

FÍSICA ESTADÍSTICA I MAESTRÍA FÍSICA

Curso de Segundo Semestre – Primavera 2020

Omar De la Peña-Seaman



Instituto de Física *Luis Rivera Terrazas*
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP)

Curso Física Estadística I

Información General

Período de clases (20 sem.)

6 Enero – 12 Junio 2020

Horario

Lunes, Miércoles, Jueves: 9–11 hrs.

Criterios de evaluación

- Tareas de cada tema: **40%**
- Exámenes: **60%**
 - Examen 1: tema 1
 - Examen 2: tema 2
 - Examen 3: tema 3
 - Examen 4: tema 4 → 5.

Bibliografía

1. W. Greiner, L. Neise, H. Stöcker, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, 1st. edition (Springer-Verlag, New York, 1995).
2. R.K. Pathria, P.D. Beale, *Statistical Mechanics*, 3rd edition (Elsevier, 2011).
3. K. Huang, *Statistical Mechanics*, 2nd. edition (John Wiley & Sons, 1987).
4. R. Kubo, *Statistical Mechanics, An Advanced Course with Problems and Solutions*, 2nd. edition (North Holland, Elsevier, 1988).

Curso Física Estadística I

Información General

Contenido del curso

- | | |
|-----------------------------------------------|----------|
| 1. Termodinámica Clásica | (4 sem.) |
| 2. Mecánica Estadística Clásica | (5 sem.) |
| 3. Mecánica Estadística Cuántica | (4 sem.) |
| 4. Gases Ideales Cuánticos | (5 sem.) |
| 5. Introducción a la Teoría Cinética de Gases | (2 sem.) |

Fuente de consulta e información

Las sesiones de clase y las tareas estarán disponibles *on-line* al término de cada tema en la siguiente dirección:

http://www.ifuap.buap.mx/~oseaman/stat_physics_2020.html

Contenido

1. Termodinámica clásica



Contenido: Tema 01

1. Termodinámica clásica
 - 1.1 Conceptos y definiciones generales
 - 1.2 Leyes de la termodinámica y aplicaciones
 - 1.3 Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell



Contenido: Tema 01

1. Termodinámica clásica

1.1 Conceptos y definiciones generales

1.2 Leyes de la termodinámica y aplicaciones

1.3 Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell



Conceptos y definiciones generales

Generalidades

Función de la Termodinámica

Definir cantidades físicas apropiadas (**cantidades de estado**), las cuales caracterizan propiedades macroscópicas de la materia (**macroestado**) de manera inequívoca, relacionando tales propiedades entre ellas mediante ecuaciones válidas de manera universal (**ecuaciones de estado y leyes de la termodinámica**).

Aspectos importantes:

- La termodinámica **no puede** dar interpretaciones a nivel microscópico del porqué ciertas **ecuaciones de estado** describen a un sistema en particular.
- Tales ecuaciones de estado provienen de una variedad de relaciones **empíricas** establecidas entre cantidades de estado.

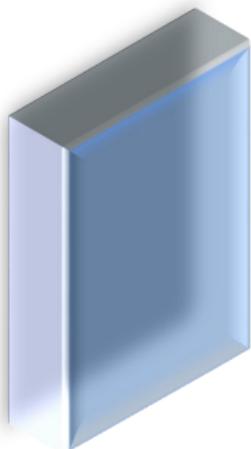
Conceptos y definiciones generales

Sistemas

Sistema termodinámico

Conjunto arbitrario de materia confinada, cuyas propiedades pueden ser unívoca y completamente descritas, especificando ciertos parámetros macroscópicos.

Sistema Aislado



No interactúa de ninguna manera con su ambiente, por lo que el contenedor es **impermeable** a cualquier intercambio de energía o materia.

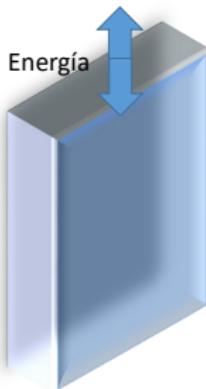
La **energía** E , el **número de partículas** N , y el **volumen** V se pueden utilizar para caracterizar el macroestado.



