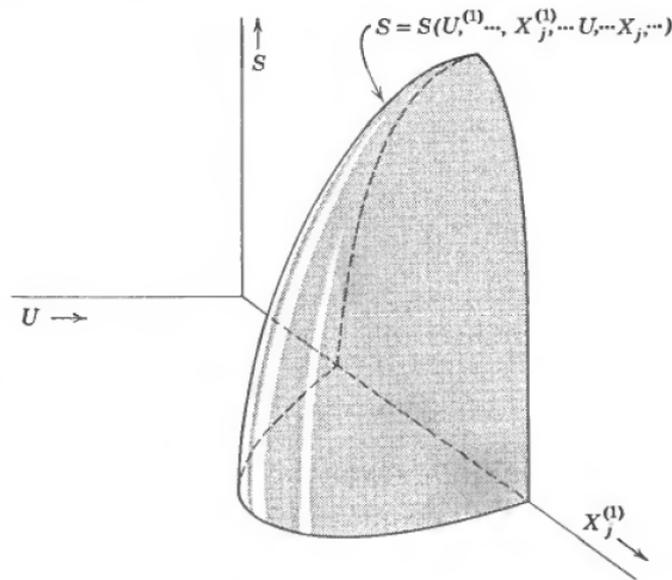


Figura 4.2: Superficie definida por la ecuación fundamental..

- En un proceso adiabático $dQ = 0$. Luego, según (3.48),

$$\begin{aligned}
 & T dS &= C_p dT - V dP \\
 \Rightarrow & C_p dT &= V dP = NRT \frac{dP}{P} \\
 \Rightarrow & C_p \frac{dT}{T} &= NR \frac{dP}{P} \\
 \Rightarrow & C_p \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) &= NR \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) \quad \text{cuando } C_p = cte \\
 \Rightarrow & \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) &= \frac{C_p - C_v}{C_p} \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) \\
 \Rightarrow & \ln \left(\frac{T_f}{T_i} \right) &= \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) \\
 \Rightarrow & \left(\frac{T_f}{T_i} \right) &= \left(\frac{P_f}{P_i} \right)^{1 - \frac{1}{\gamma}} \\
 \Rightarrow & \mathbf{TP}^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} &= \mathbf{cte} \\
 \Rightarrow & \mathbf{PV}^\gamma &= \mathbf{cte} \\
 \Rightarrow & \mathbf{TV}^{\gamma-1} &= \mathbf{cte}
 \end{aligned}$$

Las últimas tres ecuaciones representan los procesos adiabáticos en sus 3 representaciones.

- En un proceso isotérmico,

$$PV = NRT = cte. \tag{4.1}$$

4.2. Definición de Reversibilidad

Consideremos un sistema cerrado, compuesto, y con restricciones internas liberadas. El sistema evolucionará del estado A al estado H (Figura 4.3).

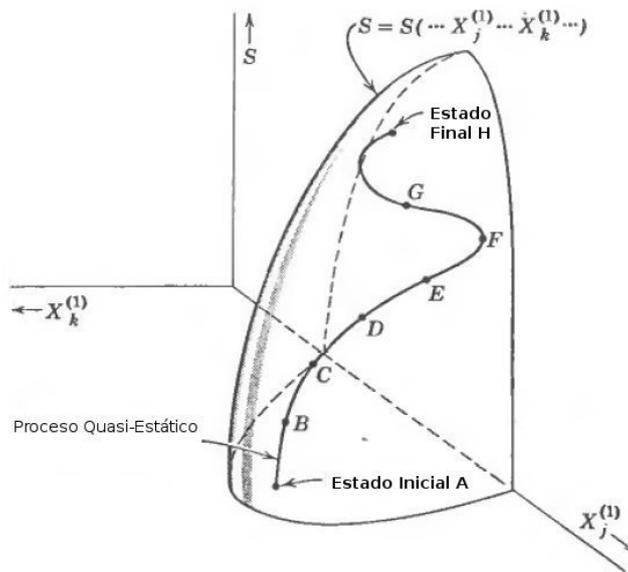


Figura 4.3: Proceso aleatorio para llegar de A a H .

El postulado II no permite que, mediante manipulaciones de los parámetros internos del sistema, podamos llevarlo de vuelta a su estado inicial A . El proceso es **irreversible**. Para hacerlo, debemos abrir el sistema, aumentando la entropía del sistema acoplado.

Podemos definir los **procesos reversibles** como aquellos que no involucran un aumento en la entropía (Figura 4.4).

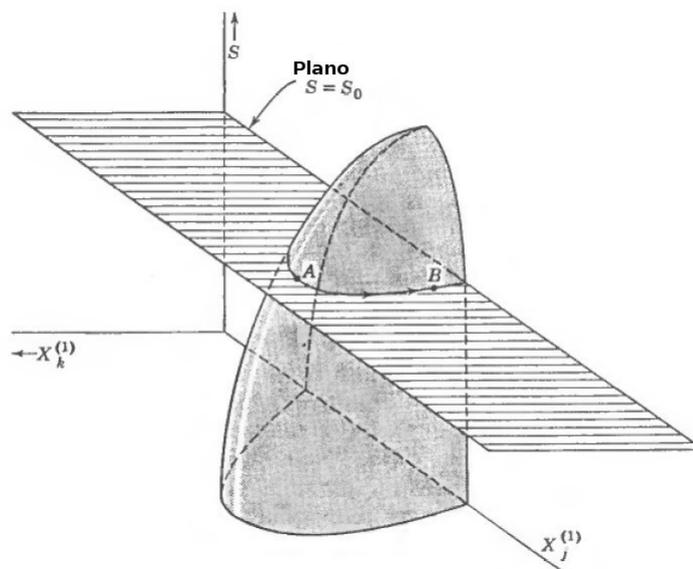


Figura 4.4: Proceso isentrópico ($dS = 0$) para llegar de A a B .

Considere el siguiente sistema, en donde la pared que separa los sistemas es perforada: En el estado inicial, todas las moléculas ocupan el volumen V_1 (Figura 4.5, a la izquierda).

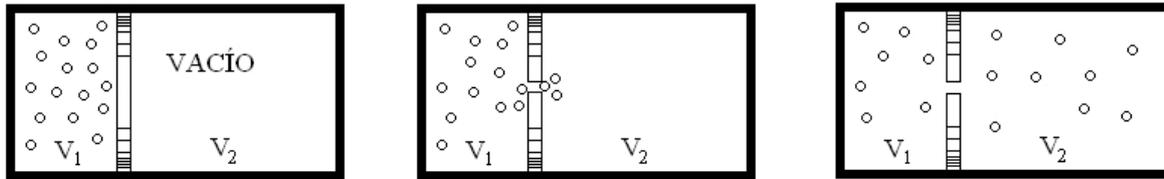


Figura 4.5: Flujo de materia

Al perforar la pared, las moléculas comienzan a ocupar el volumen. El proceso no es quasi-estático. No hay equilibrio termodinámico.

En la última etapa, el gas ya ocupa las dos cavidades, teniendo un volumen de $V_1 + V_2$. Es muy poco probable que las moléculas vuelvan espontáneamente a ocupar el volumen V_1 , dejando vacío V_2 . El proceso es IRREVERSIBLE.

El gas no ha realizado trabajo. Luego $W(irreversible) = 0$. Supongamos ahora que con el mecanismo de un pistón hacemos que el gas pase del volumen V_1 al volumen $V_1 + V_2$ lentamente:

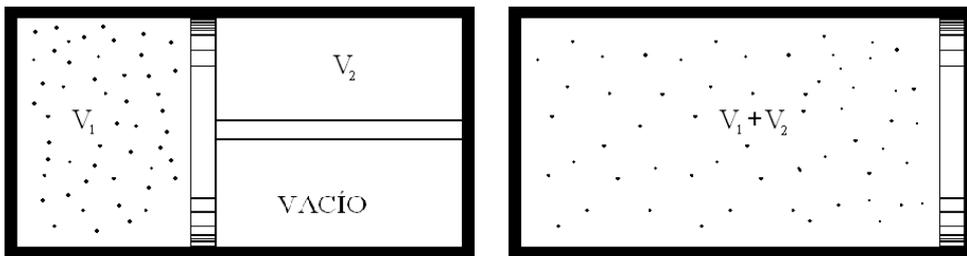


Figura 4.6: Gas expandiéndose (pistón sin roce).

En este caso, tendríamos $W(reversible) = - \int_{V_1}^{V_1+V_2} P dV < 0$, es decir,

$$W(irreversible) > W(reversible),$$

por efectos discipativos. En un proceso infinitesimal,

$$dW(irreversible) > -P dV.$$

Usando

$$dU = dQ(reversible) + dW(reversible) = T dS - P dV,$$

y el hecho que U es función de estado, i.e.,

$$dU(reversible) = dU(irreversible),$$

tenemos

$$\begin{aligned} dQ(irreversible) + dW(irreversible) &= T dS + dW(reversible) \\ \Rightarrow dQ(irreversible) &= T dS + dW(reversible) - dW(irreversible) \\ \Rightarrow dQ(irreversible) &< T dS \\ dQ(reversible) &= T dS \end{aligned}$$

Capítulo 5

Ciclos Termodinámicos

5.1. Ciclo de Carnot

Consideremos un gas ideal sometido al siguiente proceso adiabático:

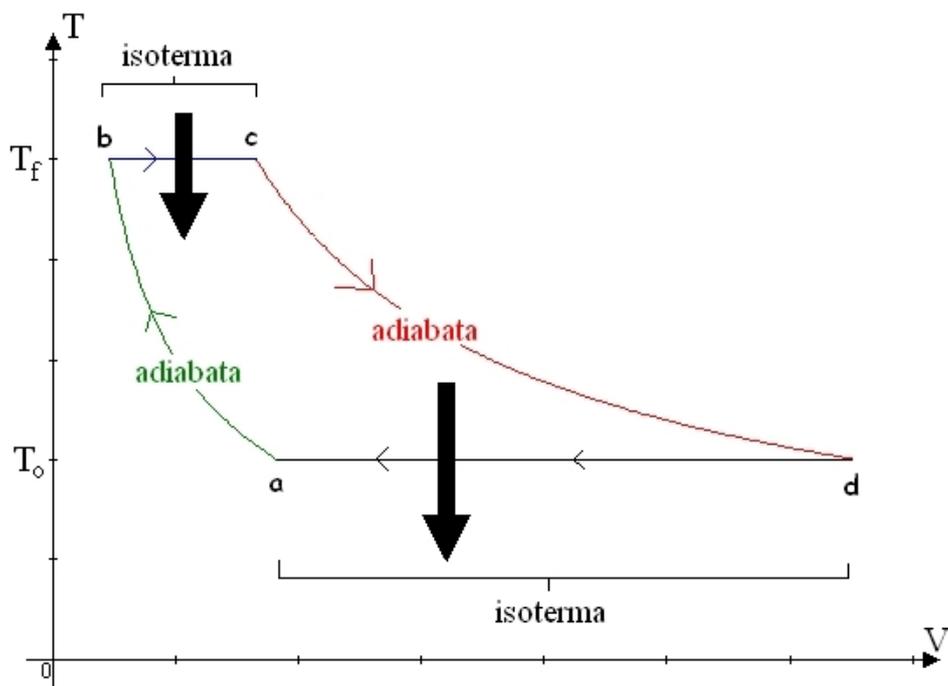


Figura 5.1: Ciclo de Carnot.

- Proceso $a \rightarrow b$: Adiabata reversible

El gas se comprime dándole energía en forma de trabajo mecánico. La energía interna aumenta. Esto implica que la temperatura aumenta:

$$\begin{aligned} T dS &= C_v dT + P dV \\ \Rightarrow 0 &= C_v dT + P dV \\ \Rightarrow C_v dT &= -\frac{NRT}{V} dV \\ \Rightarrow \frac{1}{NR} \int_{T_o}^{T_f} C_v \frac{dT}{T} &= \ln \frac{V_b}{V_a} > 0 \end{aligned}$$

- Proceso $b \rightarrow c$: Isoterma reversible

El gas se expande a temperatura constante. Muy lentamente se le da calor al sistema y se le quita energía en forma de trabajo:

$$\begin{aligned} dQ &= C_v dT + P dV \\ \Rightarrow Q_{b \rightarrow c} &= \int_{V_b}^{V_c} NRT_f \frac{dV}{V} \\ &= NRT_f \ln \frac{V_c}{V_b} > 0. \end{aligned} \tag{5.1}$$

Esto significa que el gas absorbe calor ($Q_f > Q_i$).

- Proceso $c \rightarrow d$: Adiabata reversible

El gas se expande realizando trabajo solamente. Su energía interna disminuye, por lo que la temperatura disminuye:

$$\begin{aligned} 0 &= C_v dT + P dV \\ \Rightarrow dW &= C_v dT = -\frac{NRT}{V} dV \\ \Rightarrow \frac{1}{NR} \int_{T_f}^{T_o} C_v \frac{dT}{T} &= -\int_{V_c}^{V_d} \frac{dV}{V} \\ &= -\ln \frac{V_d}{V_c} \\ &= \ln \frac{V_c}{V_d} < 0. \end{aligned}$$

Esto significa que el gas realiza trabajo.

- Proceso $d \rightarrow a$: Isoterma reversible

El gas se comprime a temperatura constante T_o . Se le extrae calor al sistema y se le da energía en forma de trabajo:

$$\begin{aligned} dQ &= P dV \\ \Rightarrow Q_{d \rightarrow a} &= NRT_o \int_{V_d}^{V_a} \frac{dV}{V} \\ &= NRT_o \ln \frac{V_a}{V_d} < 0. \end{aligned} \tag{5.2}$$

Hemos completado un ciclo en el cual hubo un intercambio de energías en forma de calor y en forma de trabajo mecánico.

Tenemos:

$$\frac{Q_{b \rightarrow a}}{Q_{d \rightarrow a}} = \frac{NRT \ln \frac{V_c}{V_b}}{NRT \ln \frac{V_a}{V_d}}.$$

Además

$$\begin{cases} T_o V_a^{\gamma-1} = T_f V_b^{\gamma-1} \\ T_o V_d^{\gamma-1} = T_f V_c^{\gamma-1} \end{cases}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V_a}{V_d} \right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_b}{V_c} \right)^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c}$$

$$\therefore \frac{Q_{b \rightarrow c}}{Q_{d \rightarrow a}} = -\frac{T_f}{T_o}.$$

De esta última ecuación tenemos

$$T_f = -T_o \frac{Q_{b \rightarrow c}}{Q_{d \rightarrow a}} > 0$$

y

$$\frac{Q_{b \rightarrow c}}{T_f} + \frac{Q_{d \rightarrow a}}{T_o} = 0 \Rightarrow \frac{T_f \cdot S_{b \rightarrow c}}{T_f} + \frac{T_o \cdot S_{d \rightarrow a}}{T_o} = \Delta S = 0.$$

Nota:

$$\frac{|Q_{b \rightarrow c}|}{|Q_{d \rightarrow a}|} = \frac{T_f}{T_o} > 1$$

$$\Rightarrow |Q_{b \rightarrow c}| > |Q_{d \rightarrow a}|.$$

La energía es una función de estado, por lo tanto, vuelve a ser la misma que cuando se inició el ciclo en el estado a . Esto implica que el sistema debe botar energía; y lo hace realizando trabajo neto. Notamos además que entra más calor del que sale.

■ $W_{a \rightarrow b}$:

$$\begin{aligned} dQ &= 0 = C_v dT + P dV \\ \Rightarrow W_{a \rightarrow b} &= - \int P dV \\ &= C_v (T_f - T_o) > 0. \end{aligned}$$

El gas recibe energía en forma de trabajo. $S = S_o$, S_o constante.

- $W_{b \rightarrow c}$:

$$\begin{aligned} \dot{d}Q &= P dV \\ \Rightarrow W_{b \rightarrow c} &= -Q_{b \rightarrow c} < 0 \\ &= -\int_{S_o}^{S_f} T dS \\ &= -T_f(S_f - S_o), \quad T_f \text{ constante.} \end{aligned}$$

El gas realiza trabajo.

- $W_{c \rightarrow d}$:

$$\begin{aligned} \dot{d}Q &= 0 \\ \Rightarrow dW_{c \rightarrow d} &= -P dV \\ \Rightarrow W_{c \rightarrow d} &= -\int P dV = C_v(T_o - T_f) < 0. \end{aligned}$$

El gas realiza trabajo. $S = S_f$, S_f constante.

- $W_{d \rightarrow a}$:

$$\begin{aligned} \dot{d}Q &= P dV \\ \Rightarrow W_{d \rightarrow a} &= -Q_{d \rightarrow a} > 0 \\ &= -\int_{S_f}^{S_o} T dS \\ &= -T_o(S_o - S_f), \quad T_o \text{ constante} \end{aligned}$$

El gas recibe energía en forma de trabajo.

Trabajo neto:

$$\begin{aligned} W &= W_{a \rightarrow b} + W_{b \rightarrow c} + W_{c \rightarrow d} + W_{d \rightarrow a} \\ &= C_v(T_f - T_o) - Q_{b \rightarrow c} + C_v(T_o - T_f) - Q_{d \rightarrow a} \\ &= -Q_{b \rightarrow c} - Q_{d \rightarrow a} \\ &= -|Q_{b \rightarrow c}| + |Q_{d \rightarrow a}| < 0. \end{aligned} \tag{5.3}$$

De la ecuación (5.3) podemos concluir que el sistema realiza un trabajo.

$$\begin{aligned} Q &= Q_{b \rightarrow c} + Q_{d \rightarrow a} \\ &= |Q_{b \rightarrow c}| - |Q_{d \rightarrow a}| \\ &= -W \\ \Rightarrow \mathbf{Q} + \mathbf{W} &= \mathbf{0}. \end{aligned}$$

Definimos el **rendimiento** como

$$\eta \equiv \frac{\text{FLUJO NETO DE CALOR}}{\text{CALOR RECIBIDO}}. \tag{5.4}$$

En nuestro caso,

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{Q}{Q_{b \rightarrow c}} \\
 &= \frac{Q_{b \rightarrow c} + Q_{d \rightarrow a}}{Q_{b \rightarrow c}} \\
 &= 1 + \frac{Q_{d \rightarrow a}}{Q_{b \rightarrow c}}
 \end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{\eta = 1 - \frac{T_o}{T_f}} \quad (5.5)$$

Si tomamos el ciclo de Carnot en el sentido contrario, estamos sacando calor de un cuerpo a temperatura T_o y dándole trabajo al gas que, a su vez, está sacando calor a un cuerpo a temperatura T_f . Por lo tanto ¡TENEMOS UN REFRIGERADOR!

En este sentido, el ciclo de Carnot es, sin “antirefrigerador”, una bomba de calor (estufa). En esta bomba de calor, definimos el rendimiento como

$$\begin{aligned}
 \eta &= \frac{Q_{\text{NETO}}}{Q_{\text{ABSORBIDO}}} \\
 &= \frac{-W_{\text{NETO}}}{Q_{\text{ABSORBIDO}}} \\
 &= \frac{Q_{\text{ABSORBIDO}}}{Q_{\text{ABSORBIDO}} + Q_{\text{BOTADO}}} \\
 &= 1 + \frac{Q_{\text{BOTADO}}}{Q_{\text{ABSORBIDO}}},
 \end{aligned}$$

donde η será menor o igual a 1, garantizado. Lo que importará en el refrigerador, es la razón entre el calor absorbido y el trabajo entregado al gas.

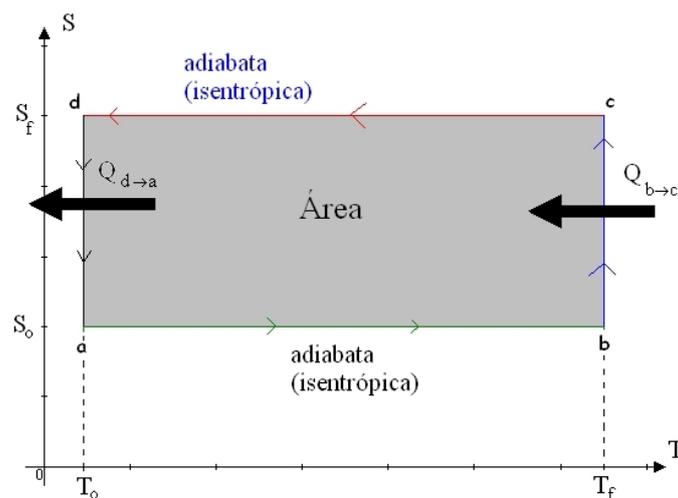


Figura 5.2: Ciclo de Carnot: Entropía vs. Temperatura.

En la figura 5.2 podemos ver que el flujo neto de calor también viene dado por

$$\begin{aligned}
 Q &= Q_{b \rightarrow c} + Q_{d \rightarrow a} \\
 &= T_f(S_f - S_o) + T_o(S_o - S_f) \\
 &= (T_f - T_o)(S_f - S_o) \\
 &= \text{ÁREA}
 \end{aligned}$$

Rendimiento:

$$\eta = \frac{Q}{Q_{b \rightarrow c}} = \frac{\text{ÁREA}}{\text{ÁREA}_1} = \frac{(T_f - T_o)(S_f - S_o)}{T_f(S_f - S_o)} \quad (5.6)$$

Podemos ver la situación anterior como en el siguiente gráfico:

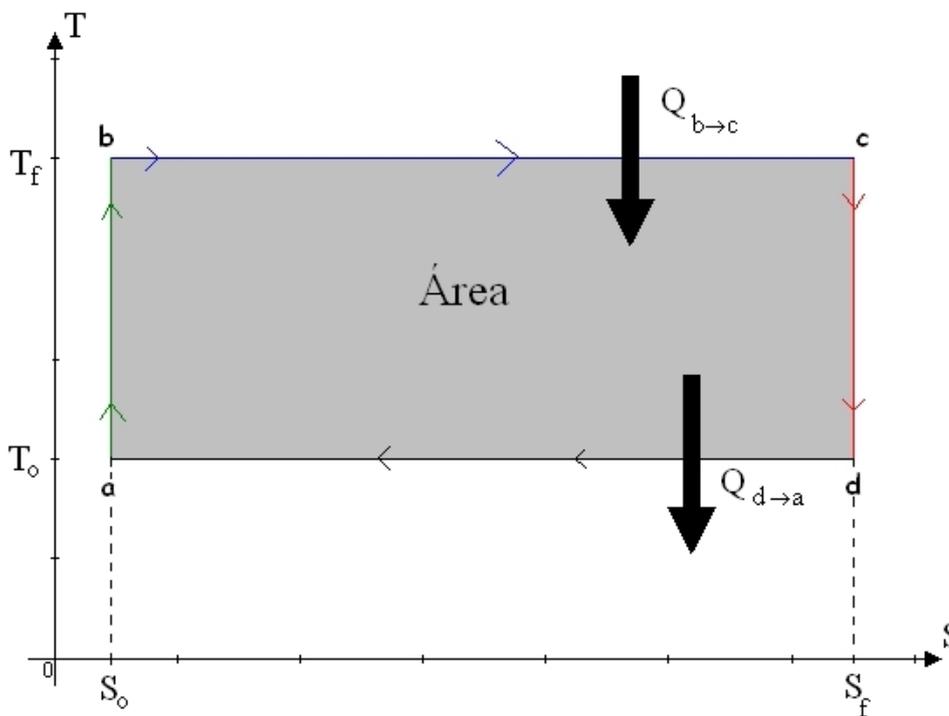


Figura 5.3: Ciclo de Carnot: Temperatura vs. Entropía.

En general, además del gas ideal, un gas, un líquido o un sólido pueden ser sometidos a un ciclo de Carnot, cuyas etapas resumimos:

1. Compresión isentrópica a $S = S_o$
2. Expansión isotérmica a temperatura T_f
3. Expansión isentrópica a $S = S_f$
4. Compresión isotérmica a temperatura T_o

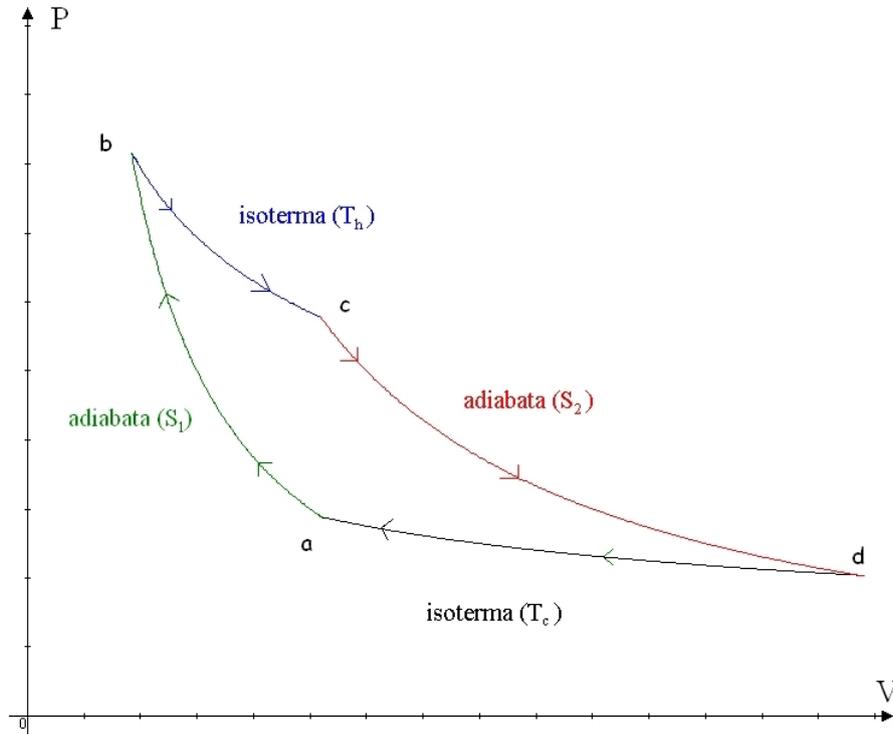


Figura 5.4: Ciclo de Carnot: Presión vs. Volumen.

En la figura 5.2, el proceso $b \rightarrow c$ representa una fuente caliente o *reservoir* de energía; mientras que el proceso $d \rightarrow a$ representa un *reservoir* de fuente fría. El sistema “bota” trabajo: $-W = Q_h + Q_c$. Esto implica que **no todo el calor entregado se puede transformar en trabajo**. Este es el **SEGUNDO PRINCIPIO DE LA TERMODINÁMICA**.

$$\oint dS = \int_1^2 dS + \int_3^4 dS = 0$$

$$\Rightarrow \frac{Q_h}{T_h} + \frac{Q_c}{T_c} = 0$$

$$\Rightarrow \frac{T_h}{T_c} = -\frac{Q_h}{Q_c}$$

$$\Rightarrow T_h = -T_c \frac{Q_h}{Q_c}$$

OJO: $Q_c < 0$

OJO: $Q_h > 0$

Planta de Poder	T_c (°C)	T_h (°C)	ϵ (Carnot)	ϵ_{erp}	ϵ (observado)
Planta de vapor de carbón quemado de West Thurrock (U.K.)	~ 25	565	0,64	0,40	0,36
Reactor Nuclear PHW, CANDU (Canadá)	~ 25	300	0,48	0,28	0,30
Planta de vapor geotermal Larderello (Italia)	80	250	0,32	0,175	0,16

Tabla 5.1: Rendimiento de plantas de poder comparadas con el rendimiento de Carnot y con el rendimiento de un motor endoreversible maximizado para la potencia de salida (ϵ_{erp}).

5.2. Ciclo de Joule

Consideremos un gas ideal haciendo el siguiente ciclo:

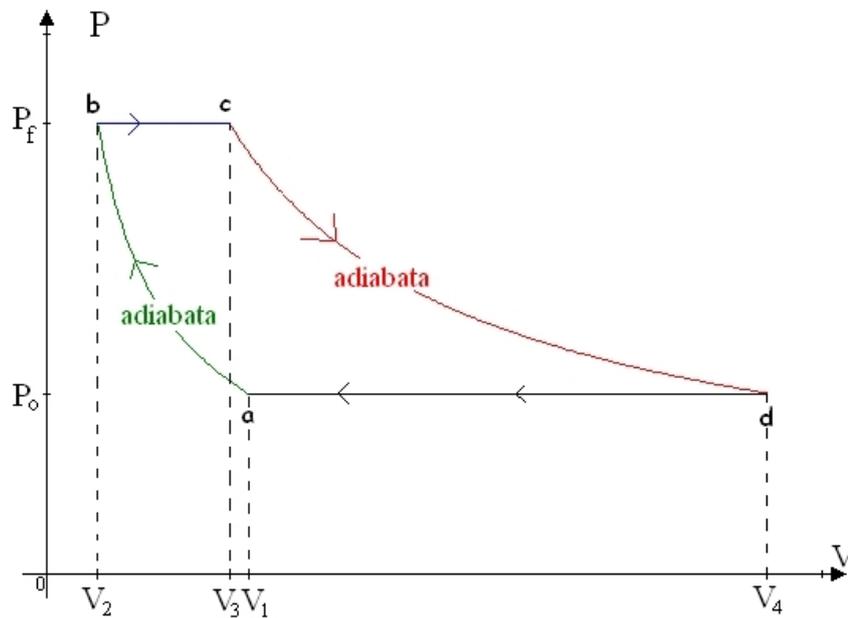


Figura 5.5: Ciclo de Joule: Presión vs. Volumen.

Hay un intercambio de calor en las etapas $b \rightarrow c$ y $d \rightarrow a$.

- Proceso $b \rightarrow c$:

$$\begin{aligned} \delta Q_{b \rightarrow c} &= C_p dT - V dP \\ \Rightarrow \delta Q_{b \rightarrow c} &= C_p dT && \text{ya que } P \text{ es constante} \\ \Rightarrow Q_{b \rightarrow c} &= \int C_p \frac{P}{NR} dV \\ \Rightarrow Q_{b \rightarrow c} &= C_p \frac{P_2}{NR} (V_3 - V_2) > 0 \end{aligned}$$

∴ Entra calor al gas.

- Proceso $d \rightarrow a$:

$$Q_{d \rightarrow a} = C_p \frac{P_1}{NR} (V_1 - V_4) > 0$$

∴ Sale calor del gas.

Calculemos el rendimiento:

$$\eta = \frac{Q_{b \rightarrow c} + Q_{d \rightarrow a}}{Q_{b \rightarrow c}} = 1 + \frac{Q_{d \rightarrow a}}{Q_{b \rightarrow c}} = 1 + \frac{P_1 V_1 - V_4}{P_2 V_3 - V_2} \quad (5.7)$$

Pero en las adiabatas se cumple

$$\begin{cases} P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma \\ P_1 V_4^\gamma = P_2 V_3^\gamma \end{cases}$$

Dividiendo estas ecuaciones, obtenemos $\frac{V_1}{V_4} = \frac{V_2}{V_3}$, que al reemplazar en (5.7), resulta

$$\eta = 1 - \frac{P_1 V_4 \left(1 - \frac{V_1}{V_4}\right)}{P_2 V_3 \left(1 - \frac{V_2}{V_3}\right)} = 1 - \frac{P_1}{P_2} \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

$$\therefore \boxed{\eta = 1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}} \quad (5.8)$$

5.3. Ciclo de Otto

Consideremos un gas ideal haciendo el siguiente ciclo:

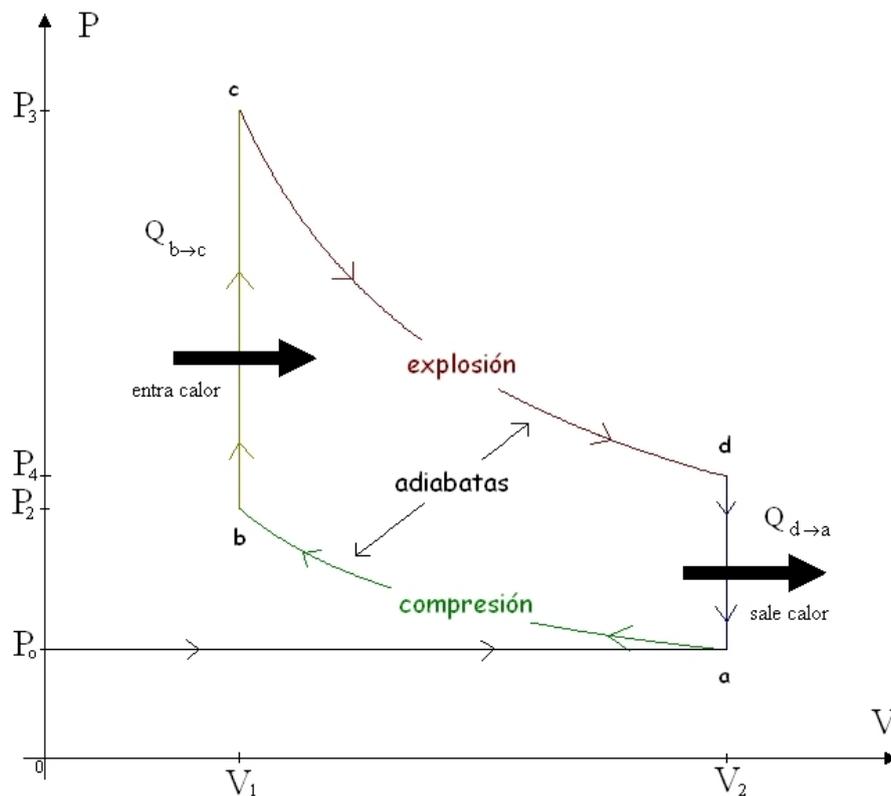


Figura 5.6: Ciclo de Otto: Presión vs. Volumen.

Este ciclo simula motores bencineros de cuatro tiempos, es decir, la mayoría de los motores de los vehículos que circulan por la ciudad.

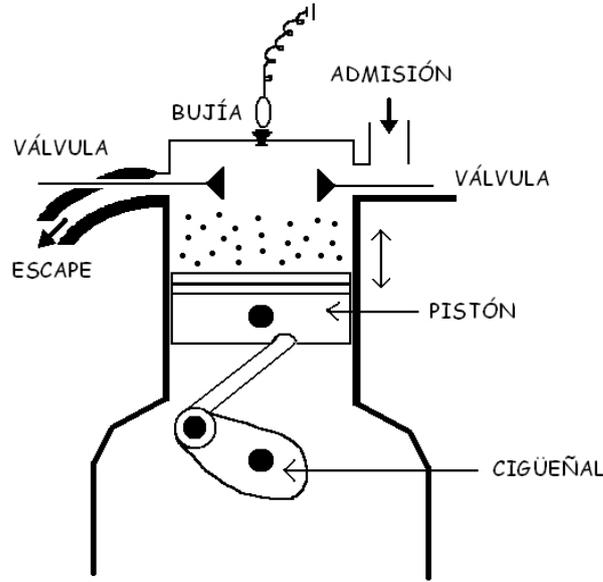


Figura 5.7: Motor de cuatro tiempos.

Las válvulas de admisión dejan entrar mezcla desde el carburador; las de escape, permiten botar los gases de la combustión.

El pistón se mueve hacia arriba y hacia abajo, haciendo rotar el cigüeñal, el que a su vez gira los piñones de la caja de cambio, que transmiten distintas revoluciones a las ruedas vía diferenciales, etc.

El pistón toma una posición de máxima compresión y, en ese momento, la bujía da el “chispazo”. Debido a la enorme presión, el pistón baja, moviendo el cigüeñal. Cuando esto ocurre, ambas válvulas están cerradas.

Antes de la explosión, el pistón “aspira” la mezcla al abrirse, la válvula de admisión; mientras, la válvula de escape se encuentra cerrada.

Para expulsar el producto inservible de la combustión, el sistema debe abrir la válvula de escape. En ese momento, la válvula de admisión se encuentra cerrada.

El ciclo se repite, involucrando nuevamente cambios de volumen, presión y temperatura.

En la figura (5.6), podemos apreciar que en el proceso de $(0, P_o) \rightarrow a$ (donde entra la mezcla), está abierta la válvula de admisión, y cerrada la de escape. En los procesos $a \rightarrow b$ (donde se comprime la mezcla), $b \rightarrow c$ (donde se produce la chispa) y $c \rightarrow d$ (donde ocurre la explosión), ambas válvulas están cerradas. En el proceso $d \rightarrow a$ (donde la energía es entregada), está cerrada la válvula de admisión, mientras que la de escape se encuentra abierta. Finalmente, de $d \rightarrow (0, P_o)$ (donde salen los gases de la combustión), está abierta la válvula de escape; mientras que la de admisión se encuentra cerrada.

Calculemos el rendimiento:

$$\eta = \frac{Q_{b \rightarrow c} + Q_{d \rightarrow a}}{Q_{b \rightarrow c}}.$$

$$\begin{aligned} Q_{b \rightarrow c} &= C_v \int_{T_b}^{T_c} dT \\ &= C_v(T_c - T_b) \end{aligned}$$

El gas es ideal, luego $T = \frac{PV}{NR}$. Con esto,

$$\begin{cases} T_c = \frac{P_3 V_2}{NR} \\ T_b = \frac{P_2 V_2}{NR} \end{cases} \Rightarrow T_c > T_b$$

Esto nos dice que $Q_{b \rightarrow c} > 0$, es decir, entra calor al gas (debido a la chispa).

$$\begin{aligned} Q_{d \rightarrow a} &= C_v \int_{T_d}^{T_a} dT \\ &= C_v (T_a - T_d) \end{aligned}$$

$$\begin{cases} T_a = \frac{P_o V_1}{NR} \\ T_d = \frac{P_4 V_1}{NR} \end{cases} \Rightarrow T_d > T_a$$

Esto nos dice que $Q_{b \rightarrow c} < 0$, es decir, sale calor del gas. Con esto, el rendimiento queda

$$\eta = 1 + \frac{Q_{d \rightarrow a}}{Q_{b \rightarrow c}} = 1 + \frac{C_v (T_a - T_d)}{C_v (T_c - T_b)}$$

Pero $T_b V_2^{\gamma-1} = T_a V_1^{\gamma-1}$ y $T_c V_2^{\gamma-1} = T_d V_1^{\gamma-1}$. Por lo tanto

$$\begin{aligned} (T_b - T_c) V_2^{\gamma-1} &= (T_a - T_d) V_1^{\gamma-1} \\ \Rightarrow \frac{T_a - T_d}{T_c - T_b} &= -\frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} \\ \Rightarrow \eta &= 1 - \frac{V_2^{\gamma-1}}{V_1^{\gamma-1}} \\ \Rightarrow \eta &= 1 - \frac{1}{\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}} \end{aligned}$$

$$\therefore \boxed{\eta \equiv 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}} \quad (5.9)$$

r es llamada la “razón de compresión”.

Nota: En la práctica se necesita $r < 10$ para que no haya pre-encendido.

Si $r = 9$ y $\gamma = 1,5$, entonces $\eta = 1 - \frac{1}{\sqrt{9}} = 0,67 = 67\%$; aunque en la práctica es mucho menor.

5.3.1. Motor de Dos Tiempos

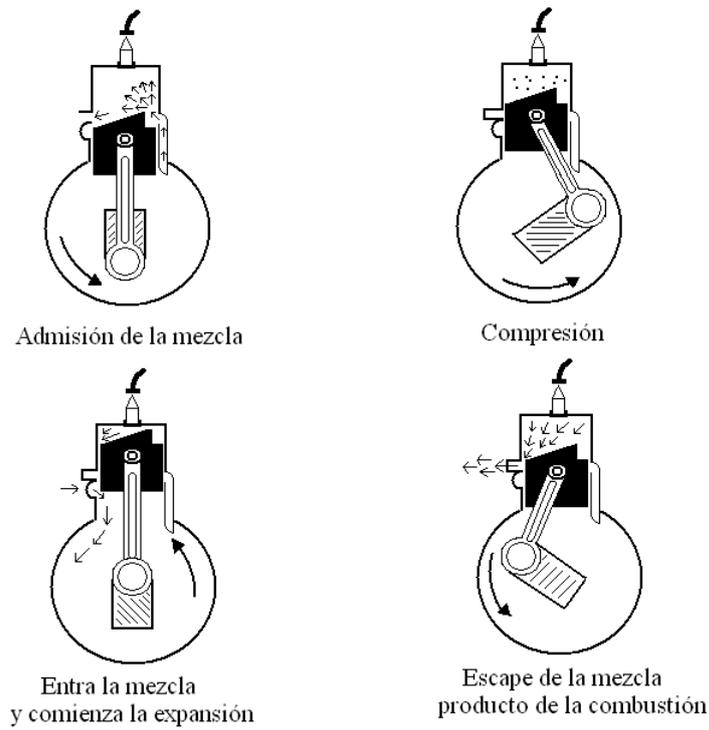


Figura 5.8: Motor de Dos Tiempos.

En una vuelta, el cigüeñal realiza la secuencia de eventos del motor de cuatro tiempos. En el fondo, se están eliminando las etapas de admisión y escape.

5.4. Ciclo de Diesel

Consideremos un gas ideal haciendo el siguiente ciclo:

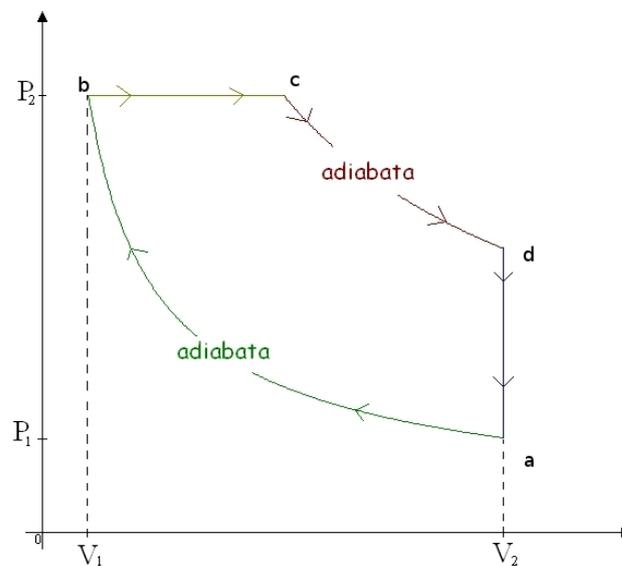


Figura 5.9: Ciclo de Diesel: Presión vs. Volumen.

En el proceso $b \rightarrow c$ ocurre la inyección de petróleo Diesel. Se dosifica para mantener la presión constante (alta presión). Aquí hay auto-encendido.

En el proceso $d \rightarrow a$ se abre la válvula de escape y se le insufla aire para que bote el producto de la combustión.

Para el gas ideal tenemos

$$\begin{cases} Q_{b \rightarrow c} = C_p(T_c - T_b) > 0 \\ Q_{d \rightarrow a} = C_v(T_a - T_d) < 0 \end{cases}$$

Luego

$$\eta = 1 + \frac{C_v(T_a - T_d)}{C_p(T_c - T_b)} = 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{T_d}{T_c} \left(1 - \frac{T_a}{T_d}\right).$$

De la ecuación del gas ideal tenemos

$$\begin{cases} P_2 V_b = NRT_b \\ P_2 V_c = NRT_c \end{cases} \Rightarrow \frac{V_b}{V_c} = \frac{T_b}{T_c}.$$

$$\begin{cases} T_d V_a^{\gamma-1} = T_c V_c^{\gamma-1} \\ T_a V_a^{\gamma-1} = T_b V_b^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{T_a}{T_d} = \frac{T_b V_b^{\gamma-1}}{T_c V_c^{\gamma-1}} \\ \frac{T_d}{T_c} = \frac{V_c^{\gamma-1}}{V_a^{\gamma-1}} \end{cases}$$

Finalmente, el rendimiento resulta ser

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{V_c^{\gamma-1}}{V_a^{\gamma-1}} \frac{\left(1 - \frac{V_b^\gamma}{V_c^\gamma}\right)}{\left(1 - \frac{V_b}{V_c}\right)} \\ &= 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{(V_c/V_a)^\gamma \left(1 - \left(\frac{V_b}{V_c}\right)^\gamma\right)}{(V_c/V_a) \left(1 - \left(\frac{V_b}{V_c}\right)\right)} \\ &= 1 - \frac{1}{\gamma} \frac{\frac{1}{\left(\frac{V_a}{V_c}\right)^\gamma} - \frac{1}{\left(\frac{V_a}{V_b}\right)^\gamma}}{\frac{1}{\left(\frac{V_a}{V_c}\right)} - \frac{1}{\left(\frac{V_a}{V_b}\right)}} \end{aligned}$$

Definiendo la razón de expansión como $r_\epsilon \equiv \frac{V_a}{V_c}$, y la razón de compresión como $r_c \equiv \frac{V_a}{V_b}$.

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{\left(\frac{1}{r_\epsilon}\right)^\gamma - \left(\frac{1}{r_c}\right)^\gamma}{\left(\frac{1}{r_\epsilon}\right) - \left(\frac{1}{r_c}\right)}} \quad (5.10)$$

Por ejemplo, sea $r_c = 15$, $r_\epsilon = 5$, $\gamma = 1,5$. Entonces $\eta = 64\%$, que también es menor en la práctica.

5.5. Cooling Energy Ratio

Definimos *cooling energy ratio* por

$$\omega = \frac{Q_{\text{ABSORBIDO}}}{W_{\text{NETO}}}$$

Analicemos ω para el caso del ciclo de Carnot invertido (refrigerador):

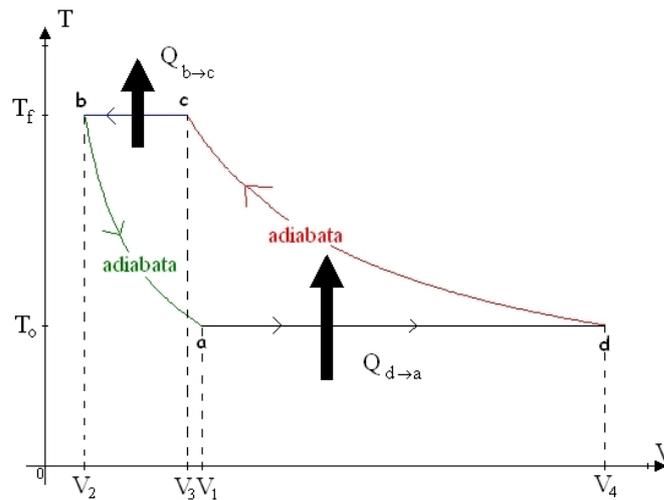


Figura 5.10: Ciclo de refrigeración (ciclo de Carnot invertido)

Aquí, $Q_{a \rightarrow d}$ es el calor absorbido, mientras que el trabajo neto está dado por $(-Q_{a \rightarrow d} - Q_{c \rightarrow b})$. Luego

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{Q_{a \rightarrow d}}{-Q_{a \rightarrow d} - Q_{c \rightarrow b}} \\ &= \frac{-Q_{c \rightarrow b} - W}{W} \\ &= -1 - \frac{Q_{c \rightarrow b}}{W}. \end{aligned}$$

Por ejemplo, sea $\omega = 5$ ($Q_{\text{ABSORBIDO}} = 5$ veces W). En ese caso,

$$\begin{aligned} \omega &= -1 - \frac{Q_{c \rightarrow b}}{W} \\ \Rightarrow 5 &= -1 - \frac{Q_{c \rightarrow b}}{W} \\ \Rightarrow 6 &= \frac{Q_{b \rightarrow c}}{W}. \end{aligned}$$

Esto significa que el calor entregado es de $6W$, seis veces el trabajo neto realizado.

Según (5.1) y (5.2), tenemos, para este caso,

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{Q_{a \rightarrow d}}{-Q_{a \rightarrow d} - Q_{c \rightarrow b}} \\ &= \frac{NRT_o \ln \frac{V_d}{V_a}}{-NRT_o \ln \frac{V_d}{V_a} + NRT_f \ln \frac{V_c}{V_b}} \\ &= \frac{1}{-1 + \frac{T_f}{T_o} \frac{\ln \frac{V_c}{V_b}}{\ln \frac{V_d}{V_a}}} \\ &= \frac{1}{\frac{T_f}{T_o} \ln r_c - 1}, \end{aligned}$$

donde $r_c \equiv \frac{V_c}{V_b}$ es la razón de compresión y $r_e \equiv \frac{V_d}{V_a}$ es la razón de expansión.

Si $r_c = r_e$, ω resulta ser

$$\omega = \frac{1}{\frac{T_f}{T_o} - 1} = \frac{T_o}{T_f - T_o}.$$

Con este resultado, podemos escribir

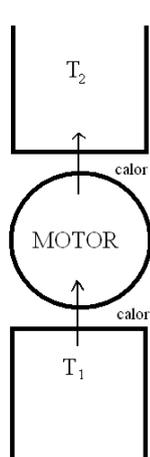
$$W = \frac{Q_{\text{ABSORBIDO}}}{\omega} \Rightarrow W = \frac{Q_{\text{ABSORBIDO}}}{T_o} \cdot (T_f - T_o).$$

Si $T_f \approx T_o$, entonces $W \approx 0$. Esto nos dice que no se requiere trabajo neto para sacarle calor a la fuente a temperatura T_o .

Si $T_f \gg T_o$, se tiene $W \rightarrow \infty$, es decir, cuesta mucho trabajo neto enfriar un poco el sistema.

5.6. Trabajo Máximo

En todo proceso termodinámico, se cumple que $\Delta S \geq 0$. $\Delta S > 0$ si el proceso es irreversible y $\Delta S = 0$ si es reversible.



En este motor, tenemos:

$$\begin{aligned} \Delta Q + \Delta W &= 0 \\ \Rightarrow \Delta Q_{\text{SALE}} + \Delta Q_{\text{ENTRA}} + \Delta W_{\text{NETO}} &= 0 \\ \Delta Q_{\text{SALE}} &= -T_2 \Delta S_2 < 0 \\ \Delta Q_{\text{ENTRA}} &= -T_1 \Delta S_1 > 0 \end{aligned}$$

Figura 5.11: Motor haciendo trabajo

Luego

$$\begin{aligned}
 & \Delta S && \geq 0 \\
 \Rightarrow & \Delta S_1 + \Delta S_2 && \geq 0 \\
 \Rightarrow & \Delta S_1 - \frac{\Delta Q_{\text{SALE}}}{T_2} && \geq 0 \\
 \Rightarrow & \Delta S_1 - \frac{(\Delta Q_{\text{ENTRA}} - \Delta W)}{T_2} && \geq 0 \\
 \Rightarrow & T_2 \Delta S_1 + \Delta Q_{\text{ENTRA}} + \Delta W && \geq 0 \\
 \Rightarrow & T_2 \Delta S_1 + \Delta Q_{\text{ENTRA}} && \geq -\Delta W \\
 \Rightarrow & -\Delta W \leq T_2 \Delta S_1 + \Delta Q_{\text{ENTRA}} \\
 \Rightarrow & -\Delta W \leq (T_2 - T_1) \Delta S_1
 \end{aligned}$$

Este último, es el trabajo que sale del motor (el trabajo obtenible). Esto dice que obtener el máximo trabajo de un sistema, corresponde a un proceso reversible, y además

$$\Delta W_{\text{MAX}} = \Delta Q_{\text{ENTRA}} + T_2 \Delta S_1$$

En la situación anterior, el cuerpo a temperatura T_1 se va enfriando (T_1 disminuye paulatinamente) y el cuerpo a temperatura T_2 se va calentando (T_2 va aumentando paulatinamente). Cuando las temperaturas se igualan, ya no es posible obtener más trabajo.