Conceptos y definiciones generales

Sistemas

Sistema Cerrado



Se permite el **intercambio** de **energía** con el ambiente, pero no el de materia.

Energía: **no** es una cantidad **conservada**, sino que fluctúa debido al intercambio con el ambiente.

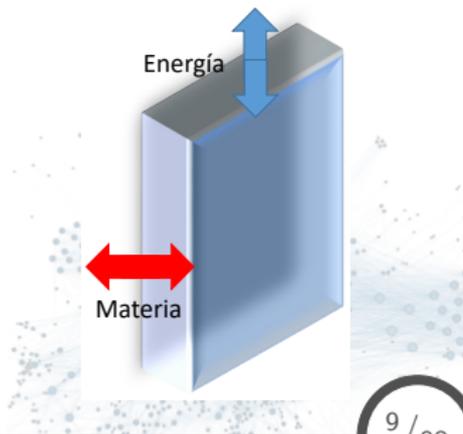
Por tanto, la temperatura T , N , y V se pueden utilizar para caracterizar el macroestado.

Sistema Abierto

Se permite el **intercambio** de **energía** y **materia** con el ambiente que lo rodea.

Energía y **núm. de partículas:** **no** son cantidades **conservadas**.

Por tanto, la temperatura T y el potencial químico μ pueden ser utilizados para caracterizar el macroestado.



Conceptos y definiciones generales

Sistemas, fases

Los sistemas también se pueden caracterizar por su **composición**.

Homogéneo



Heterogéneo



- **Homogéneos**: si las propiedades del sistema **son las mismas** para cualquier parte del mismo, a lo que se conoce como **fase**.
- **Heterogéneos**: si las propiedades cambian de manera **discontinua** en cierta superficie marginal, conocida como **frontera de fase**, donde las partes homogéneas se les conocen como **fases**.

Conceptos y definiciones generales

Cantidades y ecuaciones de estado

Cantidades de estado

Cantidades macroscópicas que describen a un sistema.

Ejemplos: energía, volumen, número de partículas, entropía, temperatura, presión, potencial químico, carga eléctrica, etc.^a

Tipos: intensivas y extensivas.

^aCantidades **microscópicas** como la posición o el momento de las partículas individuales **no** se consideran cantidades de estado.

Ecuaciones de estado

Se especifican por medios **empíricos**, y en ellas algunas cantidades de estado se relacionan con todas las demás de tal manera que las primeras determinan el valor de las segundas.

Conceptos y definiciones generales

Cantidades de estado: clasificación

Cantidades extensivas: son **proporcionales** a la cantidad de materia en el sistema (número de partículas, o masa).

- **Ejemplos:** E , V , N , S , etc.
- Se pueden definir **densidades:** $n = N/V$, $m = M/V$, $s = S/V$.
- Una cantidad extensiva para un sistema heterogéneo será la **suma** de las propiedades extensivas correspondientes de cada una de las **fases** que lo componen.

Cantidades intensivas: son **independientes** de la cantidad de materia en el sistema, y no son aditivas para las diferentes fases de un sistema heterogéneo.

- **Ejemplos:** densidad, presión, temperatura, índice de refracción, etc.
- Se pueden definir de manera **local**, es decir, pueden variar espacialmente.
- Pueden asumir **diferentes** valores para diferentes **fases** que lo pudieran conformar.

Conceptos y definiciones generales

Cantidades de estado

Sistema inicial



Tenemos para prop. **extensivas**,

$$E = E_i,$$

$$N = N_i,$$

$$S = S_i,$$

$$V = V_i.$$

Sistema final



Tenemos, para prop. **extensivas**,

$$E : \alpha E, \beta E,$$

$$N : \alpha N, \beta N,$$

$$S : \alpha S, \beta S,$$

$$V : \alpha V, \beta V.$$

Las propiedades **intensivas** (p, T, μ) **permanecen igual** tanto en el sistema inicial como final, siempre y cuando la división se haya realizado **lentamente**.