Tenemos

$$\begin{aligned}
 & \Delta Q_{\text{ENTRA}} + \Delta Q_{\text{SALE}} + \Delta W = 0 \\
 \Rightarrow & -\Delta W = -C_p \int_{T_1}^{T_f} dT - C_p \int_{T_2}^{T_f} dT \\
 & = -C_p(T_f - T_1) - C_p(T_f - T_2) \\
 & = C_p(T_1 + T_2 - 2T_f).
 \end{aligned} \tag{5.11}$$

La ecuación (5.11) representa el máximo trabajo que podemos extraer. En un proceso reversible

$$\begin{aligned}
 & \Delta S_1 + \Delta S_2 && = 0 \\
 \Rightarrow & \frac{\Delta Q_1}{T_1} + \frac{\Delta Q_2}{T_2} && = 0 \\
 \Rightarrow & C_p \int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} + C_p \int_{T_2}^{T_f} \frac{dT}{T} && = 0 \\
 \Rightarrow & \ln \frac{T_f}{T_1} + \ln \frac{T_f}{T_2} && = 0 \\
 \Rightarrow & \ln \left(\frac{T_f}{T_1} \cdot \frac{T_f}{T_2} \right) && = 0 \\
 \Rightarrow & \frac{T_f}{T_1} \cdot \frac{T_f}{T_2} && = 1 \\
 \Rightarrow & T_f && = \sqrt{T_1 \cdot T_2}
 \end{aligned}$$

La temperatura final alcanzada por ambos cuerpos es el proceso reversible es el promedio geométrico de las temperaturas. De este modo, se obtiene el trabajo máximo.

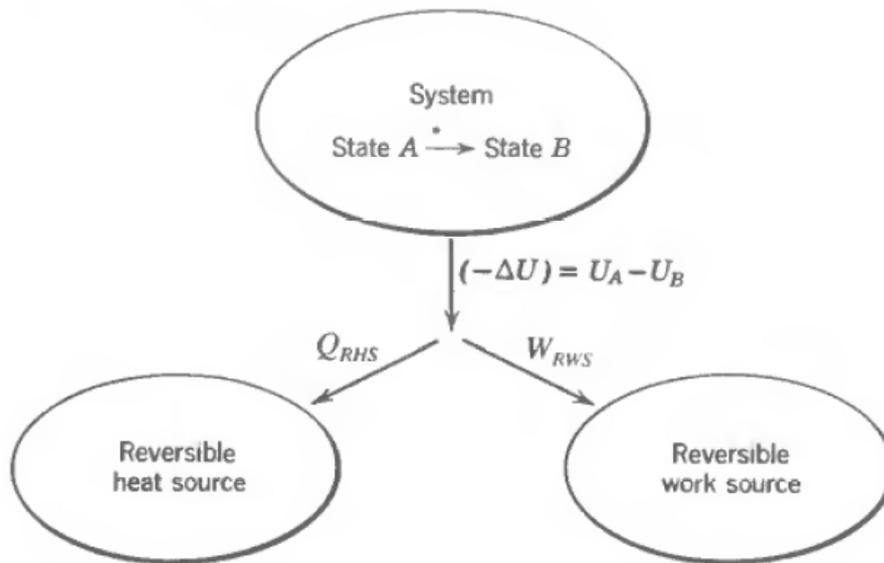


Figura 5.12: Proceso de trabajo máximo. El trabajo entregado W_{RWS} es máximo y el calor entregado Q_{RHS} es mínimo si el proceso completo es reversible ($\Delta S_{TOTAL} = 0$).

Si $U = NCT$,

$$\Delta W_{MAX} = NC \left(T_1 + T_2 - 2\sqrt{T_1 T_2} \right). \quad (5.12)$$

Parte II

Teoría Cinética de los Gases

Capítulo 6

Movimiento de las Partículas

6.1. Origen Microscópico de la Presión

Toda pequeña muestra de gas contiene muchas moléculas idénticas (en el sentido clásico). Si hay N moléculas de masa m , la masa total será de Nm . Si la masa molar (la masa de un mol de moléculas) es δ , tendremos que

$$n = \frac{Nm}{\delta} \equiv \text{NÚMERO DE MOLES} \quad (6.1)$$

En un volumen de $22,4[Lt]$, a una temperatura de $300^\circ K$ y presión de $1[atm]$ hay un mol de átomos. Luego, en la densidad molecular será de

$$\rho = \frac{6,06225 \times 10^{23} [\text{MOLÉCULAS}]}{22,4 \times 10^3 [cm]^3} = 3 \times 10^7 \left[\frac{\text{MOLÉCULAS}}{[\mu m]^3} \right]. \quad (6.2)$$

Las moléculas pueden considerarse como esferas duras en perpetuo y azaroso movimiento, de un diámetro promedio de $2,5 \times 10^{-8}[cm]$.

Las moléculas no interactúan entre ellas hasta que chocan. El choque es elástico, así como el choque contra las paredes del recipiente, las cuales se suponen perfectamente lisas. El movimiento, antes y después de colisionar, es rectilíneo.

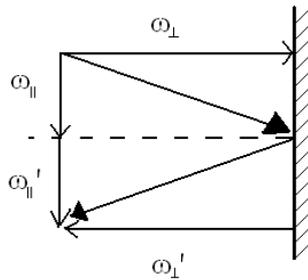


Figura 6.1: Molécula chocando contra una pared.

La situación se muestra en la Figura 6.1, donde el cambio total en la velocidad está dado por

$$\begin{aligned} \Delta w_{\parallel} &= w'_{\parallel} - w_{\parallel} = 0 \\ \Delta w_{\perp} &= w'_{\perp} - w_{\perp} = -w_{\perp} - w_{\perp} = -2w_{\perp} \end{aligned}$$

En ausencia de agentes externos, las moléculas se distribuyen uniformemente.

$$\frac{N}{V} = \frac{\Delta N}{\Delta V} = \frac{dN}{dV}$$

Para que esta última igualdad sea cierta, el diferencial dV debe contener muchas partículas.

No existen direcciones privilegiadas para el movimiento de las moléculas. En todo momento hay tantas partículas moviéndose en una dirección como en otra. (Ojo: no estamos hablando del módulo de la velocidad). No todas las moléculas tienen la misma velocidad (en módulo). Como concluiremos al final del próximo capítulo, hay pocas partículas moviéndose lentamente, y pocas moviéndose rápidamente.

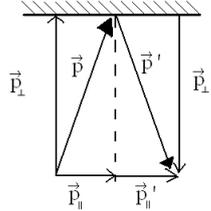


Figura 6.2: Molécula chocando contra una pared.

El cambio de momentum está dado por $\Delta\vec{p} = -2\vec{p}_\perp$. La presión sobre la pared está dada, para un área A , por

$$dP = \frac{dF}{A} = \frac{1}{A} \frac{dp_{\text{TOTAL}}}{d\tau} \quad (6.3)$$

Para conocer el cambio total del momentum total (Δp_{TOTAL}), es necesario conocer la velocidad de cada una de las moléculas que chocan contra la unidad de área por unidad de tiempo.

Denotemos por dN_{w_x} el número de partículas o puntos con componente X de la velocidad comprendida entre w_x y $w_x + dw_x$. Este diferencial será función de w_x . Luego $N_{w_x} = N(w_x)$, por lo tanto

$$dN_{w_x} = \frac{dN_{w_x}}{dw_x} dw_x \quad (6.4)$$

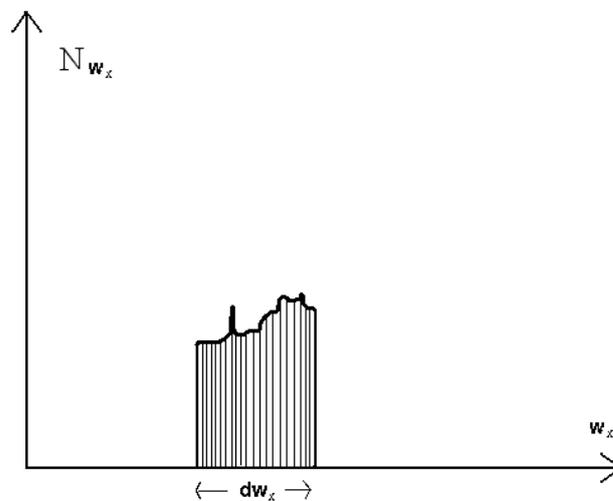


Figura 6.3: Cantidad de partículas con velocidad w_x .

Integrando, podemos conocer el número total de moléculas:

$$N_{w_x} = \int dN_{w_x} = \int_0^{\infty} \frac{dN}{dw_x} dw_x$$

Análogamente, denotamos por $d^2N_{w_x w_y}$ al número de moléculas con velocidades entre $\vec{w} = w_x \hat{x} + w_y \hat{y}$ y $\vec{w} + d\vec{w} = w_x + dw_x \hat{x} + w_y + dw_y \hat{y}$ (Figura 6.4).

$$N_{w_x w_y} = \int dN_{w_x w_y} = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{d^2N_{w_x w_y}}{dw_x dw_y} dw_x dw_y$$

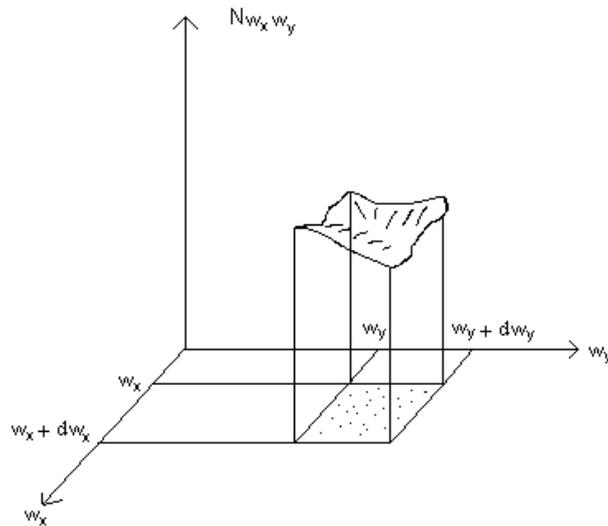


Figura 6.4: Espacio de velocidades bidimensional.

Usando coordenadas polares planas (Figura 6.5), $d^2N_{w\phi}$ representa la cantidad de partículas con velocidades en el área, del espacio de velocidades, $w d\phi dw$. Como la distribución es homogénea,

$$d^2N_{w\phi} = dN_w \frac{d\phi}{2\pi} \quad (6.5)$$

donde dN_w representa la cantidad de partículas con velocidades entre w y $w + dw$, y el factor $\frac{d\phi}{2\pi}$ representa la fracción de moléculas que se encuentran en el ángulo $d\phi$.

En el espacio tridimensional de velocidades (Figura 6.6), todos los puntos de un volumen diferencial tienen sus velocidades comprendidas entre \vec{w} y $\vec{w} + d\vec{w}$. A la cantidad de partículas en este volumen la llamaremos $d^3N_{w\theta\phi}$.

Definimos el ángulo sólido como

$$d\Omega \equiv \frac{\text{ÁREA SUBTENDIDA}}{w^2} = \frac{w \sin \theta d\phi \cdot w d\theta}{w^2} = \sin \theta d\phi d\theta$$

Por homogeneidad,

$$d^3N_{w\theta\phi} = dN_w \frac{d\Omega}{4\pi} = dN_w \frac{\sin \theta d\phi d\theta}{4\pi} \quad (6.6)$$

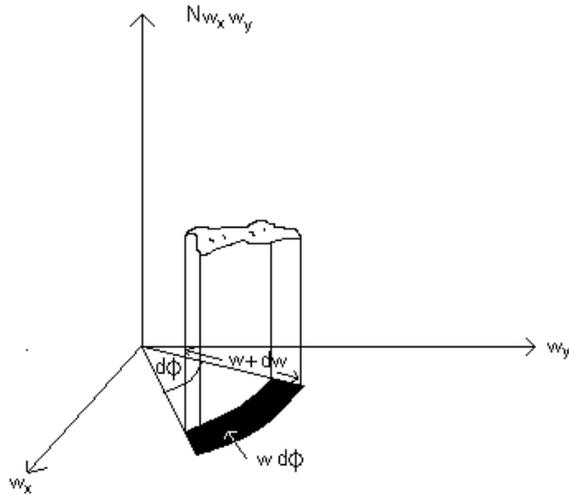


Figura 6.5: Espacio de velocidades bidimensional en coordenadas polares.

Luego

$$N = \int d^3 N_{w\theta\phi}.$$

6.2. Choques Contra una Pared

Consideremos el cilindro diferencial definido en la Figura 6.7. Aquí, $d\tau$ es un intervalo infinitesimal de tiempo, por lo que el largo del cilindro es $w d\tau$, y su área basal, dA . Es claro que todas las moléculas dentro de este cilindro chocan con el área dA , a menos que sean expulsadas por otras moléculas. Para que esto no suceda, tomamos $d\tau$ lo suficientemente pequeño. Estamos suponiendo que el espacio es homogéneo, por lo que

$$\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{dN}{dV} \\ \Rightarrow \frac{dN}{N} &= \frac{dV}{V} = \frac{dA \cdot w d\tau \cos \theta}{V} \end{aligned} \tag{6.7}$$

Luego el número de moléculas provenientes del cilindro, golpeando el área dA , será

$$d^3 N_{w\theta\phi} \left(\frac{dV}{V} \right) \tag{6.8}$$

El cambio en el momentum en la colisión está dado por $\Delta p = -2mw \cos \theta$. Reemplazando (6.6) y (6.7), el cambio total del momentum queda determinado por

$$\begin{aligned} dp_{\text{TOTAL}} &= \left[\begin{array}{l} \text{número de moléculas en} \\ \text{el ángulo sólido } d\Omega \text{ con} \\ \text{velocidad } w \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{l} \text{Fracción de estas} \\ \text{moléculas golpeando la} \\ \text{pared} \end{array} \right] \cdot \left[\begin{array}{l} \text{Cambio de mo-} \\ \text{mentum debido} \\ \text{al choque} \end{array} \right] \\ &= d^3 N_{w\theta\phi} \cdot \frac{dV}{V} \cdot (-2mw \cos \theta) \\ &= dN_w \cdot \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} \cdot \frac{dA \cdot w d\tau \cos \theta}{V} \cdot (-2mw \cos \theta) \end{aligned}$$

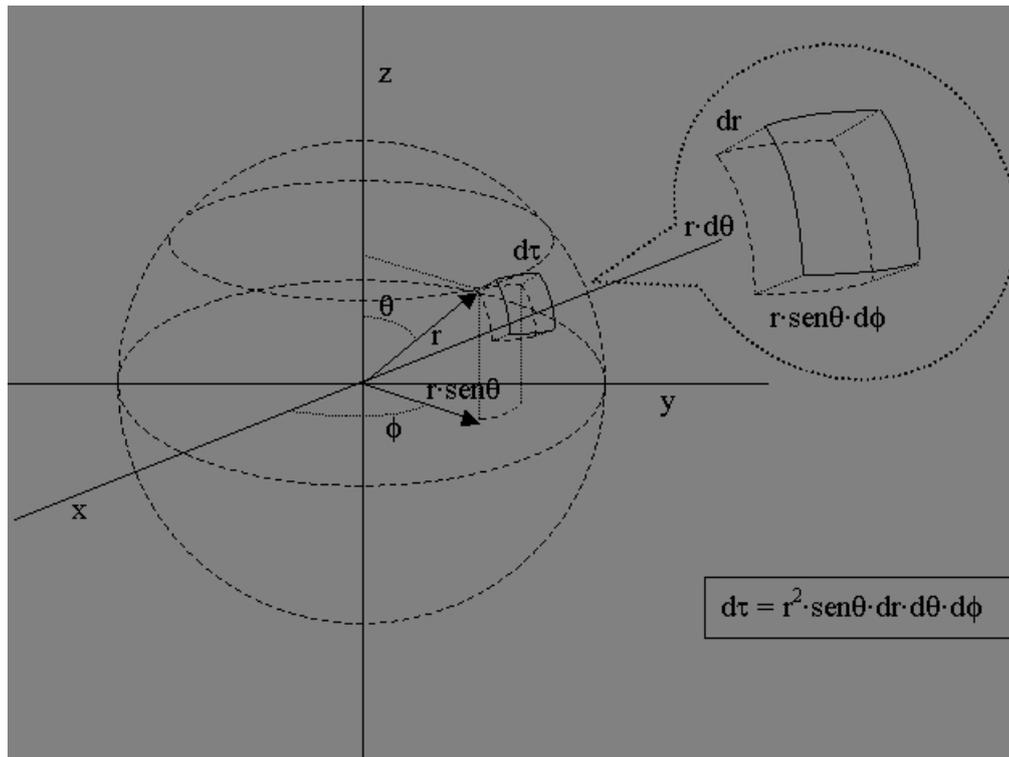


Figura 6.6: Espacio de velocidades tridimensional

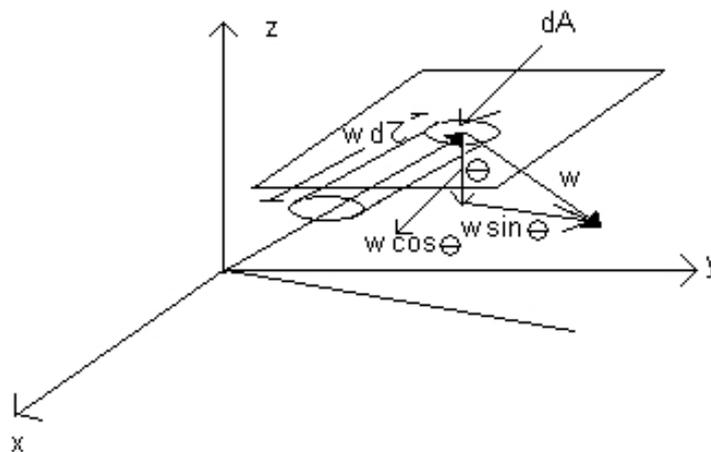


Figura 6.7: Choques contra una Pared.

Luego, de (6.3), concluimos que el cambio en la presión estará dado por

$$\begin{aligned}
dP_w &= \frac{1}{dA} \frac{1}{d\tau} (-dp_{\text{TOTAL}}) \\
&= \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{dA} \frac{1}{d\tau} dN_w \cdot \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} \cdot \frac{dA \cdot w d\tau \cos \theta}{V} \cdot (2mw \cos \theta) \\
&= \frac{dN_w}{4\pi V} 2mw^2 \int_0^{2\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta d\phi \quad (u = -\cos \theta) \\
&= \frac{dN_w}{4\pi V} 2mw^2 2\pi \int_{-1}^0 u^2 du \\
&= \frac{dN_w}{V} mw^2 \left(\frac{u^3}{3} \Big|_{-1}^0 \right) \\
&= \frac{dN_w}{V} mw^2 \frac{1}{3}
\end{aligned}$$

Considerando todos los posibles w tal que $0 < w < \infty$,

$$PV = \frac{1}{3} \int mw^2 dN_w = \frac{m}{3} \int_0^\infty w^2 \left(\frac{dN_w}{dw} \right) dw \quad (6.9)$$

$\frac{dN_w}{dw}$ representa la distribución de los módulos de las velocidades. Recordemos que

$$\int dN_w = N,$$

es decir,

$$\frac{1}{N} \int \frac{dN_w}{dw} dw = 1, \quad (6.10)$$

lo que nos da un sentido probabilístico de $\frac{1}{N} \frac{dN_w}{dw}$: nos dice cuál es la probabilidad de que una molécula tenga un módulo de velocidad igual a w .

Para calcular promedios con variables continuas, como, por ejemplo, el promedio de notas, usamos la expresión

$$\langle n \rangle = \frac{\sum_{n=1}^N nP(n)}{\sum_{n=1}^N P(n)}, \quad (6.11)$$

donde $P(n)$ es la cantidad de veces que aparece la variable (nota) n . Luego, el denominador es claramente N . En un continuo, tendremos

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} xP(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx}, \quad (6.12)$$

donde el denominador, al igual que en el caso discreto, es el total de “notas”, o cantidad de variables. Si $\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = N \in \mathbb{R}$, definimos $P_o(x) = \frac{1}{N} P(x)$, con lo cual

$$\int_{-\infty}^{\infty} P_o(x) dx = 1 \quad (6.13)$$

y, de esta forma, podemos asociar $P_o(x) dx$ a la probabilidad de encontrar la variable x en un intervalo dx , es decir, $P_o(x)$ es la *densidad de probabilidad* en un punto x . Haciendo estas consideraciones, podemos expresar el promedio como

$$\langle x \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x P_o(x) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} P_o(x) dx} = \int_{-\infty}^{\infty} x P_o(x) dx \quad (6.14)$$

Tomando (6.14) como la definición de promedio, podemos considerar, ahora, el promedio del cuadrado de las velocidades como

$$\langle w^2 \rangle = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} w^2 \frac{dN_w}{dw} dw \quad (6.15)$$

donde, como vimos en (6.10), $P_o(w) = \frac{1}{N} \frac{dN_w}{dw}$. Al reemplazar este promedio en (6.9), obtenemos

$$\begin{aligned} PV &= \frac{1}{3} Nm \langle w^2 \rangle \\ &= \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle \right) \\ &= \frac{2}{3} N \langle \text{ENERGÍA CINÉTICA POR MOLÉCULA} \rangle \end{aligned}$$

Pero, como vimos en (2.3), $PV = NRT$, donde

$$R = 8,3143 \left[\frac{J}{mol \text{ } ^\circ K} \right] = 1,3807 \times 10^{-23} \left[\frac{J}{^\circ K} \right] = k_B$$

es la constante de Boltzmann, y N es el número de moles de moléculas. Luego

$$\begin{aligned} Nk_B T &= \frac{1}{3} Nm \langle w^2 \rangle \\ \Rightarrow \frac{3}{2} k_B T &= \frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle \end{aligned} \quad (6.16)$$

Nota: En este gas sólo se considera la energía cinética de traslación:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m \langle w^2 \rangle &= \frac{1}{2} m \langle w_x^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle w_y^2 \rangle + \frac{1}{2} m \langle w_z^2 \rangle \\ &= \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T + \frac{1}{2} k_B T \\ &= \frac{3}{2} k_B T \end{aligned}$$

Esto nos dice que hay una equipartición de la energía.

Capítulo 7

Fórmula de Maxwell Para la Distribución de Velocidades

7.1. Deducción de la Ecuación

Consideremos el espacio de velocidades. Del total de N moléculas, denotemos por dN_{w_x} el número de partículas o puntos con componente X de la velocidad comprendida entre w_x y $w_x + dw_x$. Geométricamente, dN_{w_x} representa la cantidad de puntos que hay en la capa de espesor dw_x de la Figura 7.1. La fracción del número total N que hay en la capa es

$$\frac{dN_{w_x}}{N}$$

Este diferencial dependerá de la capa considerada, es decir, dependerá de w_x . Si el espesor es pequeño la fracción será proporcional a este espesor. Es decir, tendremos

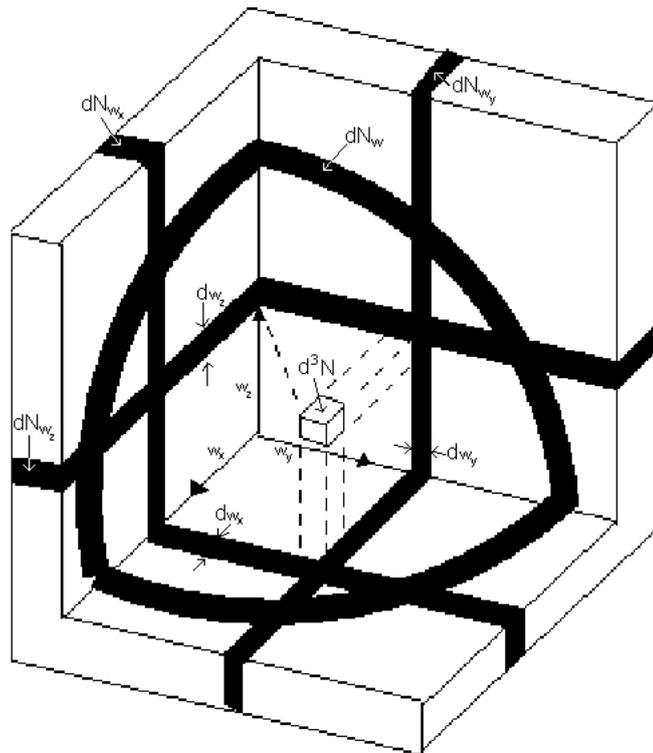


Figura 7.1: Espacio de velocidades tridimensional

$$\frac{dN_{w_x}}{N} = f(w_x)dw_x \quad (7.1)$$

Por lo tanto, el número de moléculas con velocidades en X entre w_x y $w_x + dw_x$ es

$$dN_{w_x} = Nf(w_x)dw_x \quad (7.2)$$

Como todas las direcciones son igualmente posibles,

$$\frac{dN_{w_y}}{N} = f(w_y)dw_y \quad (7.3)$$

$$\frac{dN_{w_z}}{N} = f(w_z)dw_z \quad (7.4)$$

Ahora, nos interesa saber la fracción del número total de moléculas con velocidades en X entre w_x y $w_x + dw_x$ que, al mismo tiempo, tienen velocidades en Y entre w_y y $w_y + dw_y$. La suposición de MAXWELL fué que la fracción del número total de moléculas que posee velocidades en cierto rango, es la misma fracción que la de un subgrupo, siempre que el subgrupo sea lo suficientemente grande. Es decir, del grupo de moléculas con velocidades en X entre w_x y $w_x + dw_x$, el cual contiene dN_{w_x} moléculas (ver Figura 7.1), tomamos el subgrupo con velocidades en Y entre w_y y $w_y + dw_y$ (el cual contiene $d^2N_{w_x w_y}$ moléculas); y afirmamos que la fracción de moléculas con velocidades en Y entre w_y y $w_y + dw_y$ de este grupo, es la misma que la fracción de moléculas con velocidades en Y entre w_y y $w_y + dw_y$ del número total de moléculas.

Para establecer una analogía, digamos que la fracción de mujeres mayores de cuarenta años, del total de habitantes en Chile, es $\frac{2}{5}$, es decir, cada 5 habitantes, hay 2 mujeres mayores de cuarenta. Lo que estamos afirmando es que si tomamos el subgrupo "habitantes de Temuco", por ejemplo, encontraremos que la cantidad de mujeres mayores de cuarenta dividida por la cantidad de habitantes de Temuco, será también $\frac{2}{5}$, ya que la población está distribuída homogéneamente y Temuco contiene una cantidad lo suficientemente grande de habitantes como para hacer esta estadística.

La fracción del número de moléculas con velocidades en X entre w_x y $w_x + dw_x$ que, al mismo tiempo, tienen velocidades en Y entre w_y y $w_y + dw_y$, es

$$\frac{d^2N_{w_x w_y}}{dN_{w_x}},$$

ya que el total de moléculas en este grupo es dN_{w_x} . Por la condición de MAXWELL, esta fracción será igual a la fracción del número total de moléculas con velocidades en Y entre w_y y $w_y + dw_y$, dada por (7.3),

$$\frac{dN_{w_y}}{N} = f(w_y)dw_y$$

Por lo tanto

$$d^2N_{w_x w_y} = dN_{w_x} f(w_y)dw_y \quad (7.5)$$

Pero, por la ecuación (7.2), $dN_{w_x} = Nf(w_x)dw_x$. Luego

$$d^2N_{w_x w_y} = Nf(w_x)f(w_y)dw_x dw_y \quad (7.6)$$

Geoméricamente, $d^2N_{w_x w_y}$ representa el número de puntos en aquella parte del espacio de velocidades que es común a las dos franjas perpendiculares a los ejes w_x y w_y respectivamente. Podemos verlo como el área de la intersección en la Figura 6.4, o como la cara paralela al plano $w_x - w_y$ del cubo de la Figura 7.1. Tiene la forma de un prisma de sección recta rectangular (ya que no necesariamente $dw_x = dw_y$) y se extiende desde $-\infty$ a ∞ en el eje w_z .

Por el mismo razonamiento anterior, el número de moléculas que tienen simultáneamente velocidades en X entre w_x y $w_x + dw_x$, velocidades en Y entre w_y y $w_y + dw_y$, y velocidades en Z entre w_z y $w_z + dw_z$, será

$$d^3 N_{w_x w_y w_z} = N f(w_x) f(w_y) f(w_z) dw_x dw_y dw_z \quad (7.7)$$

Este es el número de moléculas en el elemento de volumen $dw_x dw_y dw_z$ de la Figura 7.1, es decir, el elemento de volumen común al prisma vertical y la franja de ancho dw_z .

Denotando por ρ la densidad de moléculas en el espacio de velocidades, tenemos

$$\rho \equiv \frac{d^3 N_{w_x w_y w_z}}{dw_x dw_y dw_z} = N f(w_x) f(w_y) f(w_z) \quad (7.8)$$

Consideremos ahora un segundo elemento de volumen próximo al anteriormente considerado, en el que, en general, la densidad es diferente a la del primero. La variación en la densidad estará dada por

$$d\rho = \frac{\partial \rho}{\partial w_x} dw_x + \frac{\partial \rho}{\partial w_y} dw_y + \frac{\partial \rho}{\partial w_z} dw_z \quad (7.9)$$

Como $f(w_x)$ dependo sólo de w_x , y $f(w_y)$ y $f(w_z)$ son independientes de w_x , por (7.8) tenemos

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial w_x} &= N \left(\frac{d}{dw_x} f(w_x) \right) f(w_y) f(w_z) \\ &= N f'(w_x) f(w_y) f(w_z) \end{aligned}$$

Del mismo modo,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial w_y} &= N f(w_x) f'(w_y) f(w_z) \\ \frac{\partial \rho}{\partial w_z} &= N f(w_x) f(w_y) f'(w_z) \end{aligned}$$

Consideremos el caso en que el segundo elemento de volumen está en la misma capa esférica que el primero. En este caso $d\rho = 0$ y, usando las ecuaciones anteriores, tenemos

$$\frac{f'(w_x)}{f(w_x)} dw_x + \frac{f'(w_y)}{f(w_y)} dw_y + \frac{f'(w_z)}{f(w_z)} dw_z = 0 \quad (7.10)$$

Pero si el elemento de volumen se encuentra en la misma capa que el primero,

$$w^2 = w_x^2 + w_y^2 + w_z^2 = cte, \quad (7.11)$$

por lo cual

$$w_x dw_x + w_y dw_y + w_z dw_z = 0 \quad (7.12)$$

Esto nos dice que si nos mantenemos en la misma capa, dw_x , dw_y y dw_z son linealmente dependientes. Empleando el método de los **multiplicadores de LAGRANGE** podemos combinar las ecuaciones (7.10) y (7.12) y obtener una ecuación que se cumpla para valores cualquiera de dw_x , dw_y y dw_z . Para ello, multipliquemos (7.12) por una constante $\lambda = m\beta$ que determinaremos después (donde m es la masa del gas) y sumemos el resultado a (7.10). De esta manera,

$$\left(\frac{f'(w_x)}{f(w_x)} + \lambda w_x \right) dw_x + \left(\frac{f'(w_y)}{f(w_y)} + \lambda w_y \right) dw_y + \left(\frac{f'(w_z)}{f(w_z)} + \lambda w_z \right) dw_z = 0 \quad (7.13)$$

Como dw_x , dw_y y dw_z son linealmente dependientes, podemos asignar a λ un valor tal que haga

$$\frac{f'(w_x)}{f(w_x)} + \lambda w_x = 0 \quad (7.14)$$

En este caso, (7.13) se reduce a

$$\left(\frac{f'(w_y)}{f(w_y)} + \lambda w_y \right) dw_y + \left(\frac{f'(w_z)}{f(w_z)} + \lambda w_z \right) dw_z = 0 \quad (7.15)$$

Que los diferenciales sean linealmente dependientes significa que por lo menos uno de los coeficientes es distinto de cero. Sin pérdida de generalidad, podemos considerar $w_x \neq 0$, por lo que, de (7.12), tenemos que

$$dw_x = -\frac{w_y}{w_x} dw_y - \frac{w_z}{w_x} dw_z,$$

lo que nos dice que tenemos sólo una variable dependiente y dos independientes. Podemos considerar independientes dos cualesquiera (en este caso dw_y y dw_z), por lo cual los coeficientes en (7.13) son cero:

$$\frac{f'(w_y)}{f(w_y)} + \lambda w_y = 0 \quad (7.16)$$

$$\frac{f'(w_z)}{f(w_z)} + \lambda w_z = 0 \quad (7.17)$$

Por lo tanto, la ecuación (7.10) se satisface para cualquier valor de w_x , w_y y w_z , ya que los tres coeficientes son nulos (para un valor particular de λ). Usando este hecho, podemos ahora determinar la función f :

$$\begin{aligned} & \frac{1}{f(w_x)} \frac{d}{dw_x} f(w_x) + \lambda w_x = 0 \\ \Rightarrow & \frac{d(f(w_x))}{f(w_x)} = -\lambda w_x dw_x \\ \Rightarrow & \int \frac{d(f(w_x))}{f(w_x)} = -\int \lambda w_x dw_x \\ \Rightarrow & \ln f(w_x) = -\frac{\lambda}{2} w_x^2 + \ln \alpha_1 \end{aligned}$$

donde $\ln \alpha_1$ es la constante de integración. Luego, aplicando la función exponencial y recordando que $\lambda = m\beta$,

$$f(w_x) = \alpha_1 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m w_x^2\right) \quad (7.18)$$

Haciendo el mismo razonamiento para los otros dos coeficientes, obtenemos

$$f(w_y) = \alpha_2 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m w_y^2\right) \quad (7.19)$$

$$f(w_z) = \alpha_3 \exp\left(-\beta \frac{1}{2} m w_z^2\right) \quad (7.20)$$

Reemplazando estas últimas tres ecuaciones en (7.7), obtenemos

$$d^3 N_{w_x w_y w_z} = N \alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 e^{(-\beta \frac{1}{2} m w_x^2)} e^{(-\beta \frac{1}{2} m w_y^2)} e^{(-\beta \frac{1}{2} m w_z^2)} dw_x dw_y dw_z \quad (7.21)$$

Con esto, y definiendo $\alpha_1\alpha_2\alpha_3 \equiv A^3$, la densidad ρ de (7.8) queda determinada por

$$\rho = \frac{d^3 N_{w_x w_y w_z}}{dw_x dw_y dw_z} = NA^3 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m(w_x^2 + w_y^2 + w_z^2)\right)$$

y reemplazando (7.11),

$$\rho = N\alpha^3 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m w^2\right) \quad (7.22)$$

Pero como vimos en (6.6),

$$d^3 N = dN_w \frac{d\Omega}{4\pi} = dN_w \frac{\sin\theta}{4\pi} d\phi d\theta$$

y, además,

$$dw_x dw_y dw_z = dV = w^2 \sin\theta dw d\theta d\phi$$

Luego

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{d^3 N_{w_x w_y w_z}}{dw_x dw_y dw_z} = NA^3 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m w^2\right) \\ \Rightarrow \frac{dN_w \frac{\sin\theta}{4\pi} d\phi d\theta}{w^2 \sin\theta dw d\theta d\phi} &= NA^3 \exp\left(-\frac{1}{2}\beta m w^2\right) \\ \Rightarrow \frac{dN_w}{dw} &= 4\pi w^2 NA^3 e^{-\frac{1}{2}\beta m w^2} \end{aligned}$$

Como el lector recordará, en (6.10) vimos que $\frac{1}{N} \frac{dN_w}{dw}$ tiene un sentido probabilístico, ya que su integral sobre todo el espacio es uno, y representa la probabilidad de que una molécula tenga velocidad w . Luego

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \int_0^\infty \frac{dN_w}{dw} dw &= 1 \\ \Rightarrow N &= 4\pi NA^3 \int_0^\infty w^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m w^2} dw \end{aligned}$$

Definiendo $\alpha = \frac{1}{2}\beta m$,

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{1}{4\pi A^3} &= \int_0^\infty w^2 e^{-\alpha w^2} dw \\ \Rightarrow \frac{1}{4\pi A^3} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty e^{-\alpha w^2} dw \end{aligned}$$

Procedamos a resolver la integral:

$$\begin{aligned}
\int_0^\infty e^{-\alpha w^2} dw &= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \int_0^\infty e^{-u^2} du \\
&= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\left(\int_0^\infty e^{-u^2} du\right)^2} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\left(\int_0^\infty e^{-x^2} dx\right) \left(\int_0^\infty e^{-y^2} dy\right)} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-x^2} e^{-y^2} dx dy} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \sqrt{\int_0^\infty \int_0^\infty e^{-(x^2+y^2)} dx dy} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{1}{2} \sqrt{\int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty e^{-(x^2+y^2)} dx dy} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{1}{2} \sqrt{\int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{-r^2} (r dr) d\theta} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{1}{2} \sqrt{\int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{-r^2} \frac{1}{2} dr^2 d\theta} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} \int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{-r^2} dr^2 d\theta} \\
&= \frac{1}{\sqrt{\alpha}} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{2} 2\pi \int_0^\infty e^{-u} du} \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \sqrt{-e^{-u} \Big|_0^\infty} \\
&= \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}
\end{aligned}$$

Luego

$$\begin{aligned}
\frac{1}{4\pi A^3} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty e^{-\alpha w^2} dw \\
\Rightarrow \frac{1}{4\pi A^3} &= -\frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \right) \\
\Rightarrow \frac{1}{4\pi A^3} &= -\frac{1}{2} \sqrt{\pi} \frac{\partial}{\partial \alpha} \alpha^{-\frac{1}{2}} \\
\Rightarrow \frac{1}{4\pi A^3} &= \frac{1}{4} \sqrt{\pi} \alpha^{-\frac{3}{2}} \\
\Rightarrow 4\pi A^3 &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \alpha^{\frac{3}{2}} \\
\Rightarrow A^3 &= \left(\frac{\alpha}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \\
\Rightarrow A^3 &= \left(\frac{\frac{1}{2} \beta m}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}}
\end{aligned}$$

Con esto, la probabilidad de que una molécula tenga velocidad w queda expresada como

$$\frac{dN_w}{dw} = 4\pi w^2 N \left(\frac{\frac{1}{2}\beta m}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta m w^2} \quad (7.23)$$

Para determinar β , tomemos la ecuación (6.15) y reemplacemos en ella la última ecuación:

$$\begin{aligned} \langle w^2 \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^\infty w^2 \frac{dN_w}{dw} dw \\ &= \frac{1}{N} \int_0^\infty w^2 4\pi w^2 N \left(\frac{\frac{1}{2}\beta m}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}\beta m w^2} dw \\ &= 4\pi \left(\frac{\frac{1}{2}\beta m}{\pi} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty w^4 N e^{-\frac{1}{2}\beta m w^2} dw \\ &= \frac{3}{m\beta} \end{aligned}$$

Pero por (6.16)

$$\begin{aligned} \frac{3}{2}k_B T &= \frac{1}{2}m \langle w^2 \rangle \\ \Rightarrow \frac{1}{2}m \frac{3}{m\beta} &= \frac{3}{2}k_B T \\ \Rightarrow \beta &= \frac{1}{k_B T} \end{aligned}$$

Finalmente, la probabilidad de que una molécula tenga velocidad w está completamente determinada y su expresión es

$$\boxed{\frac{dN_w}{dw} = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2}m \frac{w^2}{k_B T}}} \quad (7.24)$$

Ésta es la llamada *Distribución de Maxwell-Boltzmann*

7.2. Problemas



PROBLEMA 1



Muestre que el número de moléculas N_T que golpean una unidad de área de una pared de un recipiente que contiene gas ideal a temperatura T en una unidad de tiempo, es

$$N_T = \frac{N \langle w \rangle}{4V} \quad \text{con} \quad \langle w \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (7.25)$$

El número de moléculas golpeando el área dA en un intervalo de tiempo $d\tau$ es, como vimos en (6.8),

$$d^3 N_{w\theta\phi} \frac{dV}{V}$$

con $dV = dA w d\tau \cos \theta$. Integrando por sobre todo el espacio, obtenemos que la cantidad de moléculas que golpean un área dA de la pared en un tiempo $d\tau$ es

$$\begin{aligned} N_T &= \iiint d^3 N_{w\theta\phi} \left(\frac{dV}{V} \right) \\ &= \iiint \left(dN_w \frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} \right) \left(\frac{w \cos \theta}{V} \right) \\ &= \iiint \left(\frac{dN_w}{dw} dw \right) \left(\frac{\sin \theta d\theta d\phi}{4\pi} \right) \left(\frac{w \cos \theta}{V} \right) \\ &= \int_0^\infty \frac{dN_w}{dw} w dw \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin \theta \cos \theta}{4\pi} \frac{d\theta}{V} \int_0^{2\pi} d\phi \\ &= N \langle w \rangle \frac{1}{4\pi V} 2\pi \int_0^1 \sin \theta d(\sin \theta) \\ &= \frac{N \langle w \rangle}{2V} \int_0^1 u du \\ &= \frac{N \langle w \rangle}{4V} \end{aligned}$$

Calculemos $\langle w \rangle$ usando la Distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$\begin{aligned} \langle w \rangle &= \frac{1}{N} \int_0^\infty w \frac{dN_w}{dw} dw \\ &= \frac{1}{N} \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty w^3 e^{-\frac{1}{2} \frac{mw^2}{k_B T}} dw \quad (7.26) \end{aligned}$$

El problema se reduce a calcular la integral. Definiendo $\alpha \equiv \frac{1}{2} \frac{m}{k_B T}$ se tiene

$$\begin{aligned} \int_0^\infty w^3 e^{-\frac{1}{2} \frac{mw^2}{k_B T}} dw &= \int_0^\infty w^3 e^{-\alpha w^2} dw \\ &= - \int_0^\infty w \frac{\partial}{\partial \alpha} e^{-\alpha w^2} dw \\ &= - \frac{\partial}{\partial \alpha} \int_0^\infty w e^{-\alpha w^2} dw \\ &= - \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(-\frac{1}{2\alpha} e^{-\alpha w^2} \right) \Big|_0^\infty \\ &= - \frac{\partial}{\partial \alpha} \left(\frac{1}{2\alpha} \right) \\ &= \frac{1}{2\alpha^2} \\ &= \frac{1}{2 \left(\frac{1}{2} \frac{m}{k_B T} \right)^2} \\ &= \frac{2k_B^2 T^2}{m^2} \end{aligned}$$

Reemplazando esta integral en (7.26), obtenemos

$$\begin{aligned} \langle w \rangle &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty w^3 e^{-\frac{1}{2} \frac{mw^2}{k_B T}} dw \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{2k_B^2 T^2}{m^2} \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{m^{\frac{3}{2}}}{2^{\frac{3}{2}} k_B^{\frac{3}{2}} T^{\frac{3}{2}}} \frac{2k_B^2 T^2}{m^2} \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{k_B^{\frac{1}{2}} T^{\frac{1}{2}}}{2^{\frac{1}{2}} m^{\frac{1}{2}}} \\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{k_B T}{2m} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \end{aligned}$$

Finalmente, la cantidad de moléculas que chocan por unidad de área y por unidad de tiempo es

$$N_T = \frac{N}{4V} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (7.27)$$

Para tener una idea, digamos que el gas está a una temperatura de $T = 300^\circ K$, a una presión $P = 1 [atm]$, y que su masa sea $m = 10^{-26} [Kg]$. Por la ecuación fundamental de los gases,

$$PV = Nk_B T \Rightarrow N = \frac{PV}{k_B T}$$

Entonces la cantidad de moléculas que golpean el recipiente el área dA en un tiempo $d\tau$ es

$$\begin{aligned} N_T &= \frac{N \langle w \rangle}{4V} \\ &= \frac{1}{4V} \frac{PV}{k_B T} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \\ &= \frac{P}{4} \sqrt{\frac{8}{k_B T \pi m}} \\ &= 6,28 \times 10^{27} \left[\frac{\text{MOLÉCULAS}}{m^2 \cdot s} \right] \\ &= 10428,18 \left[\frac{\text{MOLES DE MOLÉCULAS}}{m^2 \cdot s} \right] \end{aligned}$$

Esto significa que a una plancha de un metro cuadrado la golpean 10428,18 moles de moléculas en cada segundo. Si se considera un círculo de $1[mm]$ de diámetro en la pared del recipiente, a esta área la estarán golpeando 0,033 moles de moléculas en cada segundo, o, en otras palabras, 2×10^{22} moléculas en cada segundo.



PROBLEMA 2:



Un recipiente de volumen V contiene un gas que se mantiene a temperatura constante. El gas se escapa por un agujero de área A . La presión externa es tan pequeña que ninguna molécula vuelve a entrar al recipiente. Muestre que la presión en cualquier instante t está dada por $P = P_o e^{-k't}$, donde P_o es la presión en $t = 0$. Calcule, además, k' en términos de V , A y $\langle w \rangle$.

y eligiendo $t_o = 0$,

$$\ln \frac{N}{N_o} = -\frac{A \langle w \rangle}{4V} t$$

$$\Rightarrow N = N_o e^{-\frac{A \langle w \rangle}{4V} t}$$

Sabemos que el número de moléculas que golpean la unidad de área en una unidad de tiempo es $\frac{N \langle w \rangle}{4V}$. Ahora bien, N va cambiando con el tiempo, es decir, N es función del tiempo. Escribimos $N = N(t)$. El cambio en el número de moléculas que golpean la pared por unidad de tiempo está dado por $\frac{dN(t)}{dt}$, por lo tanto

y como $P = \frac{N}{V} k_B T$, tenemos

$$P_o = \frac{N_o}{V} k_B T$$

$$\Rightarrow \frac{P}{P_o} = \frac{N}{N_o}$$

$$\Rightarrow P = P_o \frac{N}{N_o}$$

$$\Rightarrow P = P_o e^{-\frac{A \langle w \rangle}{4V} t}$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{NA \langle w \rangle}{4V} \quad (7.28)$$

Luego

$$\frac{dN}{N} = -\frac{A \langle w \rangle}{4V} dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{N}{N_o} = -\frac{A \langle w \rangle}{4V} (t - t_o)$$

por lo cual $k' = \frac{A \langle w \rangle}{4V}$.



PROBLEMA 3:



Un bulbo esférico de vidrio de 10 [cm] de radio, se mantiene a 300°K, excepto por un apéndice de área transversal 1 [cm]² inmersa en líquido N₂, como se muestra en la Figura 7.2. En su interior hay vapor de agua a 0,1 [mm de Hg] de presión. Suponiendo que cada molécula de H₂O que entra en el apéndice se queda ahí, encuentre el tiempo que se requiere para que la presión del bulbo baje a 10⁻⁶ [mm de Hg].

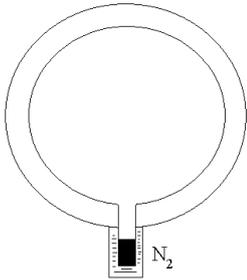


Figura 7.2: Bulbo esférico

Sabemos que

$$P = P_o e^{-\frac{A \langle w \rangle}{4V} t}$$

Por lo tanto, para $t = t_f$, $P = P_f = 10^{-6}$ [mm de Hg]. Despejando el tiempo, tenemos

$$\begin{aligned} t_f &= -\frac{4V}{A \langle w \rangle} \ln \frac{P_f}{P_o} \\ &= -\frac{4V}{A \left(\sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \right)} \cdot \ln \frac{10^{-6}}{10^{-1}} \\ &= \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \pi (10 \times 10^{-2})^3 \ln 5}{(10^{-2})^2 \left(\sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \times 10^{-23} \cdot 300}{3,14 \cdot 14 \times 10^{-27}}} \right)} \\ &\approx 2,2 \text{ [s]} \end{aligned}$$



PROBLEMA 4:



Un cilindro cerrado de volumen 2V se divide en dos compartimentos iguales ($V_1 = V = V_2$) mediante un delgado tabique. El lado izquierdo contiene, inicialmente, gas ideal a presión P_o ; mientras que el lado derecho está evacuado. En el instante inicial se practica un pequeño orificio de área A en el tabique. Suponiendo que la temperatura permanece constante y es la misma en ambos lados, encuentre las presiones en cada lado para todo instante de tiempo.

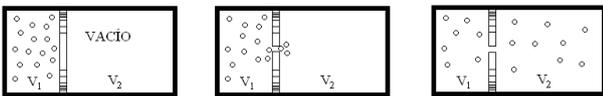


Figura 7.3: Flujo de materia

Sean $N_1(t)$ y $N_2(t)$ las funciones que representan el número de moléculas en los lados izquierdo y derecho, respectivamente, en función del tiempo. En el instante inicial $N_1(0) = N$ y $N_2(0) = 0$. En el orificio inciden moléculas de ambos lados, siendo

$$\frac{N_1(t) \langle w \rangle}{4V} \quad \text{y} \quad \frac{N_2(t) \langle w \rangle}{4V} \quad (7.29)$$

el número de moléculas que impactan en el área A por

unidad de tiempo. En el lado izquierdo el cambio en la cantidad de moléculas será

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = -\frac{N_1(t) A \langle w \rangle}{4V} + \frac{N_2(t) A \langle w \rangle}{4V} \quad (7.30)$$

donde el primer término representa a las moléculas que salen de este compartimento, y el segundo, a las que entran.

Para el segundo compartimento, el de la derecha, el cambio en la cantidad de moléculas estará dado por

$$\frac{dN_2(t)}{dt} = \frac{N_1(t) A \langle w \rangle}{4V} - \frac{N_2(t) A \langle w \rangle}{4V} \quad (7.31)$$

donde el primer término representa a las moléculas que entran a este compartimento, y el segundo, a las que salen.

Sumando (7.31) a (7.30) se tiene

$$\frac{dN_1(t)}{dt} + \frac{dN_2(t)}{dt} = 0 = \frac{d(N_1(t) + N_2(t))}{dt}$$

lo cual es consistente con que

$$N_1(t) + N_2(t) = N \quad \forall t \Rightarrow \frac{d(N_1(t) + N_2(t))}{dt} = 0$$

pero no nos da información para poder resolver el problema.

Si restamos las ecuaciones, obtenemos

$$\frac{dN_1(t)}{dt} - \frac{dN_2(t)}{dt} = (N_1(t) - N_2(t)) \frac{A \langle w \rangle}{2V}$$

$$\Rightarrow \frac{d}{dt} (N_1(t) - N_2(t)) = (N_1(t) - N_2(t)) \frac{A \langle w \rangle}{2V}$$

$$\Rightarrow \frac{d(N_1(t) - N_2(t))}{N_1(t) - N_2(t)} = -\frac{A \langle w \rangle}{2V} dt$$

$$\Rightarrow \ln \frac{N_1(t) - N_2(t)}{(N_1(t) - N_2(t))_0} = -\frac{A \langle w \rangle}{2V} t$$

$$\Rightarrow N_1(t) - N_2(t) = (N_1 - N_2)_0 e^{-\frac{A \langle w \rangle}{2V} t}$$

Pero en $t = 0$, $N_2 = 0$, luego $(N_1 - N_2)_0 = N_1(0) = N$. Además, para todo t , $N_2(t) = N - N_1(t)$. Luego

$$2N_1(t) = N \left(1 + e^{-\frac{A \langle w \rangle}{2V} t} \right)$$

Por lo tanto

$$N_1(t) = \frac{N}{2} \left(1 + e^{-\frac{A \langle w \rangle}{2V} t} \right) \quad (7.32)$$

$$N_2(t) = \frac{N}{2} \left(1 - e^{-\frac{A \langle w \rangle}{2V} t} \right) \quad (7.33)$$

De la ecuación del gas ideal tenemos

$$P_1(t) = \frac{N_1(t)k_B T}{V} \quad y \quad P_2(t) = \frac{N_2(t)k_B T}{V}$$

Reemplazando (7.32) y (7.33) en las ecuaciones de la presión, tenemos

$$P_1(t) = \frac{P_o}{2} \left(1 + e^{-\frac{A \langle w \rangle}{2V} t} \right) \quad (7.34)$$

$$P_2(t) = \frac{P_o}{2} \left(1 - e^{-\frac{A \langle w \rangle}{2V} t} \right) \quad (7.35)$$

$$\text{donde } P_o = \frac{Nk_B T}{V} \quad y \quad \langle w \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$



PROBLEMA 5:



Una ampollita de 10 [cm] de radio se avacúa continuamente a alto vacío. En ella hay un pequeño recipiente cerrado en el cual se ha practicado un agujero circular de radio 0,2 [mm] de diámetro, situado en el centro de la ampollita. El recipiente contiene mercurio a 100°C. Su presión de vapor es de 0,28 [mm de Hg].

1. Calcule $\langle w \rangle$ en el recipiente de Hg.
2. Calcule la velocidad de efusión del mercurio a través del agujero en miligramos/hora.
3. Calcule el tiempo que se requiere para que se deposite un microgramo de mercurio en un centímetro cuadrado de la superficie interior de la ampollita en una dirección que forma 45° con la normal del agujero.

Resolvamos el problema:

1.

$$\begin{aligned} \langle w \rangle &= \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \\ &= \sqrt{\frac{8 \cdot 1,38 \times 10^{-23} \left[\frac{J}{\circ K} \right] \cdot 373 \circ K}{3,14 \cdot 3,32 \times 10^{-25} [Kg]}} \\ &= 198,7 \left[\frac{m}{s} \right] \end{aligned}$$

2.

$$\begin{aligned} v_e &= \frac{AN \langle w \rangle}{4V} \\ &= \frac{AP \langle w \rangle}{4k_B T} \\ &= \frac{\pi \cdot 10^{-8} [m]^2 \cdot \frac{0,28}{760} [atm] \cdot 198,7 \left[\frac{m}{s} \right]}{4 \cdot 1,38 \times 10^{-23} \left[\frac{J}{\circ K} \right] \cdot 373 \circ K} \\ &= 13,28 \times 10^3 \left[\frac{\mu g}{h} \right] \end{aligned}$$

3. Tenemos que

$$\begin{aligned} & dN_w \frac{\sin \theta \, d\theta \, d\phi}{4\pi} \cdot \frac{dA \, w \, d\tau \, \cos \theta}{V} \\ &= \left[\begin{array}{l} \text{Número de moléculas golpeando el} \\ \text{área } dA \text{ en un tiempo } d\tau \text{ en la direc-} \\ \text{ción del ángulo sólido } d\Omega = \sin \theta \, d\theta \, d\phi \\ \text{con velocidad cercana a } \vec{w} = (w, \theta, \phi) \end{array} \right] \end{aligned}$$

Por unidad de ángulo sólido de área y de tiempo,

$$dN_w \frac{w \cos \theta}{4\pi V}$$

Considerando todas las velocidades,

$$\int dN_w \cdot \frac{w \cos \theta}{4\pi V} = \frac{N \langle w \rangle \cos \theta}{4\pi V}$$

considerando por unidad de tiempo, de área y de ángulo sólido.

El ángulo sólido que subtiende 1 [cm]^2 a una distancia de 10 [cm] es

$$d\Omega = \frac{1}{10^2} = 10^{-2} \quad \left(d\Omega = \frac{dA}{r^2} \right)$$

Luego, las que salen del agujero en la dirección θ y pegan en el área de 1 [cm]^2 colocada en $\theta = 45^\circ$ y a una distancia de 10 [cm] son

$$\begin{aligned} \frac{AN \langle w \rangle \cos \theta}{4\pi V} \cdot d\Omega &= \frac{AN \langle w \rangle \cos \theta}{4V} \frac{1}{\pi} d\Omega \\ &= 13,28 \times 10^3 \left[\frac{\mu g}{h} \right] \cdot \frac{\cos \theta}{\pi} \cdot 10^{-2} \\ &= \frac{30}{3600} \left[\frac{\mu g}{h} \right] \end{aligned}$$

Luego, el tiempo total es

$$t = \frac{3600}{30} = 120 \text{ [s]} \quad (7.36)$$

Parte III

Potenciales Termodinámicos

Capítulo 8

Transformaciones de Legendre y Formulaciones Alternativas

8.1. El Principio de Mínima Energía

En este punto, es necesario usar formulaciones alternativas para simplificar los problemas. Se hace necesaria una teoría general de transformaciones entre las representaciones equivalentes. Dos representaciones equivalentes son, por ejemplo, la representación entrópica y la energética. Ya hemos visto el principio de máxima entropía para una energía total dada; pero existe un principio de mínima energía para una entropía dada:

Principio de Máxima Entropía : En el equilibrio, el valor de cualquier parámetro interno sin restricción es tal que maximiza la entropía total para el valor dado de la energía interna total.

Principio de Mínima Energía : En el equilibrio, el valor de cualquier parámetro interno sin restricción es tal que minimiza la energía para el valor dado de la entropía total.

Esta formulación es equivalente al problema de maximizar el área de una figura, dado su perímetro; y cambiarlo por minimizar su perímetro, dada su área.

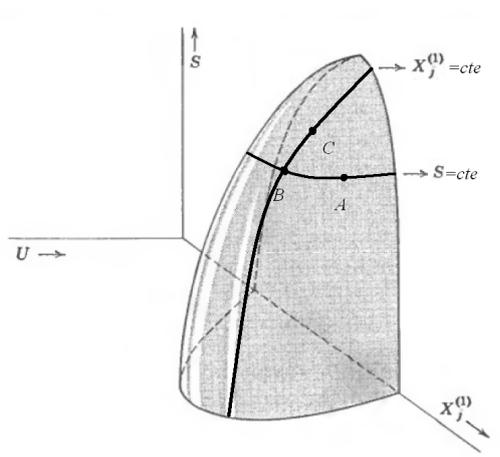


Figura 8.1: Proceso termodinámico a $U = cte$.

En la Figura 8.1, tenemos

- A y B tienen la misma entropía. B tiene menor energía que A .
- A y C tienen la misma energía. C tiene mayor entropía que B .

Según el principio de máxima entropía, teníamos

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U < 0$$

Definición: $P \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S$

Esto nos dice que $P = P(U, X, S)$. Sabemos que

$$\left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_U \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X = -1$$

Luego

$$P = \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S = -\frac{1}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial X}{\partial S}\right)_U} = -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} = -T \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = C,$$

es decir, U tiene un extremo. Clasifiquémoslo:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S \\ \Rightarrow dP &= \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_{S,X} dU + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_{S,U} dX + \left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{U,X} dS \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_S &= \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_S + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U \\ \therefore \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= P \left(\frac{\partial P}{\partial U}\right)_X + \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U \quad \text{en } P=0 \end{aligned}$$

En $P = 0$ tenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S &= \left(\frac{\partial P}{\partial X}\right)_U \\ &= \frac{\partial}{\partial X} \left[-\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} \right]_U \\ &= -\frac{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X} + \left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U \frac{\left(\frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X\right)_U}{\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_X^2} \end{aligned}$$

Luego, en $\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_U = 0$ tenemos

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial X^2}\right)_S = -T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial X^2}\right)_U > 0$$

y, entonces, U es un mínimo.

Ejercicio:

Demostrar el converso.

Ilustración:

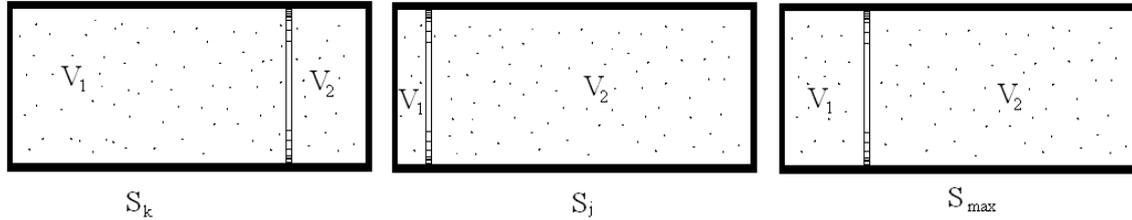


Figura 8.2: Sistema equilibrándose.

Independiente de cuál sea el proceso, el estado de equilibrio final satisface ambas condiciones: Máxima entropía total y Mínima energía total.

Considere los sistemas cerrados 1 y 2 de la Figura 8.3.

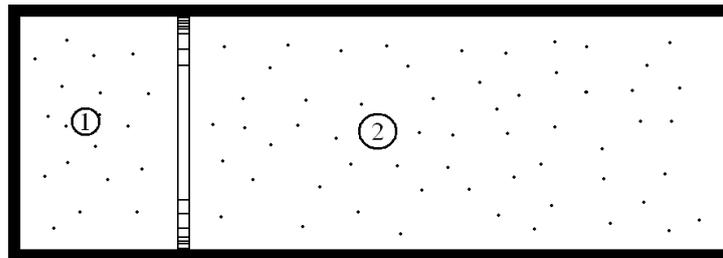


Figura 8.3: Pared diatérmica y fija.

$U = U^{(1)}(S^{(1)}, V^{(1)}, N_1^{(1)}, \dots) + U^{(2)}(S^{(2)}, V^{(2)}, N_1^{(2)}, \dots)$. Para un volumen constante, tenemos

$$dU = T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)}$$

Pero, en el equilibrio, $dS = dS^{(1)} + dS^{(2)} = 0$, luego

$$\begin{aligned} dU &= (T^{(1)} - T^{(2)}) dS^{(1)} = 0 \\ \Rightarrow T^{(1)} &= T^{(2)} \end{aligned}$$

8.2. Transformaciones de Legendre

Los Parámetros Extensivos son las variables independientes.

Los Parámetros Intensivos son los conceptos derivados.

Es más fácil medir un parámetro intensivo (T, P, μ, \dots) que uno extensivo (U, V, N, \dots). Para hacerlo, notamos que es posible invertir la situación y tomar los parámetros intensivos como las variables independientes. Consideremos la ecuación fundamental $U = U(S, V, N)$, donde S, V y N son los parámetros extensivos.

$$\text{Conceptos derivados} \quad \left\{ \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \\ P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \\ \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{S,V} \end{array} \right.$$

Queremos a T , P y μ como nuestras variables independientes. La técnica matemática de las *Transformaciones de Legendre* permite hacerlo:

Tomemos, por simplicidad, el caso de una dimensión para ejemplificar: $Y = Y(X)$, con X la variable independiente.

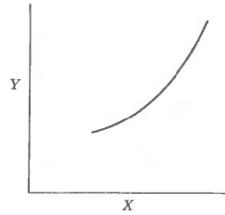


Figura 8.4: Curva de una función $Y: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$.

Sea $Y(X) = X^2$. Luego $P = 2X$. Por lo tanto $Y(P) = \frac{P^2}{4}$ y estamos listos, ya que tenemos a Y en función de los parámetros intensivos. Pero hay muchas curvas $Y(X)$ que tienen pendiente $\frac{P^2}{4}$, por lo que hemos perdido información, ya que $\frac{dY}{dX} = 2X \Rightarrow Y(X) = X^2 + cte$

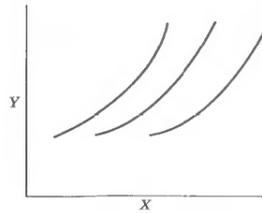


Figura 8.5: Curvas $Y(X) = X^2 + cte$.

Ahora bien, una curva puede ser graficada de dos maneras:

- a) Asociando una imagen $Y(X)$ a cada X , como es usual.
- b) Como la envolvente de una familia de tangentes (Pluecker, Figura 8.6)

Si $Y(X)$ es una ecuación fundamental, también lo será $\psi(P)$, ya que estas relaciones son matemáticamente equivalentes.

Ejercicio: Graficar las pendientes P en los puntos $\psi = -P^2$ y luego graficar $Y(X) = \frac{1}{4}X^2$.

¿Cómo obtener $\psi(P)$ a partir de $Y(X)$? Debemos considerar el punto de intersección con el eje Y :

$$P = \frac{Y - \psi}{x - 0}$$

$$\therefore \boxed{\psi = Y - PX} \tag{8.1}$$

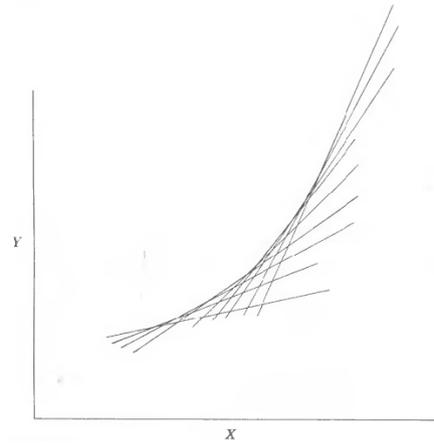


Figura 8.6: Envoltentes de una curva.

Dada $Y(X)$ tenemos:

$$\begin{aligned} P &= \frac{\partial Y}{\partial X} \\ \Rightarrow P &= P(X) \\ \Rightarrow X &= X(P) \\ \Rightarrow Y(X(P)) &= Y(P) \end{aligned}$$

Luego

$$\psi = Y(P) - PX(P) = \psi(P)$$

Retomemos el ejemplo $Y(X) = X^2$.

$$\begin{aligned} P(X) &= \frac{\partial Y}{\partial X} = 2X \\ \Rightarrow X(P) &= \frac{P}{2} \\ \Rightarrow Y(P) &= \frac{P^2}{4} \\ \Rightarrow \psi(P) &= \frac{P^2}{4} - P \frac{P}{2} = -\frac{P^2}{4}. \end{aligned}$$

Luego, la *Transformada de Legendre* de $Y(X) = X^2$ es $\psi(P) = -\frac{P^2}{4}$

Ejercicios

1. $Y(x) = \sin(\omega x)$
2. $Y(x) = e^x$
3. $Y(x) = ax$ (ojo con la estabilidad)

8.2.1. Transformación de Legendre Inversa

$$\begin{aligned}
 \psi &= Y - PX \\
 \Rightarrow d\psi &= dY - P dX - X dP \\
 &= P dX - P dX - X dP \\
 &= -X dP
 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow X = -\frac{d\psi}{dP} \tag{8.2}$$

Con esto recuperamos P en función de X , ya que, de la última ecuación, $X = X(P) \Rightarrow P = P(X)$.

$$\therefore Y = \psi(P(X)) + XP(X) = Y(X)$$

Ejemplifiquemos usando el mismo problema anterior. Teníamos $\psi = -\frac{P^2}{4}$:

$$\begin{aligned}
 X &= -\frac{d\psi}{dP} = \frac{P}{2} \\
 \Rightarrow P &= 2X \\
 \Rightarrow \psi(X) &= -\frac{1}{4}4X^2 = -X^2 \\
 \Rightarrow Y(X) &= -X^2 + X \cdot 2X \\
 \Rightarrow Y(X) &= X^2.
 \end{aligned}$$

es decir, la transformación inversa de $\psi = -\frac{P^2}{4}$ es $Y(X) = X^2 : Y = Y(X) \quad \psi = Y[P]$.

Capítulo 9

Potenciales Termodinámicos

9.1. Potencial de Helmholtz

Tomemos la ecuación fundamental $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$. Se define el **Potencial de Helmholtz** como

$$F \equiv U - TS \quad (9.1)$$

Hacemos de T nuestra variable independiente, en vez de S mediante la transformación de Legendre. Como transformación de Legendre, $F = U[T]$.

Transformación de Legendre:

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

$$T = \frac{\partial U}{\partial S} \Rightarrow \begin{cases} T = T(S) \\ U = U(T) \end{cases} \Rightarrow S = S(T)$$
$$\therefore F = U(T) - TS(T) = F[T]$$

Luego F es función de T .

Transformación de Legendre Inversa:

$$F(T, V, N_1, \dots, N_r).$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} \Rightarrow S = S(T) \Rightarrow T = T(S)$$
$$\therefore U = F(T) + T(S)S = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

9.2. Potencial Entalpía

Tomemos nuevamente la ecuación fundamental $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$. Se define la **Entalpía** como

$$H \equiv U + PV \quad (9.2)$$

La presión P reemplaza al volumen V , convirtiéndose en la variable independiente mediante la transformación de Legendre. Como transformación de Legendre, $H = U[P]$.

Transformación de Legendre:

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

$$P = -\frac{\partial U}{\partial V} \Rightarrow \begin{cases} P = P(V) \\ U = U(P) \end{cases} \Rightarrow V = V(P)$$
$$\therefore H = U(P) + PV(P) = H[P]$$

Luego H es función de P .

Transformación de Legendre Inversa:

$$H(S, P, N_1, \dots, N_r)$$

$$\begin{aligned} V = \frac{\partial H}{\partial P} &\Rightarrow V = V(P) \Rightarrow P = P(V) \\ \therefore U = H(V) - P(V)V &= U(S, V, N_1, \dots, N_r) \end{aligned}$$

9.3. Potencial de Gibbs

Tomemos nuevamente la ecuación fundamental $U(S, V, N_1, \dots, N_r)$. Se define el **Potencial de Gibbs** como

$$G \equiv U - TS + PV \tag{9.3}$$

Reemplazamos S y V por T y P simultáneamente, convirtiéndose estas últimas en las variables independientes mediante la transformación de Legendre. Como transformación de Legendre, $G = U[T, P]$.

Transformación de Legendre:

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

$$\begin{cases} P = -\frac{\partial U}{\partial V} \Rightarrow \begin{cases} P = P(V) \\ U = U(P) \end{cases} \Rightarrow V = V(P) \\ T = \frac{\partial U}{\partial S} \Rightarrow \begin{cases} T = T(S) \\ U = U(T) \end{cases} \Rightarrow S = S(T) \end{cases}$$

$$\therefore G = U(T, P) - TS(T) + PV(P) = G[T, P]$$

Luego G es función de P y T .

Transformación de Legendre Inversa:

$$G(T, P, N_1, \dots, N_r)$$

$$\begin{cases} V = \frac{\partial G}{\partial P} \Rightarrow V = V(P) \Rightarrow P = P(V) \\ S = -\frac{\partial G}{\partial T} \Rightarrow S = S(T) \Rightarrow T = T(S) \end{cases}$$

$$\therefore U = G + T(S)S - P(V)V = U(S, V, N_1, \dots, N_r)$$

Ejercicio: Hacer este mismo procedimiento para el **Potencial Gran Canónico**:

$$U[T, \mu] = U - TS - \mu N \tag{9.4}$$

9.4. Funciones Generalizadas de Massieu

Fueron inventadas por Massieu en el año 1869. Actualmente son predadoras de las introducidas por Gibbs en 1875.

Según Gibbs, tenemos

$$U(S, V, N_1, \dots, N_r) \begin{cases} U[T] &= U - TS &\equiv \text{Energía libre de Helmholtz} \\ U[P] &= U + PV &\equiv \text{Entalpía} \\ U[T, P] &= H - TS &\equiv \text{Energía libre de Gibbs} \end{cases}$$

La propuesta de Massieu es

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) \begin{cases} S \left[\frac{1}{T} \right] &= S - \frac{1}{T}U = -\frac{F}{T} \\ S \left[\frac{P}{T} \right] &= S - \frac{P}{T}V \\ S \left[\frac{1}{T}, \frac{P}{T} \right] &= S - \frac{1}{T}U - \frac{P}{T}V = -\frac{G}{T} \end{cases}$$

Estas transformaciones son de Legendre. Comprobemos para el caso $S \left[\frac{P}{T} \right] = S - \frac{P}{T}V$:

Tenemos la ecuación fundamental $S(U, V, N_1, \dots, N_r)$.

Transformación de Legendre:

$$\frac{P}{T} = \frac{\partial S}{\partial V} \Rightarrow \begin{cases} \frac{P}{T} = \frac{P}{T}(V) \\ S = S \left(\frac{P}{T} \right) \end{cases} \Rightarrow V = V \left(\frac{P}{T} \right)$$

$$\therefore S \left(\frac{P}{T} \right) - \frac{P}{T} \cdot V \left(\frac{P}{T} \right) = S \left[\frac{P}{T} \right]$$

Luego S es función de $\frac{P}{T}$.

Transformación de Legendre Inversa:

$M(S, \frac{P}{T}, N_1, \dots, N_r)$

$$\left\{ V = \frac{\partial M}{\partial \left(\frac{P}{T} \right)} \Rightarrow V = V \left(\frac{P}{T} \right) \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{P}{T}(V) \right.$$

$$\therefore S = S \left[\frac{P}{T}(V) \right] + \frac{P}{T}(V) \cdot V = S(U, V, N_1, \dots, N_r)$$

9.5. Relaciones de Maxwell

U		<i>Energía Interna</i>
$H \equiv U + PV$		<i>Entalpía</i>
$F \equiv U - TS$		<i>Energía Libre de Helmholtz</i>
$G \equiv U + PV - TS = H - TS$		<i>Energía Libre de Gibbs</i>

Para un sistema monocomponente, tenemos

$$\begin{aligned}
 U &= U(S, V, N) \\
 \Rightarrow dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} dV + \left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{S, V} dN \\
 \Rightarrow dU &= T dS - P dV + \mu dN
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H &= U + PV \\
 \Rightarrow dH &= dU + P dV + V dP \\
 \Rightarrow dH &= T dS - P dV + \mu dN + P dV + V dP \\
 \Rightarrow dH &= T dS + V dP + \mu dN
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 F &= U - TS \\
 \Rightarrow dF &= dU - T dS - S dT \\
 \Rightarrow dF &= T dS - P dV + \mu dN - T dS + S dT \\
 \Rightarrow dF &= S dT - P dV + \mu dN
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G &= H - TS \\
 \Rightarrow dG &= dH - T dS - S dT \\
 \Rightarrow dG &= T dS + V dP + \mu dN - T dS - S dT \\
 \Rightarrow dG &= V dP - S dT + \mu dN
 \end{aligned}$$

Luego $U = U(S, V, N)$, $H = H(S, P, N)$, $F = F(V, T, N)$, $G = G(P, T, N)$.

Puesto que dU , dH , dF , y dG son diferenciales exactos, se tiene

$$\begin{array}{ll}
 dU : & dF : \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S, N} = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_{V, N} & \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T, N} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V, N} \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S, V} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V, N} & \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V, N} \\
 \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{S, V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S, N} & \left(\frac{\partial P}{\partial N}\right)_{T, V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T, N} \\
 \\
 dH : & dG : \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{S, N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{P, N} & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N} \\
 \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{P, N} & \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T, P} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{P, N} \\
 \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{S, N} & \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T, P} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T, N}
 \end{array}$$

Tabla 9.1: Relaciones entre las razones de cambio.

9.6. Problemas



PROBLEMA 1:



Calcular $C_v(T, P)$ sabiendo que

$$H = AS^2 N^{-1} \ln \left(\frac{P}{P_o} \right).$$

Sabemos que

$$C_v = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

Luego

$$\begin{aligned} V &= \frac{\partial H}{\partial P} \\ \Rightarrow V &= \frac{AS^2}{N} \frac{1}{P} \\ \Rightarrow PV &= \frac{AS^2}{N} \\ \therefore U &= H - PV \\ &= \frac{AS^2}{N} \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) - PV \\ &= \frac{AS^2}{N} \ln \left(\frac{P}{P_o} \right) - \frac{AS^2}{N} \\ &= \frac{AS^2}{N} \left(\ln \left(\frac{P}{P_o} \right) - 1 \right) \\ &= \frac{AS^2}{N} \left(\ln \frac{AS^2}{NVP_o} - 1 \right) \\ \Rightarrow T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_N \\ &= \frac{2AS}{N} \left(\ln \frac{AS^2}{NVP_o} - 1 \right) \\ &+ \frac{AS^2}{N} \cdot \frac{NVP_o}{AS^2} \cdot \frac{2AS}{NVP_o} \\ &= \frac{2AS}{N} \ln \frac{AS^2}{NVP_o} \end{aligned}$$

Finalmente

$$\begin{aligned} C_v &= \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{T}{N} \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_V} \\ &= \frac{T}{N} \frac{1}{\frac{2A}{N} \ln \frac{P}{P_o} + \frac{2AS}{N} \cdot \frac{2}{S}} \\ &= \frac{T}{2A \left(\ln \frac{P}{P_o} + 2 \right)} \end{aligned}$$

Capítulo 10

El Principio Extremal en las Representaciones Transformadas de Legendre

10.1. Principio de Mínima Energía

Consideremos un sistema compuesto de dos componentes, sin pérdida de generalidad, en contacto térmico con una fuente de calor a temperatura $T^{(r)}$.

En el equilibrio, la energía interna total es mínima, es decir:

$$d(U + U^{(r)}) = 0 \quad (10.1)$$

Por otro lado,

$$\begin{aligned} d^2(U + U^{(r)}) &= d^2U + d^2U^{(r)} \\ &= d^2U + \sum_{i,j} \frac{\partial}{\partial X_j} \left(\frac{\partial U}{\partial X_j} \right) dX_i dX_j \\ \Rightarrow \quad d^2U &> 0 \end{aligned} \quad (10.2)$$

Además la entropía es constante. Luego

$$d(S + S^{(r)}) = 0 \quad (10.3)$$

Otras condiciones de clausura dependen del proceso en el sistema compuesto:

i) Paredes móviles e impermeables:

$$dN_j^{(1)} = dN_j^{(2)} = d(V^{(1)} + V^{(2)}) = 0 \quad \forall j \quad (10.4)$$

ii) Paredes rígidas y permeables al componente k :

$$d(N_k^{(1)} + N_k^{(2)}) = dN_j^{(1)} = dN_j^{(2)} = dV^{(1)} = dV^{(2)} = 0 \quad \forall j \neq k \quad (10.5)$$

Estas condiciones son suficientes para determinar el estado de equilibrio. Ahora bien, en contacto térmico hay intercambio de calor $\delta Q = T dS$ entre los subsistemas, y entre ellos y la fuente. Pueden también haber términos que involucren intercambio de trabajo. Tenemos, pues, por conservación de la energía:

$$\begin{aligned} d(U + U^{(r)}) &= T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)} + T^{(r)} dS^{(r)} \\ &\quad - P dV^{(1)} - P dV^{(2)} \\ &\quad + \mu_k^{(1)} dN_k^{(1)} + \mu_k^{(2)} dN_k^{(2)} \\ &= 0 \end{aligned}$$

Por independencia de la entropía, el volumen y el número de moléculas, tenemos:

$$T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)} + T^{(r)} dS^{(r)} = 0$$

y por (10.3),

$$\begin{aligned} T^{(1)} dS^{(1)} + T^{(2)} dS^{(2)} - T^{(r)} d(S^{(1)} + S^{(2)}) &= 0 \\ \Rightarrow (T^{(1)} - T^{(r)}) dS^{(1)} + (T^{(2)} - T^{(r)}) dS^{(2)} &= 0 \\ \Rightarrow T^{(1)} = T^{(r)} = T^{(2)} \end{aligned}$$

Las otras condiciones de clausura dan condiciones dependiendo de su naturaleza.

Tenemos

$$d(U + U^{(r)}) = dU + T^{(r)} dS^{(r)} = 0 \iff dU - T^{(r)} dS = 0$$

Si $T^{(r)}$ es constante, tenemos

$$\left\{ \begin{array}{l} d(U + T^{(r)}S) = 0 \\ \text{y} \\ d^2U = d^2(U - T^{(r)}S) = 0 \end{array} \right.$$

es decir, la cantidad $U - T^{(r)}S$ es mínima en el estado de equilibrio.

Si aceptamos que en el equilibrio los sistemas tienen $T = T^{(r)}$, debemos buscar entre ellos los estados que tengan esta temperatura, es decir,

$$dF = d(U - TS) = 0$$

con la condición $T = T^{(r)}$.

10.2. Principio Minimal Para la Energía Libre de Helmholtz

El valor en el equilibrio de cualquier parámetro interno no restringido en un sistema en contacto diatérmico con una fuente de calor, minimiza el potencial de Helmholtz entre los estados para los cuales $T = T^{(r)}$.

Nota: Nótese que se minimiza de todas maneras la energía total $U + U^{(r)}$. En efecto,

$$\begin{aligned} d(U - TS) &= dU - d(TS) \\ &= dU - T^{(r)} dS \\ &= dU + dU^{(r)} \\ &= d(U + U^{(r)}) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Ilustración: $T = T^{(r)}$ constante.

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

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N} = T^{(r)}.$$

Si tomamos $F = U - TS = F(T, V, N) = F(T^{(r)}, V, N)$ y minimizamos, las cosas se simplifican.

Ejemplo:

Analicemos el caso del típico pistón móvil y diatérmico moviéndose en un cilindro con gas. Luego

$$\begin{aligned} dF &= dU - T dS - S dT \\ &= T dS - P dV - T dS - S dT + \mu dN \\ &= -P dV - S dT + \mu dN \end{aligned}$$

Pero para T y N constantes, tenemos

$$dF = -P dV \quad (10.6)$$

Luego

$$\begin{aligned} dF &= -P^{(1)} dV^{(1)} - P^{(2)} dV^{(2)} \\ &= -P^{(1)}(T^{(r)}, V^{(1)}, N^{(1)}) dV^{(1)} - P^{(2)}(T^{(r)}, V^{(2)}, N^{(2)}) dV^{(2)} \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow P^{(1)}(T^{(r)}, V^{(1)}, N^{(1)}) = P^{(2)}(T^{(r)}, V^{(2)}, N^{(2)})$$

con $V = V^{(1)} + V^{(2)}$ constante.

Considere el siguiente sistema:

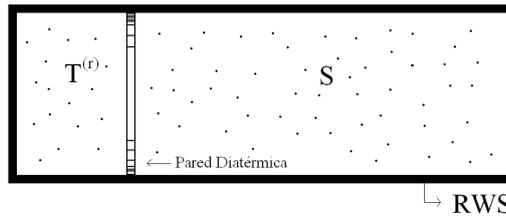


Figura 10.1: Sistema termodinámico unido a una fuente reversible de trabajo (RWS).

Tenemos

$$\begin{aligned} \delta W_{\text{RWS}} &= -dU - dU^{(r)} \\ &= -dU - T^{(r)} dS^{(r)} \\ &= -dU + T^{(r)} dS \\ &= -d(U - T^{(r)} S) \\ &= -dF \end{aligned}$$

El trabajo entregado por un sistema en contacto térmico con una fuente a temperatura $T^{(r)}$ en un proceso reversible, es igual al decrecimiento de F , la energía potencial de Helmholtz.

En el caso del gas ideal, tendremos, reemplazando de (2.2) en (2.1),

$$\begin{aligned} S(U, V, N) &= \frac{N}{N_o} S_o + NR \ln \left[\left(\frac{U}{U_o} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o} \right) \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-\frac{5}{2}} \right] \\ \Rightarrow S(T, V, N) &= \frac{N}{N_o} S_o + NR \ln \left[\left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o} \right) \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-\frac{5}{2}} \right] \\ \Rightarrow F &= U - TS \\ &= \frac{3}{2} NRT - T \frac{N}{N_o} S_o + NRT \ln \left[\left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o} \right) \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-\frac{5}{2}} \right] \\ &= NRT \left[\frac{F_o}{N_o RT_o} - \ln \left[\left(\frac{T}{T_o} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{V}{V_o} \right) \left(\frac{N}{N_o} \right)^{-\frac{5}{2}} \right] \right] \end{aligned}$$

El decrecimiento de esta energía será el trabajo entregado por el sistema.

10.3. Principio de Entalpía Mínima

Tomemos una fuente de presión (*reservoir*) conectado a un sistema compuesto de energía interna U , cuyas paredes son adiabáticas y móviles. En este sistema, tendremos

$$\begin{aligned} d(U + U^{(r)}) &= dU + dU^{(r)} \\ &= dU - P^{(r)} dV^{(r)} \\ &= dU + P^{(r)} dV \\ &= d(U + P^{(r)}V) \\ &= 0 \end{aligned}$$

Aceptando que $P = P^{(r)}$, se tiene

$$d(U + PV) = 0$$

Además

$$d^2(U + P^{(r)}V) = d^2U > 0$$

es decir, en el equilibrio, el valor de cualquier parámetro no restringido de un sistema en contacto con una fuente de presión, minimiza la entalpía sobre todos los estados, a presión constante $P^{(r)}$.

Para la entalpía tenemos

$$\begin{aligned} H &= U + PV \\ dH &= dU + P dV + V dP \\ &= T dS - P dV + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_r dN_r + P dV + V dP \\ &= T dS + V dP + \mu_1 dN_1 + \mu_2 dN_2 + \dots + \mu_r dN_r \end{aligned}$$

Para un sistema en contacto con una fuente de presión y encerrado en paredes impermeables se tiene

$$dH = T dS = \dot{d}Q \quad (\text{proceso isobárico})$$

es decir, el calor agregado a este sistema es el aumento en su entalpía, siempre que se mantengan constantes todos los parámetros, a excepción de S y V .

Recordemos que

$$\begin{aligned} dU &= T dS - P dV + \sum_i \mu_i dN_i \\ &= \dot{d}Q \end{aligned}$$

para N y V constantes (proceso isocórico):

$$Q_{i \rightarrow f} = \int_i^f \dot{d}Q = \int_i^f dH = H_f - H_i$$

10.4. El Proceso de Joule Thomson: “*Throttling Process*” o “Proceso de Estrangulamiento”

Tomemos un sistema monocomponente:

$$H = H(S, P, N) \Rightarrow V = \frac{\partial H}{\partial P} \Rightarrow \begin{cases} V = V(S, P, N) \\ H = H(V, P, N) \end{cases} \Rightarrow S = S(V, P, N)$$

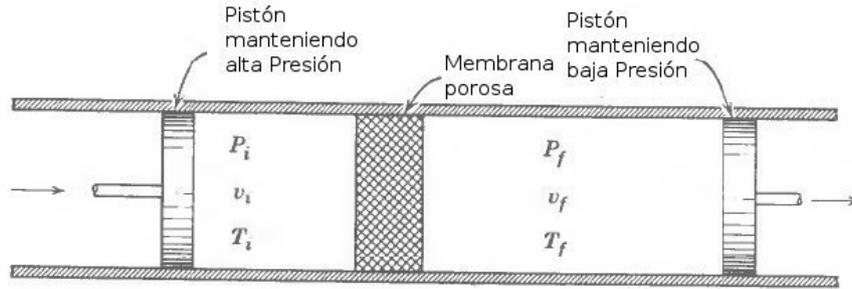


Figura 10.2: Proceso de “estrangulamiento” de un gas.

$$Q_{i \rightarrow f} = H(V_f, P, N) - H(V_i, P, N)$$

En el proceso de estrangulamiento, la entalpía inicial H_i es igual a la entalpía final H_f .

Consideremos un gas sometido a estrangulamiento.

- Energía interna molar inicial: u_i .
- Energía interna final: u_f .
- Trabajo hecho por el pistón izquierdo: $P_i v_i > 0$.
- Trabajo hecho por el pistón derecho: $-P_f v_f < 0$.

Por conservación de la energía, $u_f = u_i + \underbrace{P_i v_i - P_f v_f}_{\text{Trabajo Neto}}$. Luego

$$u_f + P_f v_f = u_i + P_i v_i \Rightarrow h_f = h_i$$

Durante el proceso no se sabe nada de la entalpía: los estados no son de equilibrio termodinámico.

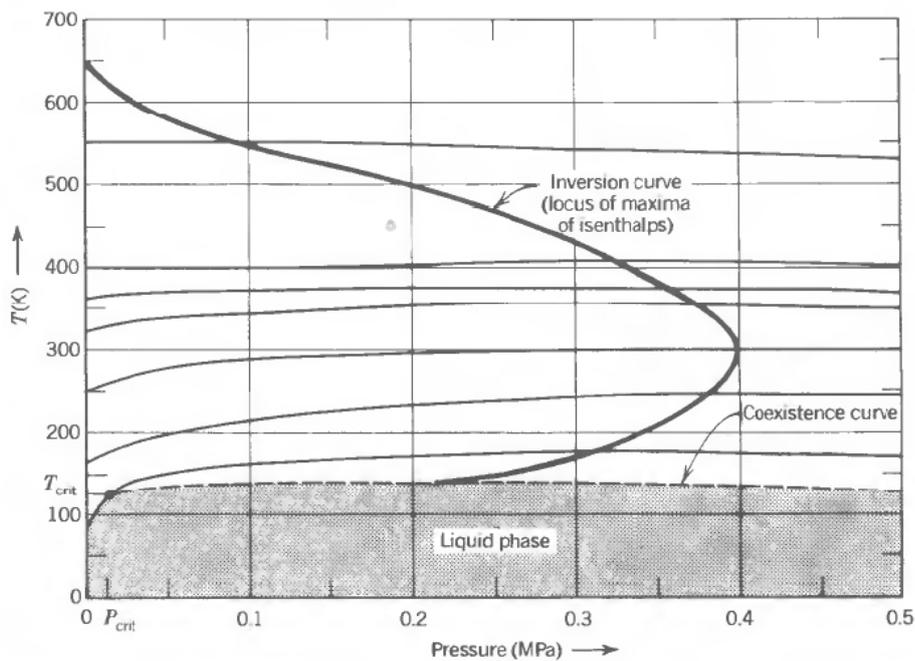


Figura 10.3: Isentalpías (sólido), temperaturas de inversión (oscuro), y curva de coexistencia para el nitrógeno; semi-cuantitativa.

Considere, en un proceso de estrangulamiento, que las diferencias de presión son muy pequeñas:

$$dH = T dS + V dP \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V \\ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \end{cases}$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_{H,N} dP$$

$$= -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}$$

$$= -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P}$$

$$= -\frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V}{T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P}$$

$$= -\frac{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V}{Nc_p}$$

$$= \frac{v}{c_p}(T\alpha - 1) dP$$

donde $dP > 0$. Luego $sgn dT = sgn (T\alpha - 1)$. Pero para el gas ideal, $\alpha = \frac{1}{T}$, por lo que concluimos que no hay cambio en T , es decir,

$$\alpha T_{\text{inversión}} = 1$$

Ejemplo: Gas de Van Der Waals

Este gas está caracterizado por la ecuación

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \tag{10.7}$$

Luego

$$dP = \frac{R}{v - b} dT + \left(-\frac{RT}{(v - b)^2} + \frac{2a}{v^3}\right) dv$$

A presión constante, tenemos

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{v - b} \cdot \frac{1}{\frac{RT}{(v - b)^2} - \frac{2a}{v^3}}$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P$$

$$= \frac{1}{v} \frac{R}{\frac{RT}{(v - b)} - \frac{2a(v - b)}{v^3}}$$

$$= \frac{1}{\frac{vT}{v - b} - \frac{2a(v - b)}{Rv^2}}$$

$$= \left[\frac{vT}{v - b} - \frac{2a(v - b)}{Rv^2}\right]^{-1}$$

Queremos T tal que $T\alpha = 1$.

Definimos

$$\epsilon_1 \equiv \frac{b}{v} \quad \epsilon_2 \equiv \frac{a}{RTv} \quad (10.8)$$

Luego

$$\begin{aligned} \alpha &= \left(\frac{T}{1 - \epsilon_1} - \frac{2T}{v}(v - b)\epsilon_2 \right)^{-1} \\ &= \frac{1}{T} \left(\frac{1}{1 - \epsilon_1} - 2(1 - \epsilon_1)\epsilon_2 \right)^{-1} \\ \Rightarrow T_{\text{INV}}\alpha &= \left(\frac{1}{1 - \epsilon_1} - 2(1 - \epsilon_1)\epsilon_2 \right)^{-1} = 1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow 1 &= \frac{1}{1 - \epsilon_1} - 2(1 - \epsilon_1)\epsilon_2 \\ \Rightarrow 1 &= 1 - \epsilon_1 + 2\epsilon_2 - 2\epsilon_1\epsilon_2 \\ \Rightarrow \epsilon_1 &= 2\epsilon_2 \quad (\epsilon_1\epsilon_2 \rightarrow 0) \\ \Rightarrow \frac{b}{v} &= \frac{2a}{RT_{\text{INV}}v} \\ \Rightarrow T_{\text{INV}} &= \frac{2a}{bR} \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll} T_{\text{INV}}(H_2) &= 224 \text{ K} & T_{\text{INV}}(N_e) &= 302 \text{ K} \\ T_{\text{INV}}(N_2) &= 850 \text{ K} & T_{\text{INV}}(O_2) &= 1020 \text{ K} \\ T_{\text{INV}}(CO_2) &= 2260 \text{ K} & & \end{array}$$

Capítulo 11

El Cuadrado Termodinámico

Max Born 1929

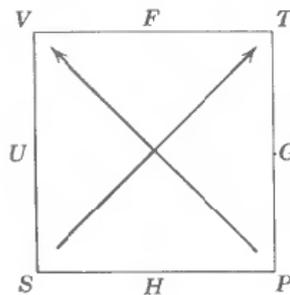


Figura 11.1: El cuadrado termodinámico.

Empiece tomando una esquina. La derivada parcial de esta variable respecto a la siguiente, situada en el mismo lado del cuadrado, será igual a la derivada parcial obtenida haciendo el mismo proceso en el lado paralelo del cuadrado, en la misma dirección, escribiendo un signo menos si el cuadrado es anti-simétrico respecto a las flechas.

$$\begin{aligned} dU &= T dS - P dV \\ dF &= -S dT - P dV \\ dG &= -S dT + V dP \\ dH &= V dP + T dS \end{aligned}$$

Dentro de lo que vimos en la Tabla 9.1, teníamos las relaciones de Maxwell:

$$\text{Relaciones de Maxwell} \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \quad ; \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \quad ; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_V \end{array} \right.$$

Considere $dQ = T dS$. Por lo tanto

$$\frac{dQ}{dV} = T \frac{dS}{dV} \quad \text{si } T \text{ es constante}$$

Luego

$$dQ = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Considere $\alpha = \frac{1}{T}$. Luego

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{T}$$

11.1. Procedimiento Para la Reducción de las Derivadas en Sistemas Monocomponentes

Considere $z = z(x, y)$. Luego $x = x(y, z)$ e $y = y(x, z)$. Por lo tanto

$$\begin{aligned} dx &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \\ dy &= \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \\ dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \end{aligned}$$

Se cumple que

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_y} \quad (11.1)$$

$$= \frac{\left(\frac{\partial x}{\partial w}\right)_z}{\left(\frac{\partial y}{\partial w}\right)_z} \quad (11.2)$$

$$= -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y} \quad (11.3)$$

Hay sólo tres independientes. Por convención se eligen α, K_T y C_v o C_p .

Recuerde que

$$c_v = c_p - \frac{Tv\alpha^2}{K_T}$$

La elección de α, K_T y C_p corresponde a una transformación implícita en la representación de Gibbs. En efecto:

$$\begin{aligned} g &= u - Ts + Pv \\ \Rightarrow dg &= -s dT + v dP \\ \Rightarrow s &= -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P, \quad v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_p &= \frac{1}{N} \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P \Rightarrow Tc_p = \frac{1}{N} \left(\frac{T dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right) \\ &\Rightarrow Tc_p = -\left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\right)_P \end{aligned}$$

Además,

$$\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P \Rightarrow v\alpha = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial s}{\partial P}\right)_T$$

Luego

$$v\alpha = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P\right)_T = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P \partial T}\right)$$

y, finalmente,

$$K_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial g}{\partial P} \right)_T \right)_T$$

$$\Rightarrow vK_T = - \left(\frac{\partial^2 g}{\partial P^2} \right)_T$$

Conclusión: Si N es constante, todas las primeras derivadas, involucrando tanto parámetros extensivos como intensivos, pueden ser escritas en términos de las segundas derivadas del Potencial de Gibbs, de las cuales hemos demostrado que c_p , α , y K_T constituyen un conjunto completo independiente.

Receta Para Reducir Derivadas

1. Si la derivada contiene cualquier potencial, llévelos uno a uno al numerador y elimínelo usando el cuadrado termodinámico.
2. Si la derivada contiene el potencial químico, llévelo al numerador y elimínelo por medio de la relación de Gibbs-Duhem, $d\mu = -s dT + v dP$.
3. Si la derivada contiene a la entropía, llévela al numerador y trate de eliminarla con una de las cuatro relaciones de Maxwell. Si las relaciones de Maxwell no la eliminan, ponga un ∂T debajo del ∂S y use

$$\left(\frac{\partial X}{\partial Y} \right)_Z = \left(\frac{\partial X}{\partial W} \right)_Z / \left(\frac{\partial Y}{\partial W} \right)_Z$$

En este caso, el numerador podrá ser expresado como uno de los calores específicos.

4. Lleve el volumen al numerador. La derivada restante será expresable en términos de α y K_T .
5. La derivada dada originalmente ha sido expresada ahora en términos de las cantidades α , K_T , c_p y c_v . El calor específico a volumen constante puede ser eliminado por la ecuación

$$c_v = c_p - \frac{Tv\alpha^2}{K_T}$$

11.2. Aplicaciones Simples



PROBLEMA : Compresión Adiabática



Considerar

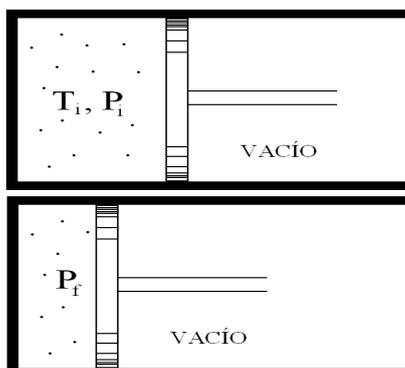


Figura 11.2: Compresión Adiabática de un Gas.

Queremos conocer los cambios en los parámetros termodinámicos del sistema. Si conocemos la ecuación fundamental,

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

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

$$P = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N} \Rightarrow P = P(S, V, N)$$

Inicialmente $T = T_i$ y $P = P_i$. Luego

$$T_i = T(S_i, V_i, N)$$

$$P_i = P(S_i, V_i, N)$$

por lo que podemos conocer S_i y V_i de estas dos ecuaciones. Ahora bien, en el proceso adiabático y cuasi-estático, $dS = 0$, es decir, la entropía se mantiene constante. Entonces, considerando

$$\therefore dT = \frac{Tv\alpha}{c_p} dP \quad (11.5)$$

$$\begin{aligned} T &= T(S, V, N) \\ P &= P(S, V, N) \end{aligned}$$

tenemos que

$$\begin{aligned} V &= V(S, P, N) \\ \Rightarrow T &= T(S, V(S, P, N), N) \\ \Rightarrow T &= T(S, P, N) \end{aligned}$$

Consideremos ahora, para un pequeño cambio de la presión,

$$d\mu = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{S,N} dP$$

Por lo tanto, si se conoce la ecuación fundamental,

$$\Delta T = T(S, P_f, N) - T(S, P_i, N)$$

Como aparece el potencial químico, usamos la relación de Gibbs-Duhem:

Si no se conoce la ecuación fundamental, pero se conocen c_p , α y K_T , podemos escribir

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S,N} dP \quad (11.4)$$

$$\begin{aligned} d\mu &= -s dT + v dP \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_{S,N} &= -s \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_{S,N} + v \end{aligned}$$

Ahora, llevamos la entropía al numerador:

Llevemos S al numerador:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P &= -1 \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_S &= -\frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \\ &= -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \\ &= -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\frac{T}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P} \\ &= \frac{\alpha V}{\frac{1}{T} C_p} \\ &= \frac{T\alpha V}{C_p} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d\mu &= \left(v + s \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{T,N} \right) dP \\ &= \left(v - s \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{P,N} \right) dP \\ &= \left(v - \frac{s\alpha VT}{C_p} \right) dP \\ &= \left(v - \frac{sTv\alpha}{c_p} \right) dP \end{aligned}$$

$$d\mu = \left(v - \frac{sTv\alpha}{c_p} \right) dP \quad (11.6)$$



PROBLEMA : Compresión Isotérmica



Nos podemos preguntar varias cosas:

- i) Cantidad de calor que hay que extraer a temperatura constante si conocemos la ecuación fundamental:

$$\Delta Q = T\Delta S = TS(T, P_f, N) - TS(T, P_i, N)$$

Como

$$\begin{cases} S = S(U, V, N) \\ P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, N} \\ T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, N} \end{cases} \quad \therefore \quad dQ = -TV\alpha dP \quad (11.7)$$

En cuanto al cambio en la energía interna, tenemos

$$\begin{aligned} \Rightarrow \begin{cases} U = U(S, V, N) \\ P = P(S, V, N) \\ T = T(S, V, N) \end{cases} & \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N} dP \\ \Rightarrow \begin{cases} S = S(P, V, N) \\ S = S(T, V, N) \end{cases} & \\ \Rightarrow S = S(T, P, N) & \\ \Rightarrow \begin{cases} dU = T dS - P dV \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_{T, N} = T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N} - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T, N} \\ = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N} + PVK_T \\ = -TV\alpha + PVK_T \end{cases} & \end{aligned}$$

ii) Si no conocemos la ecuación fundamental,

$$\begin{aligned} dQ &= T dS \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{T, N} dP \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P, N} dP \\ &= -TV\alpha dP \end{aligned} \quad \therefore \quad dU = (-TV\alpha + PVK_T) dP \quad (11.8)$$



PROBLEMA : Expansión Libre

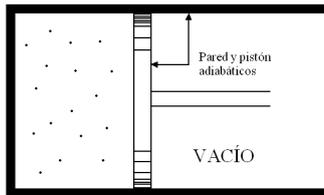


Figura 11.3: Gas expandiéndose libremente

$$\Delta T = T_f - T_i = T(U, V_f, N) - T(U, V_i, N)$$

Para un proceso infinitesimal,

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{U, N} dV$$

Soltar el sistema implica un cambio en la entropía. No hay trabajo. No hay intercambio de energía interna:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W = 0$$

Debemos poner U en el numerador:

$$dU = T dS - P dV$$

Si conocemos la ecuación fundamental,

$$\begin{aligned} S &= S(U, V, N) \\ \Rightarrow U &= U(S, V, N) \\ \Rightarrow T &= T(S, V, N) \\ \Rightarrow T &= T(U, V, N) \end{aligned}$$

De esta ecuación obtenemos que

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

y, además,

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} - P \\
&= T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,N} - P \\
&= -T \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{P,N}}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T,N}} - P \\
&= \frac{TV\alpha}{VK_T} - P \\
&= \frac{T\alpha}{K_T} - P
\end{aligned}
\quad \therefore dT = -\frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}} dV = \frac{P - \frac{T\alpha}{K_T}}{C_v} \quad (11.9)$$


PROBLEMA 7.4-8, H. CALLEN


Demuestre que

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T = -Tv \left[\alpha^2 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P \right] = -\frac{T}{N} V \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P - \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 + \alpha^2 \right]$$

De (3.1), tenemos

$$c_p = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = -\frac{T}{N} V \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P - V^{-2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 + \alpha^2 \right]$$

Luego

$$\begin{aligned}
\left(\frac{\partial c_p}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial}{\partial P} \left[\frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \right]\right)_T \\
&= \frac{T}{N} \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\right)_T \\
&= \frac{T}{N} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T\right)_P \\
&= -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right)_P \\
&= -\frac{T}{N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \\
&= -\frac{T}{N} V \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P \right] \\
&= -\frac{T}{N} V \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P - \alpha^2 + \alpha^2 \right] \\
&= -\frac{T}{N} V \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P - V^{-2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 + \alpha^2 \right] \\
&= -\frac{T}{N} V \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P - V^{-2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \alpha^2 \right] \\
&= -\frac{T}{N} V \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial(V^{-1})}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \alpha^2 \right] \\
&= -\frac{T}{N} V \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P + \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{V}\right)\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \alpha^2 \right] \\
&= -\frac{T}{N} V \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{V}\right)\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right)_P + \alpha^2 \right] \\
&= -\frac{T}{N} V \left[\left(\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \right]\right)_P + \alpha^2 \right] \\
&= -Tv \left[\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P + \alpha^2 \right] .
\end{aligned}$$

Capítulo 12

Estabilidad en los Sistemas Termodinámicos

El principio básico de la termodinámica implica que $dS = 0$ (la entropía es un extremo) y que $d^2S < 0$ (este extremo es un máximo). Esta última condición determina la estabilidad de los estados de equilibrio predichos. En la mecánica clásica el estado de equilibrio de un péndulo rígido está en la posición en la cual la energía potencial es mínima; pero hay además un estado de “equilibrio inestable” en el punto opuesto, donde la energía potencial es máxima. Luego, es lógico preguntarnos en este punto ¿bajo qué condiciones un sistema termodinámico es estable?. Para contestar esta pregunta, considere dos subsistemas idénticos, cada uno con ecuación fundamental $S = S(U, V, N)$, separados por una pared totalmente restrictiva (cerrados). Suponga que la dependencia de S con respecto a U está dada por la curva de la Figura 12.1.

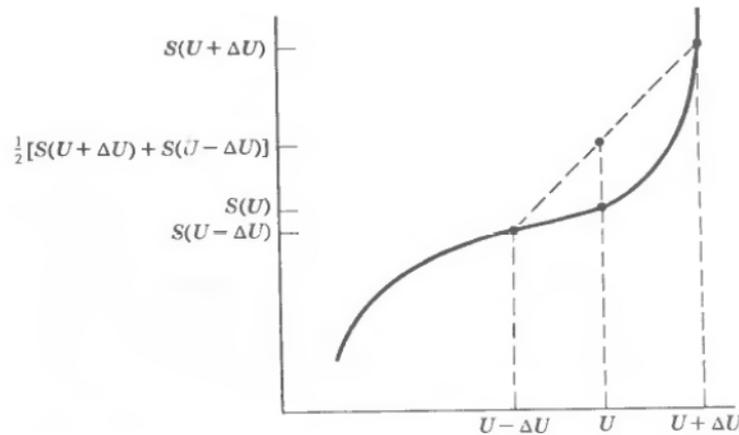


Figura 12.1: Para una relación fundamental de curva convexa, la entropía se aumenta a través de una transferencia de energía entre los dos subsistemas. Tal sistema es inestable.

Si la pared que separa a los subsistemas se hace diatérmica, habrá un flujo de energía interna, el cual será espontáneo, en busca de un estado con mayor entropía. Más aún, entre las porciones de cada subsistema habrá una transferencia de energía, desarrollándose inhomogeneidades internas. Esto se traducirá en una transición de fase.

La entropía total cambiará de su valor inicial $2S(U, V, N)$ a $S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$.

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) > 2S(U, V, N)$$

Considere ahora que la dependencia de S con respecto a U está dada por la curva de la Figura 12.2.

Aquí la entropía total cambiará de su valor inicial $2S(U, V, N)$ a $S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N)$, el cual, en este caso, es menor que el inicial. La condición de estabilidad está dada entonces por la concavidad de la curva de entropía:

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) \leq 2S(U, V, N)$$

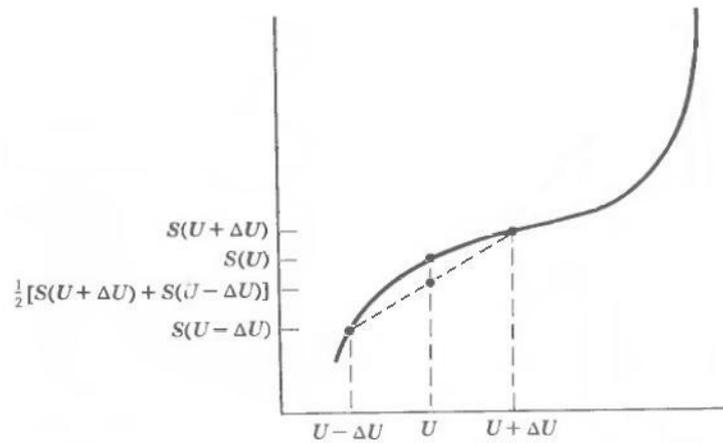


Figura 12.2: Relación fundamental de curva cóncava. Este sistema es estable.

Sea $\Delta U \rightarrow 0$:

$$S(U + \Delta U, V, N) = S(U, V, N) + \left. \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \right|_{V, N} \Delta U + \frac{1}{2!} \left. \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) \right|_{V, N} (\Delta U)^2 + \dots$$

$$S(U - \Delta U, V, N) = S(U, V, N) - \left. \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right) \right|_{V, N} \Delta U + \frac{1}{2!} \left. \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) \right|_{V, N} (\Delta U)^2 + \dots$$

Luego

$$S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) = 2S(U, V, N) + \left. \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) \right|_{V, N} (\Delta U)^2 + \dots$$

$$\Rightarrow 0 \geq S(U + \Delta U, V, N) + S(U - \Delta U, V, N) - 2S(U, V, N) \approx \left. \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) \right|_{V, N} (\Delta U)^2$$

Por lo tanto

$$\left. \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \right) \right|_{V, N} \leq 0$$

Al hacer cálculos con mecánica estadística (o a partir de datos experimentales), se podría obtener una ecuación fundamental que no satisface la condición de concavidad.

Podemos construir una ecuación fundamental estable.

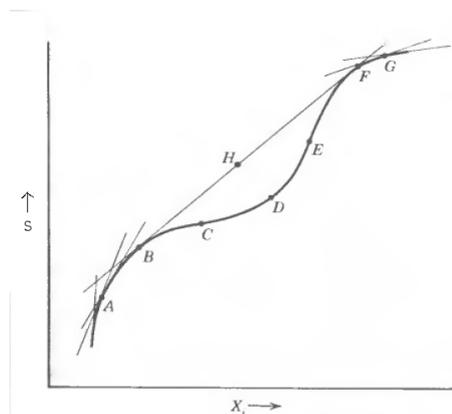


Figura 12.3: Envolvente de las tangentes sobre la curva de la ecuación fundamental, termodinámicamente estable.

En la Figura 12.3, las curvas \widehat{ABC} y \widehat{EFG} procesos de estabilidad local, la curva \widehat{CDE} es un proceso de inestabilidad local, y el punto H es el punto de separación de fase. En \widehat{CDE} ,

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial U}\right) \geq 0$$

En el espacio tridimensional

$$\begin{aligned} S(U + \Delta U, V + \Delta V, N) + S(U - \Delta U, V - \Delta V, N) &\leq 2S(U, V, N) \\ \Rightarrow S + S_U \Delta U + S_V \Delta V + \frac{1}{2!} S_{UU} (\Delta U)^2 + \frac{1}{2!} S_{VV} (\Delta V)^2 \\ &+ S_{UV} \Delta U \Delta V + S - S_U \Delta U - S_V \Delta V \\ &+ \frac{1}{2!} S_{UU} (\Delta U)^2 + \frac{1}{2!} S_{VV} (\Delta V)^2 + S_{UV} \Delta U \Delta V \leq 2S \\ \Rightarrow S_{UU} (\Delta U)^2 + S_{VV} (\Delta V)^2 + 2S_{UV} \Delta U \Delta V \leq 0 \end{aligned}$$

para ΔU y ΔV arbitrarios.

Sea $\Delta U = 0$, entonces $S_{UU} \leq 0$

Sea $\Delta V = 0$, entonces $S_{VV} \leq 0$.

Con esto podemos escribir la última implicancia en la forma:

$$(S_{UU} \Delta U + S_{UV} \Delta V)^2 + (S_{UU} S_{VV} - S_{UV}^2) (\Delta V)^2 \geq 0 \quad (12.1)$$

y tenemos

$$S_{UU} S_{VV} - S_{UV}^2 \geq 0 \quad (12.2)$$

Consideremos la segunda derivada de la entropía:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial U^2}\right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial}{\partial U^2} \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N}\right)_{V,N} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial U} \left(\frac{1}{T}\right)\right)_{V,N} \\ &= -\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_{V,N} \\ &= -\frac{1}{T^2 C_v} \end{aligned}$$

Por lo tanto

$$C_v > 0$$

Esta última es una restricción para la estabilidad.

12.1. Condiciones de Estabilidad para los Potenciales Termodinámicos

El mínimo en la energía exige una convexidad en la curva:

$$U(S + \Delta S, V + \Delta V, N) + U(S - \Delta S, V - \Delta V, N) \geq 2U(S, V, N)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} &\geq 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_{S,N} \geq 0 \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} &\geq 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{S,N} \leq 0 \end{aligned}$$

Además, de (12.1),

$$U_{SS}(\Delta S)^2 + U_{VV}(\Delta V)^2 + 2U_{SV}\Delta S\Delta V \geq 0$$

Pasemos a caracterizar los Potenciales Termodinámicos.

- Considere $F = U - TS = U[T]$, donde

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \quad ; \quad -S = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N}$$

Luego,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N}$$

Pero

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N} &= \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} &= -\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N}} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)_{V,N} \geq 0 \quad (\text{convexo}) \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_{V,N} \leq 0 \quad (\text{cóncava}). \quad (12.3)$$

Además

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_{T,N} \geq 0 \quad (\text{convexa}) \quad (12.4)$$

- Considere $H = U + PV = U[P]$, donde

$$P = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} \quad ; \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{S,N}$$

Luego

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{S,N} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2}\right)_{S,N}$$

Pero

$$\begin{aligned} P &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{S,N} &= - \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S,N} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{S,N} &= - \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S,N}} = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_{V,N} \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{S,N} \geq 0 \quad (\text{convexo}) \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 H}{\partial P^2} \right)_{S,N} \leq 0 \quad (\text{cóncava}) \quad (12.5)$$

Además

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial S^2} \right)_{P,N} \geq 0 \quad (\text{convexa}) \quad (12.6)$$

- Considere $G = U + PV - TS = U[T, P]$, donde

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,N} \quad ; \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,N}$$

Luego

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,N} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,N} = - \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{T,N}} \\ \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{P,N} = - \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N} = \frac{1}{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{P,N}} \end{cases}$$

Luego

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2} \right)_{T,N} \geq 0 \quad (\text{convexo}) &\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_{T,N} \leq 0 \\ \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_{P,N} \geq 0 \quad (\text{convexo}) &\Rightarrow \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_{P,N} \leq 0 \end{aligned}$$

En resumen, los potenciales termodinámicos U, F, H, G son funciones convexas de los parámetros extensivos, y cóncavas de los parámetros intensivos.

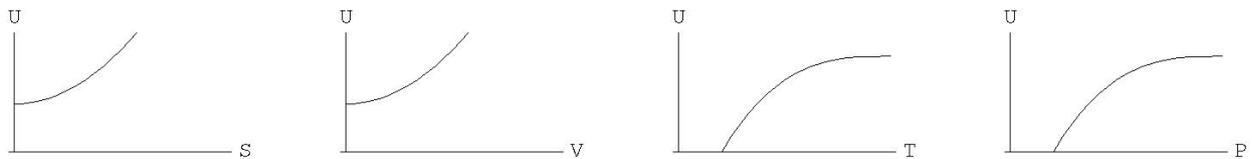


Figura 12.4: U vs. S , U vs. V , U vs. T y U vs. P . La energía es convexa de los parámetros extensivos, y cóncava de los parámetros intensivos.

Parte IV

Cambios de Fase

Capítulo 13

Transiciones de Fase de Primer Orden

13.1. Ecuación de la Presión de Vapor

Las moléculas interactúan y ocupan volumen. Considere el proceso isotérmico siguiente:

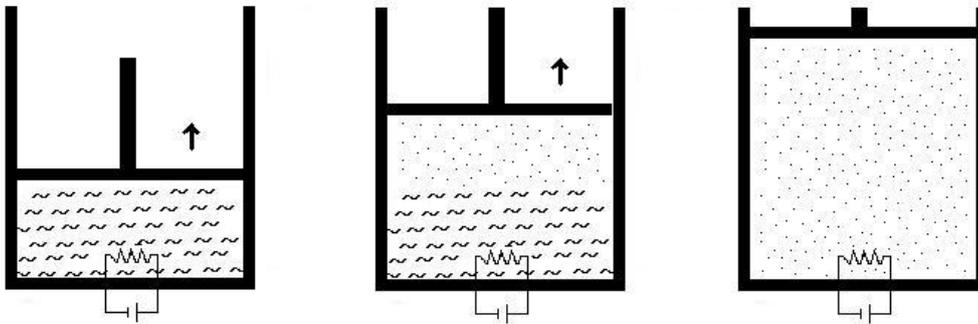


Figura 13.1: Cambio de fase: líquido \rightarrow gas.

En este proceso, hubo un intervalo en el cual el compuesto estuvo en fase líquida, digamos hasta un volumen V_1 para después pasar a ser gaseoso, desde V_2 en adelante. La situación se ejemplifica en el siguiente gráfico

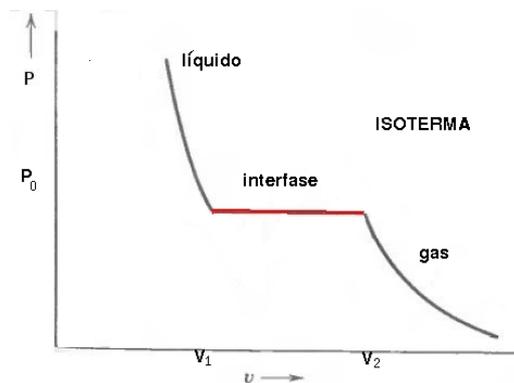


Figura 13.2: Interfase en un proceso isotérmico. La presión y temperatura se mantienen constantes en ese proceso.

Usemos una de las siguientes notaciones:

- Volumen molar de la fase líquida: $v_l = \frac{V_l}{n}$
- Volumen molar de la fase gaseosa: $v_g = \frac{V_g}{n}$

o bien

- Volumen por átomo de la fase líquida: $v_l = \frac{V_l}{N}$
- Volumen por átomo de de la fase gaseosa: $v_g = \frac{V_g}{N}$

en donde n es el número de moles de átomos, y N es el número de átomos.

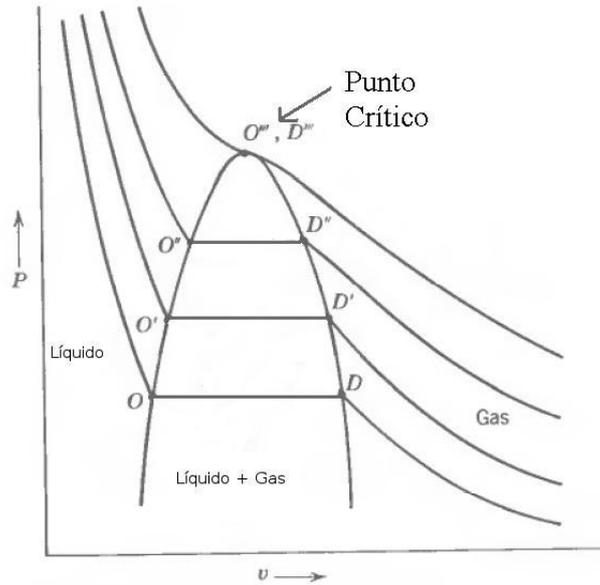


Figura 13.3: Punto crítico en un cambio de fase.

Átomo	$T_c/^\circ K$	Molécula	$T_c/^\circ K$
He	5,2	H ₂	33,2
Ne	44,4	N ₂	126
Ar	151,1	O ₂	154,3
Kr	210	H ₂ O	647,1
Xe	289,7	CO ₂	304,2

Tabla 13.1:

Equilibrio de Fases \equiv Dos fases están en equilibrio cuando se encuentran en equilibrio térmico, difusivo y mecánico; es decir, cuando sus temperaturas son iguales, sus potenciales químicos son iguales y cuando sus presiones son iguales.

Caso líquido-vapor: $T_l = T_g$; $\mu_l = \mu_g$; $P_l = P_g$

Nota: Recordemos que este estado global de equilibrio corresponde a un estado de máxima entropía $S(U, V, N)$.

13.2. Curva de Coexistencia de Fases

Si agregamos o quitamos calor a una de las fases del sistema, cambiarán la temperatura, el potencial químico y la presión. En un cambio de fase isotérmico, la presión permanece constante (ver Figura 13.3), de modo que agregar calor al sistema significa cambiar sólo el potencial químico. Hemos demostrado que las moléculas difunden de potenciales químicos mayores a potenciales menores, hasta que se alcanza el equilibrio difusivo. Para la interfase líquido-vapor, aumentar μ_l se traduce en hacer que moléculas en fase líquida pasen a la fase vapor:

$$\Delta\mu_l = -T \left(\frac{\partial S_l}{\partial N_l} \right)_{U_l, V_l}$$

Considerar el estado con $p = p_o$ y $T = T_o$. En el equilibrio se tiene

$$\mu_g(p_o, T_o) = \mu_l(p_o, T_o) \quad ; \quad \mu_g(p_o + dp, T_o + dT) = \mu_l(p_o + dp, T_o + dT)$$

Expandiendo al primer orden,

$$\begin{cases} \mu_g(p_o + dp, T_o + dT) = \mu_g(p_o, T_o) + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T} \right)_p dT \\ \mu_l(p_o + dp, T_o + dT) = \mu_l(p_o, T_o) + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial T} \right)_p dT \end{cases}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T} \right)_p dT = \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial T} \right)_p dT$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dp}{dT} \right) = \frac{\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu_g}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial \mu_g}{\partial p} \right)_p - \left(\frac{\partial \mu_l}{\partial p} \right)_T}$$

Ahora bien. $U + PV = \mu N + TS$ y $G = H - TS$. Luego $G = \mu N$ y

$$\begin{aligned} dG &= dH - T dS - S dT \\ &= dU + P dV + V dP - T dS - S dT \\ &= T dS - P dV + V dP - T dS - S dT \\ &= V dP - S dT \\ \Rightarrow V &= \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N} \quad ; \quad S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N} \end{aligned}$$

Definiendo $v \equiv \frac{V}{N}$ y $s \equiv \frac{S}{N}$, tenemos

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, N} = v = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p} \right)_T \quad ; \quad \frac{1}{N} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, N} = -s = \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_p$$

$$\Rightarrow \left(\frac{dp}{dT} \right) = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} \quad (13.1)$$

$s_g - s_l$ es la diferencia de entropía de las fases por partícula. Cada vez que una partícula pasa del líquido al gas, hay un aumento de entropía del sistema, igual a $s_g - s_l$. Lo mismo sucede para la diferencia de volumen molar: cada vez que una molécula pasa del líquido al gas, el volumen específico del sistema aumenta en $v_g - v_l$

Observaciones:

- $\frac{dP}{dT}$ no se deduce de la ecuación de estado.
- N_g y N_l cambian a medida que las partículas cambian a otra fase. Siempre se cumple $N_g + N_l = N$.

Para sacar una molécula del líquido y ponerla en estado gaseoso, hay que darle energía. Esto baja la temperatura del líquido, haciendo que el proceso no sea isotérmico. Para solucionar esto, debemos darle calor al sistema. En un proceso quasi-estático, este calor es

$$T(s_g - s_l) \equiv \ell \tag{13.2}$$

llamado *calor latente de vaporización*.

Definiendo $\Delta v = v_g - v_l$, obtenemos

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{T\Delta v} \tag{13.3}$$

La ecuación (13.3) es conocida como la *Ecuación de Clausius-Clapeyron*.

Aproximaciones:

- a) $v_g \gg v_l \Rightarrow \Delta v \approx v_g = \frac{V_g}{N_g}$. Si $p = 1[atm]$, $\frac{v_g}{v_l} = 10^3$.
- b) En la fase gaseosa tenemos un gas ideal: $pV_g = N_g k_B T_g$. Luego

$$\begin{aligned} \Delta v &= \frac{k_B T}{p} \\ \Rightarrow \frac{dp}{dT} &= \frac{\ell p}{k_B T^2} \\ \Rightarrow \frac{d}{dT} \ln p &= \frac{\ell}{k_B T^2} \\ \Rightarrow \ln p &= \frac{1}{k_B} \int \frac{\ell}{T^2} dT = -\frac{\ell_o}{k_B T} + cte \\ \therefore p &= p_o e^{-\frac{\ell_o}{k_B T}} \end{aligned}$$

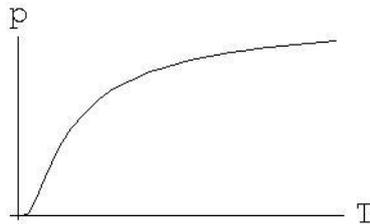


Figura 13.4: Gráfico de la Presión en función de la Temperatura.

Transición de Primer Orden

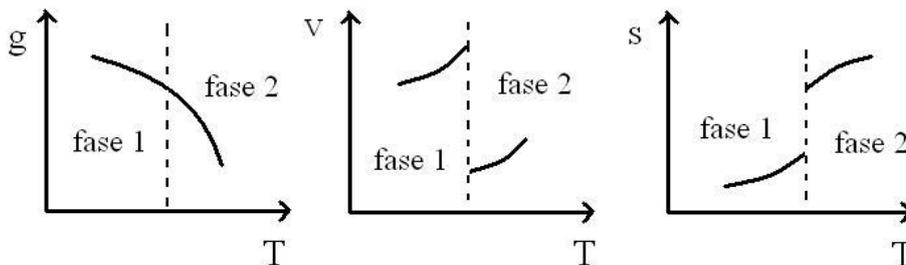


Figura 13.5: De izquierda a derecha: Potencial de Gibbs Molar vs. Temperatura, Volumen Molar vs. Temperatura, Entropía Molar vs. Temperatura.

13.3. Ecuación de Van der Waals

Ecuación empírica que funciona bien en las fases líquida, vapor y cerca del punto crítico.

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (13.4)$$

donde $v = \frac{V}{n}$ y n es el número de moles de moléculas.

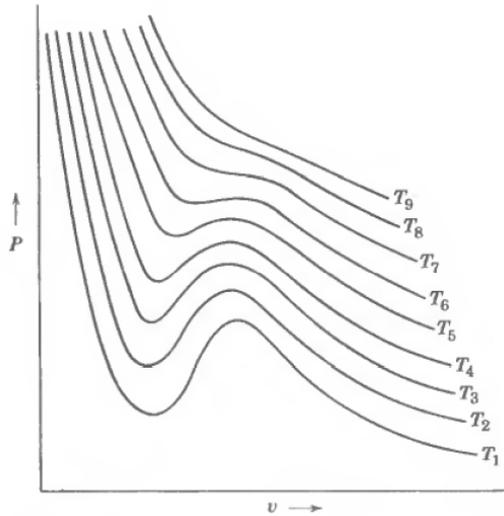


Figura 13.6: Isotermas de Van der Waals. $T_1 < T_2 < T_3 \dots$

En función del volumen total V , la ecuación de Van der Waals toma la forma

$$\left(p + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right)(V - nb) = nRT \quad (13.5)$$

Definamos

$$\hat{p} \equiv \frac{p}{p_c} \quad ; \quad \hat{V} \equiv \frac{V}{V_c} \quad ; \quad \hat{T} \equiv \frac{T}{T_c} \quad (13.6)$$

donde

$$p_c \equiv \frac{a}{27b^2} \quad ; \quad V_c \equiv 3nb \quad ; \quad RT_c \equiv \frac{8a}{27b} \quad (13.7)$$

Con estas definiciones, escribimos (13.5) como

$$\begin{aligned} p_c \left[\frac{p}{p_c} + \frac{a}{p_c} \left(\frac{n}{V}\right)^2 \right] V_c \left[\frac{V}{V_c} - \frac{nb}{V_c} \right] &= nRT \\ \Rightarrow \left[\frac{p}{p_c} + \frac{27b^2}{V^2} n^2 \right] \left[\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right] &= \frac{nRT}{p_c V_c} \\ \Rightarrow \left[\frac{p}{p_c} + \frac{3}{\left(\frac{V}{V_c}\right)^2} \right] \left[\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right] &= \frac{nR}{3anb} 27b^2 T \\ \Rightarrow \left[\frac{p}{p_c} + \frac{3}{\left(\frac{V}{V_c}\right)^2} \right] \left[\frac{V}{V_c} - \frac{1}{3} \right] &= \frac{8}{3} \cdot \frac{T}{T_c} \\ \Rightarrow \left(\hat{p} + \frac{3}{\hat{V}^2} \right) \left(\hat{V} - \frac{1}{3} \right) &= \frac{8}{3} \hat{T} \end{aligned}$$

$$\therefore \hat{p} = \frac{8\hat{T}}{3\hat{V} - 1} - \frac{3}{\hat{V}^2} \quad (13.8)$$

De esta última ecuación tenemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{V}}\right)_{\hat{T}} &= -\frac{24\hat{T}}{(3\hat{V} - 1)^2} + \frac{6}{\hat{V}^3} \\ \Rightarrow \left(\frac{\partial^2 \hat{p}}{\partial \hat{V}^2}\right)_{\hat{T}} &= \frac{48 \cdot 3\hat{T}}{(3\hat{V} - 1)^3} - \frac{18}{\hat{V}^4} \end{aligned}$$

Extremos:

$$\left(\frac{\partial \hat{p}}{\partial \hat{V}}\right)_{\hat{T}} = 0 \Rightarrow \frac{24\hat{T}}{(3\hat{V} - 1)^2} = \frac{6}{\hat{V}^3} \quad (13.9)$$

Punto de inflexión (primera y segunda derivadas iguales a cero):

$$\left(\frac{\partial^2 \hat{p}}{\partial \hat{V}^2}\right)_{\hat{T}} = 0 \Rightarrow \frac{8\hat{T}}{(3\hat{V}^2 - 1)^3} = \frac{1}{\hat{V}^4} \quad (13.10)$$

Dividiendo (13.9) con (13.10), tenemos

$$\begin{aligned} 3(3\hat{V} - 1) &= 6\hat{V} \Rightarrow \hat{V} = 1 \\ \frac{24\hat{T}}{4} &= 6 \Rightarrow \hat{T} = 1 \end{aligned}$$

Reemplazando en la ecuación de Van der Waals (13.8), obtenemos

$$\hat{p} = \frac{8}{3} - 3 = 1 \quad (13.11)$$

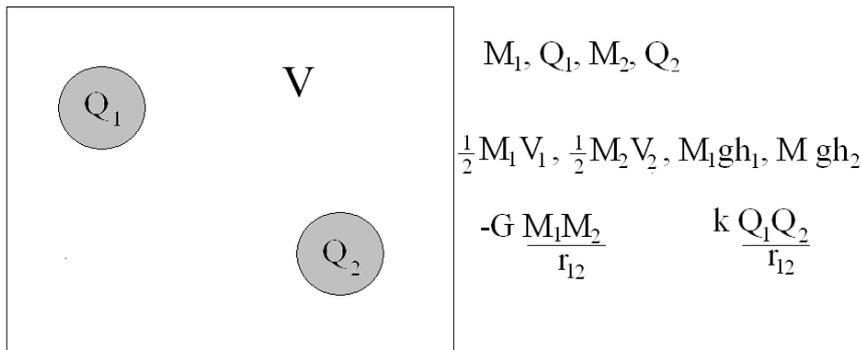


Figura 13.7: Gráfico \hat{p} vs \hat{V}

13.4. Transiciones de Fase en Sistemas Monocomponentes

Los criterios de estabilidad deben ser satisfechos por la ecuación fundamental de todo sistema que permanezca estable y homogéneo. Si estos criterios no se satisfacen, el sistema se separa en dos o más porciones. Esta separación se llama *Transición de Fase*. Estas distinguibles fases sólidas, designadas por “hielo I”, “hielo II”, “hielo III”,..., difieren en la estructura de cristal y en esencialmente todas las propiedades termodinámicas (como compresibilidad, capacidad calórica molar, y varios potenciales molares). En la Figura 13.8 se muestra el “diagrama de fase” del agua.

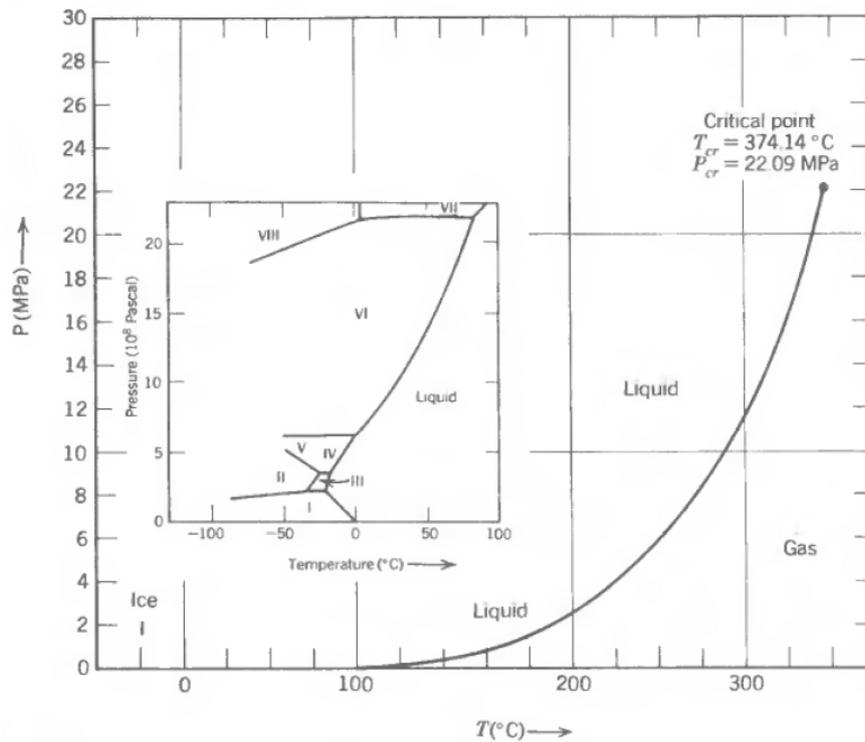


Figura 13.8: Diagrama de fase del agua. La región de estabilidad de la fase gaseosa está representada por una angosta e indiscernible línea horizontal.

- Cubos de hielo en la hielera ($1[atm]$).
- Helio líquido a $2,18 K$. He I, He II ($1[atm]$).
- Transiciones polimórficas en sólidos.
- Transiciones magnéticas.

Ecuación de Van der Waals:

Representa bien a líquidos que exhiben transiciones líquido-gas, pero en regiones sobre y bajo el punto de ebullición. Sobre la temperatura crítica, es una corrección al gas ideal. Para temperaturas menores, es razonable para el estado líquido y para el estado gaseoso a bajas presiones; pero falla al mantener constante la presión del vapor en la transición líquido gas.

En la materia existen fuerzas moleculares y dipolos. Las moléculas ocupan un volumen y se atraen, por lo que hay una disminución de $\frac{F}{N} \propto \rho$.

La estabilidad intrínseca requiere

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_V < 0$$

Esta condición se pierde en la región $F \rightarrow K \rightarrow M$ de la Figura 13.9. Por lo tanto, hay una transición de fase.

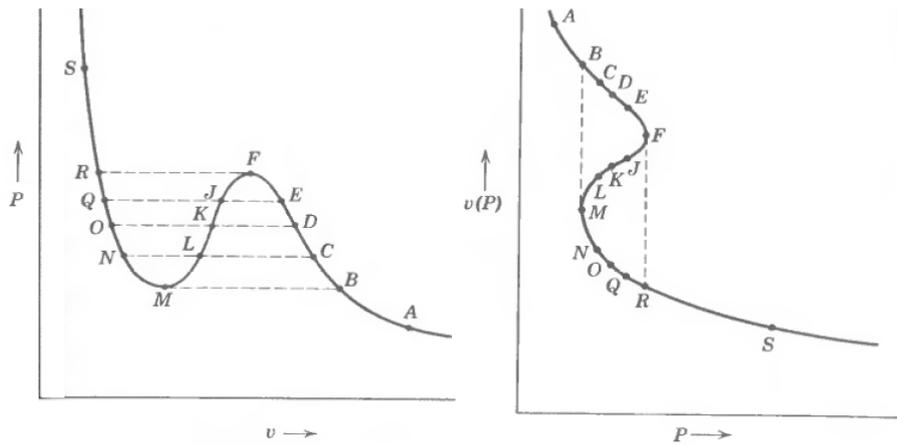


Figura 13.9: Isoterma particular de la ecuación de Van der Waals.

Perspectiva interesante:

$$d\mu = -s dT + v dP \quad \text{Gibbs-Duhem}$$

Para T constante, tenemos

$$\mu = \int v(P) dP + \phi(T)$$

Fijando μ_A arbitrario,

$$\mu_B = \mu_A + \int_A^B v(P) dP$$

De este modo, obtenemos la Figura 13.10. Esta figura, que representa μ versus P , puede ser considerada como una sección plana de la representación tridimensional de μ versus P y T , como se muestra en la Figura 13.11. Aquí se muestran cuatro secciones diferentes de temperatura constante de la superficie μ , que corresponden a cuatro isothermas. También se aprecia que el “loop” cerrado de las curvas μ versus P , las cuales resultan del hecho de que $v(P)$ es triple-evaluado en P (ver Figura 13.9), desaparecen para altas temperaturas, lo cual concuerda con la Figura 13.6. Finalmente, notamos que la relación $\mu = \mu(T, P)$ constituye una relación fundamental para un mol del material, cuando el potencial químico μ es la función de Gibbs por mol. Parecería entonces, de la Figura 13.11, que hemos logrado la construcción de la ecuación fundamental a partir de una simple ecuación de estado dada, pero cabe destacar que aunque cada una de las curvas de la superficie μ (en las distintos planos de temperaturas constantes de la Figura 13.11) tienen una constante aditiva $\phi(T)$. Por lo tanto, no sabemos la forma completa de la superficie $\mu(T, P)$, aunque podemos hacernos una imagen de sus esenciales propiedades topológicas.

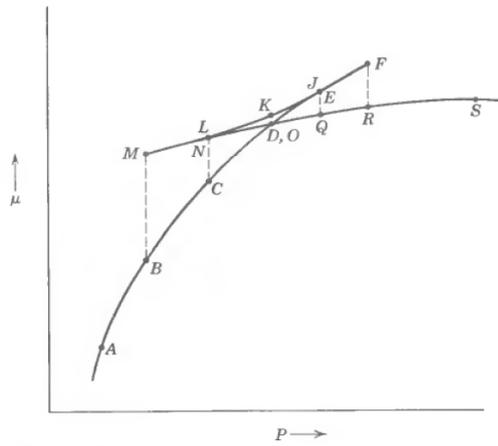


Figura 13.10: Dependencia isotérmica del potencial molar de Gibbs de la presión.

Recorrer esta curva con una fuente de temperatura y presión, cambiando quasi-estáticamente la presión.

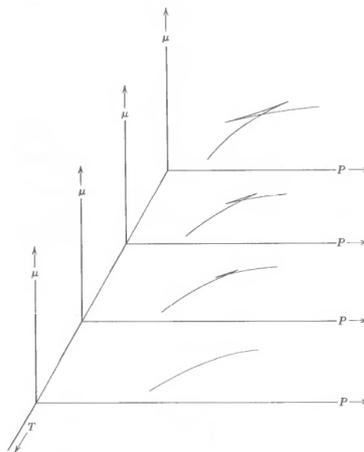


Figura 13.11: Dependencia isotérmica del potencial molar de Gibbs de la presión y la temperatura.

Retomemos la situación de la Figura 13.4. Concentremonos en una isoterma:

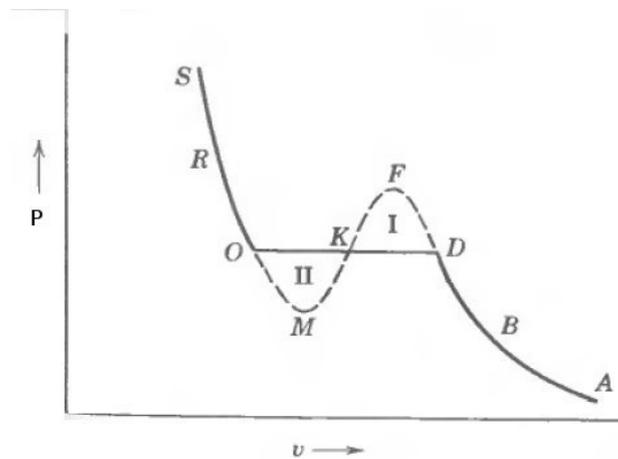


Figura 13.12: La isoterma física de Van der Waals. La isoterma “fundamental” es SOMKFDA, pero la construcción de igual área la convierte en la isoterma física SOKDA

Entre los puntos S y O de la Figura 13.12 podemos notar una alta pendiente. Este intervalo corresponde a la fase líquida, donde

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{K_T V}$$

En la sección comprendida entre D y A, se aprecia una baja pendiente. Esta fase corresponde al estado gaseoso.

Los puntos O y D se obtienen de la condición $\mu_D = \mu_O$, es decir $\int_D^O v(P) dP = 0$.

Considere

$$\int_D^O v dP = \int_D^F v dP + \int_F^K v dP + \int_K^M v dP + \int_M^O v dP = 0$$

Luego

$$\int_D^F v dP - \int_K^F v dP = \int_M^K v dP - \int_M^O v dP$$

Por lo tanto, Área I = Área II.

Hay un cambio discontinuo en el volumen molar en la vecindad de la presión $P_D = P_K = P_O$.

Esto puede modificar las propiedades del sistema, dependiendo del volumen molar. El sistema puede encontrarse en una u otra fase.

13.5. La Discontinuidad en el volumen

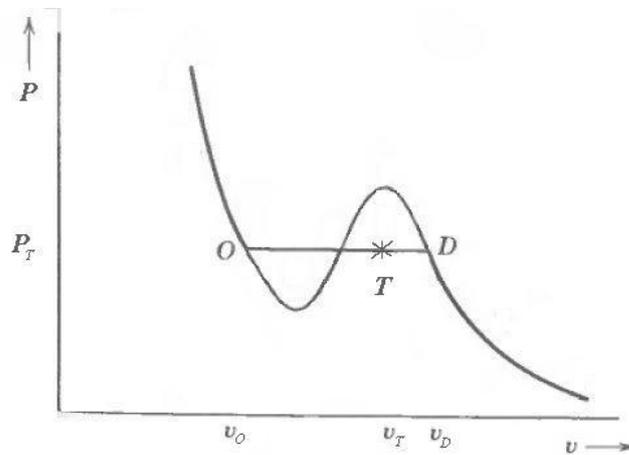


Figura 13.13: Gráfico P vs. v para una transición de fase.

Sea x_D la fracción de un sistema en su fase menos condensada. Sea x_O la fracción de un sistema en su fase más condensada. Luego $x_O + x_D = 1$. Llamemos v_T al volumen molar promedio.

$$\begin{aligned} v_T &= x_D v_D + x_O v_O \\ &= x_D v_D + (1 - x_D) v_O \\ &= v_O + x_D (v_D - v_O) \end{aligned}$$

Regla de la Palanca:

$$\begin{aligned}
 1 \cdot v_T &= (x_D + x_O)v_T \\
 &= x_D v_D + x_O v_O \\
 \Rightarrow x_O(v_T - v_O) &= x_D(v_D - v_T)
 \end{aligned}$$

Por lo tanto, no hay una discontinuidad física en la transición.

13.6. Discontinuidad en la Entropía

Sea $S = S(U, V, N)$. Tenemos

$$\begin{aligned}
 T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \\
 \Rightarrow T &= T(U, V, N) \\
 \Rightarrow U &= U(T, V, N) \\
 \Rightarrow S &= S(T, V, N)
 \end{aligned}$$

Luego

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} dV + \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_{T,V} dN$$

Para T y N constantes, tenemos

$$\begin{aligned}
 dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{T,N} dV \\
 \Rightarrow ds &= \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \\
 \Rightarrow \Delta s &= s - s_o = \int_O^D \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv \\
 &= \int_O^D \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv
 \end{aligned}$$

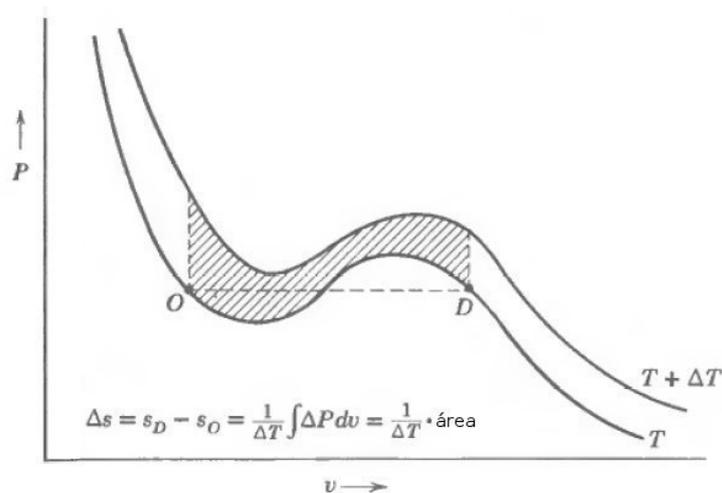


Figura 13.14: Discontinuidad en la entropía molar. El área entre las isothermas adyacentes está relacionada con la discontinuidad en la entropía y, por lo tanto, con el calor latente.

$$\begin{aligned}
\text{Área} &= \int_{v_O}^{v_D} P(T + \Delta T, v) dv - \int_{v_O}^{v_D} P(T, v) dv \\
&= \int_{v_O}^{v_D} [P(T + \Delta T, v) - P(T, v)] dv \\
&= \int_{v_O}^{v_D} \left[P(T, v) + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \Delta T - P(T, v) \right] dv \\
&= \Delta T \int_{v_O}^{v_D} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v dv \\
&= \Delta T \Delta s
\end{aligned}$$

Luego, el cambio en la entropía está dado por

$$\Delta s = \frac{1}{\Delta T} \text{Área} \quad (13.12)$$

Como vimos en (13.2), este Δs está asociado al flujo de calor entre el sistema y la fuente (reservoir):

$$\Delta q = T \Delta s = \ell$$

Notación: $\ell_{DO} = T(s_D - s_O)$

ℓ_{DO} es el calor emitido por un mol de material, efectuando la transición desde D hasta O .

Líquido \longleftrightarrow Sólido
 ℓ : calor latente de fusión

Líquido \longleftrightarrow Gas
 ℓ : calor latente de vaporización

Sólido \longleftrightarrow Gas
 ℓ : calor latente de sublimación

Tabla 13.2: Calor latente en los distintos cambios de fase.

Si la fase O es más condensada, tendremos $\ell_{DO} = T(s_D - s_O) > 0$. El cambio, o discontinuidad, en la energía estará dado por

$$\begin{aligned}
\delta q &= T \Delta s \\
\delta w &= -P \Delta v \\
\Delta u &= T \Delta s - P \Delta v
\end{aligned}$$

Tabla de Vapores ¹												
Temp °C T	Pres. kPa P	Volumen Específico		Energía Interna			Entalpía			Entropía		
		Sat. Líquido <i>v_f</i>	Sat. Vapor <i>v_g</i>	Sat. Líquido <i>u_f</i>	Evap. <i>u_{fg}</i>	Sat. Vapor <i>u_g</i>	Sat. Líquido <i>h_f</i>	Evap. <i>h_{fg}</i>	Sat. Vapor <i>h_g</i>	Sat. Líquido <i>s_f</i>	Evap. <i>s_{fg}</i>	Sat. Vapor <i>s_g</i>
0,01	0,6113	0,001 000	206,14	0,00	2375,3	2375,3	0,01	2501,3	2501,4	0,0000	9,1562	9,1562
5	0,8721											
10	1,2276											
15	1,7051											
20	2,339											
25	3,169											
30	4,246											
35	5,628											
40	7,384											
45	9,593											
50	12,349											
55	15,758											
60	19,940											
65	25,03											
70	31,19											
75	38,58											
80	47,39											
85	57,83											
90	70,14											
95	84,55											
100	0,101 35											
105	0,120 82											
110	0,143 27											
115	0,169 06											
120	0,198 53											
125	0,2321											
130	0,2701											
135	0,3130											
140	0,3613											
145	0,4154											
150	0,4758											
155	0,5431											
160	0,6178											
165	0,7005											
170	0,7917											
175	0,8920											
180	1,0021											
185	1,1227											
190	1,2544											
195	1,3978											
200	1,5538											
205	1,7230											
210	1,9062											
215	2,104											
220												
225												
230												
235												
240												
245												
250												
255												
260												
265												
270												
275												
280												
285												
290												
295												
300												
305												
310												
315												
320												
330												
340												
350												
360												
370												
374,14												

Tabla 13.3: Propiedades de las Fases Líquida y Gaseosa en la Curva de Coexistencia del Agua.

¹De R. E. Sonntag y G. J. Van Wylen, "Introduction to Thermodynamics, Classical and Statistical", Jhon Wiley & Sons, New York, 1982 (adaptado por J. H. Keenan, F. G. Keyes, P. G. Hill, y J.G. Moore, *Tablas de Vapor*, John Wiley & Sons, New York, 1978).

13.7. La Ecuación de Clausius Clapeyron

Como vimos en (13.3), la ecuación de Clausius Clapeyron está dada por

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\ell}{T\Delta v} \tag{13.13}$$

donde ℓ es el calor latente. Podemos apreciar esta variación de la presión con respecto a la temperatura en el siguiente gráfico de isotermas:

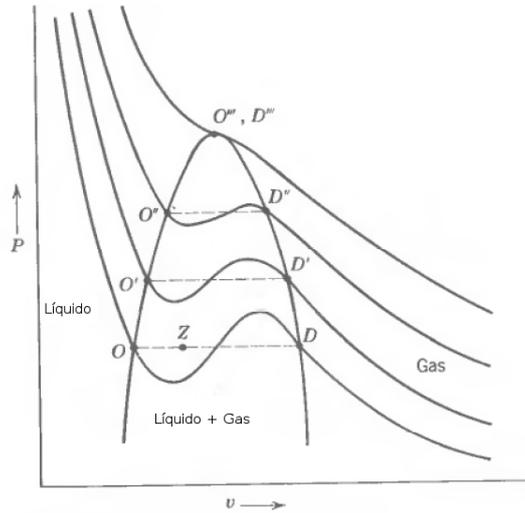


Figura 13.15: Clasificación de fases del plano $P - v$.

Analicemos lo que sucede con la presión de un gas cuando se aumenta su temperatura. La situación se representa en el gráfico siguiente, y más detallado en la Figura 13.8:

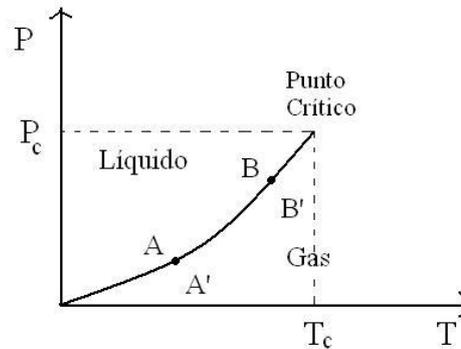


Figura 13.16: Punto crítico de un gas.

La pendiente de esta curva puede ser relacionada con el calor latente y la discontinuidad en el volumen:

$$P_B - P_A = P_{B'} - P_{A'} \quad \text{infinitesimal } dP$$

$$T_B - T_A = T_{B'} - T_{A'} \quad \text{infinitesimal } dT$$

El equilibrio exige $\mu_A = \mu_{A'}$, $\mu_B = \mu_{B'}$. Luego

$$d\mu = \mu_B - \mu_A = \mu_{B'} - \mu_{A'} = d\mu'$$

Por Gibbs Duhem, tenemos $d\mu = -s dT + v dP$. Luego

$$\begin{aligned}\Rightarrow -s dT + v dP &= -s' dT + v' dP \\ \Rightarrow (v - v') dP &= (s - s') dT \\ \Rightarrow \frac{dP}{dT} &= \frac{s' - s}{v' - v} = \frac{\Delta s}{\Delta v}\end{aligned}$$

y como $\ell = T\Delta s$,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\ell}{T\Delta v} \quad (13.14)$$

Parte V

Apéndice

Apéndice A

Teoremas Matemáticos

A.1. Continuidad en \mathbb{R}^n

En termodinámica son de particular interés las funciones del tipo

$$f(x, y, z)$$

cuya imagen es un escalar. Estas funciones son llamadas *funciones escalares* y tienen la siguiente propiedad:

Teorema 1 Sea $f: \mathbb{R}^3 \rightarrow \mathbb{R}$ continua, con derivadas continuas. Entonces las derivadas cruzadas son iguales.

Las posibles segundas derivadas son

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} & \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} & \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} & \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} & \quad \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} & \quad \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \end{aligned} \tag{A.1}$$

Pero, al usar el teorema,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x}, \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} \tag{A.2}$$

por lo que las derivadas se reducen solamente a seis:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} & \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} & \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} \\ \frac{\partial^2 f}{\partial z^2} & \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} \end{aligned} \tag{A.3}$$

Teorema 2 Sea $y: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ tal que $y'(x) \neq 0 \quad \forall \quad x$. Entonces

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{\frac{dx}{dy}} \tag{A.4}$$

Si $y'(x) \neq 0 \quad \forall \quad x$, entonces existe la función inversa de y , llamada y^{-1} . Luego

$$\begin{aligned}(y \circ y^{-1})(x) &= (y(y^{-1}(x))) = x \\ \Rightarrow (y \circ y^{-1})'(x) &= 1 \\ \Rightarrow y'(y^{-1}(x)) \cdot y^{-1}' &= 1 \\ \Rightarrow y^{-1}' &= \frac{1}{y'(y^{-1}(x))} \\ \Rightarrow y^{-1}' &= \frac{1}{(y' \circ y^{-1})(x)}\end{aligned}$$

Introduciendo la notación $y^{-1}(x) = x(y)$ como la función inversa y $y'(x) = \frac{dy}{dx}$ como la derivada, tenemos que la última ecuación la escribimos como

$$\frac{dx}{dy} = \frac{1}{\frac{dy}{dx}} \tag{A.5}$$

El resultado se extiende a \mathbb{R}^n , obteniendo

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial x_i}{\partial f} \right)} \tag{A.6}$$

A.2. Expansión de Taylor

A.3. Funciones Compuestas

A.4. Funciones Implícitas

Apéndice B

Constantes y Conversión de Unidades

Descripción	Símbolo	Valor
Cte. de Boltzmann	k_B	$1,3807 \times 10^{-23} \left[\frac{J}{oK} \right]$
Cte. de Plank	h	$6,626 \times 10^{-34} [J \cdot s]$
Cte. Univ. de los Gases Ideales	R	$8,3143 \left[\frac{J}{mol \cdot oK} \right]$
Número de Avogadro	$N_A = R/k_B$	$6,022 \times 10^{23}$

Tabla B.1: Constantes termodinámicas.

	1 [erg]	1 [Joule]	1 [cal]	1 [Btu]	1 [lt · atm]	1 [Watt · h]	1 [Hp · h]
1 [erg]	1	1	$2,39 \times 10^{-8}$	$9,48 \times 10^{-11}$	$9,87 \times 10^{-10}$	$2,78 \times 10^{-11}$	$3,72 \times 10^{-14}$
1 [Joule]	10^7	1	0,2389	$9,48 \times 10^{-4}$	0,009869	$2,78 \times 10^{-4}$	$3,724 \times 10^{-7}$
1 [cal]	$4,19 \times 10^7$	4,19	1	0,003968	0,04131	0,001163	$1,559 \times 10^{-6}$
1 [Btu]	$1,06 \times 10^{10}$	1054,35	252	1	10,41	0,2930	$3,929 \times 10^{-4}$
1 [lt · atm]	$1,01 \times 10^9$	101,3	24,21	0,09607	1	0,02815	$3,775 \times 10^{-5}$
1 [Watt · h]	$3,6 \times 10^{10}$	3600	860,42	3,4144	35,524	1	$1,34 \times 10^{-3}$
1 [Hp · h]	$2,68 \times 10^{13}$	$2,68 \times 10^6$	$6,42 \times 10^5$	2546,14	$2,5 \times 10^4$	745,7	1

Tabla B.2: Conversión de Unidades Energéticas

Índice

Adiabata, 12, 13, 41, 49

Boltzmann
distribución de, 83

Calor latente (ℓ), 128
Clausius-Clapeyron
ecuación de, 128, 138

Constante
de Boltzmann (k_B), 75
de Plank (h), 11
universal de los gases ideales (R), 26, 27

Entalpía (H), 99

Entropía (S), 16

Equilibrio
de Fases, 126
meta-estable, 11

Gas Ideal
ecuación del, 27

Lagrange
multiplicadores de, 79

Parámetros
extensivos, 15, 93
intensivos, 21, 93

Pared
Adiabática, 12
Diatérmica, 12

Postulado, 9

Postulado I, 11

Postulado II, 16

Postulado III, 16

Postulado IV, 17

Potencial
de Gibbs (G), 99
de Helmholtz (F), 99
electroquímico, 20

Presión, 20

Quasi-Estático
trabajo, 12

Sistema Simple, 10

Temperatura, 20

Transición de Fase, 130

Bibliografía

[1] M.W. Zemansky, Heat and Thermodynamics.

[2] H. Callen, Thermodynamics.

[3] Enrico Fermi, Termodinámica.

[4] A.B. Pippard, Classical Thermodynamics.

[5] Kittel, Thermal Physics.

Cosas importantes

- IDEA: COLOCAR UNA *SECTION* DE PROBLEMAS AL FINAL DE CADA CAPITULO.
- Comentarios:
 - Hay problemas con el experimento de Rush. No se si la ecuación diferencial no homogénea conserva la frecuencia.
 - No se pq en teoría cinética el cambio en la presión es - el cambio en el momentum.
 - La parte de transiciones de fase está desordenada (se define dos veces calor latente).