Conceptos y definiciones generales

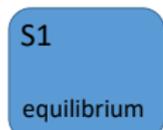
Equilibrio y temperatura

La **temperatura** es una cantidad de estado **intensiva**, íntimamente relacionada con el concepto de **equilibrio térmico**.

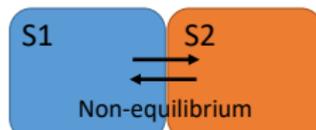
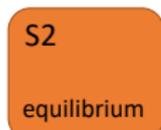
Igualdad de temperaturas: condición de equilibrio térmico entre dos cuerpos.

Estado en equilibrio

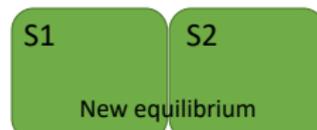
Es el estado microscópico de un sistema cerrado, el cual es alcanzado de manera automática después de un periodo de tiempo suficientemente largo, tal que las cantidades de estado macroscópicas ya no cambien con el tiempo.



$t = 0$



$t > 0$



$t \gg 0$

Conceptos y definiciones generales

Equilibrio y temperatura

Ley cero de la termodinámica

Si dos sistemas se encuentran en **equilibrio térmico** con un tercero, entonces también están en equilibrio térmico **entre ellos**.

Por tanto, sistemas que se encuentran en equilibrio térmico entre ellos, tienen en común una cantidad de estado **intensiva**, que llamaremos **temperatura**.

Estado estacionario *vs* estado en equilibrio

En el estado estacionario, las cantidades macroscópicas son también independientes del tiempo, pero están conectadas con un **flujo de energía**, mientras que en el estado de equilibrio **no**.

Ejemplo: un recipiente de agua sobre una estufa eléctrica tendrá cierta temperatura estable, lo cual se considera como un **estado estacionario**, ya que el sistema no se encuentra **aislado** (se transfiere energía a la estufa para que mantenga la temp. del agua).

Conceptos y definiciones generales

Gas ideal

El **gas ideal** se caracteriza por considerar:

- partículas puntuales,
- las cuales **no** interactúan entre ellas.¹

Boyle (1664) y Mariotte (1676) encontraron una **relación general** entre la presión y el volumen de un gas a **temperatura constante**,

$$pV = p_0V_0 \quad \forall \quad T = \text{cte.},$$

mientras que en 1802 Gay-Lussac consideró la **dependencia** del volumen de un gas en función de la temperatura,

$$V = \frac{T}{T_0}V_0 \quad \forall \quad p_0 = \text{cte.},$$

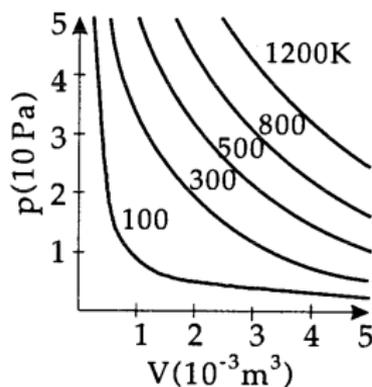
donde V_0 , T_0 , y p_0 son referenciadas a un estado fijo arbitrario.

¹válido para sistemas diluídos.

Conceptos y definiciones generales

Gas ideal

Analizando qué relación se mantiene entre estas tres cantidades, cuando se pasa de un punto inicial (p_0, V_0, T_0) a uno final (p, V, T) , tenemos:



(1) Primero cambiamos p a $T = \text{cte.}$, hasta obtener una p deseada, dada en un vol. V'_0 ,

$$pV'_0 = p_0V_0 \quad \forall \quad T_0 = \text{cte.}$$

(2) Ahora cambiamos la temperatura a $p = \text{cte.}$ mientras que V puede variar,

$$V = (T/T_0)V'_0 \quad \forall \quad p = \text{cte.}$$

(3) Relacionando ambas ecs., mediante la eliminación del vol. V'_0 ,

$$\frac{VT_0}{T} = \frac{p_0V_0}{p} \quad \Rightarrow \quad \frac{pV}{T} = \frac{p_0V_0}{T_0} = \text{cte.}$$

Conceptos y definiciones generales

Gas ideal

Ahora, debido a que:

$$\frac{pV}{T} = \text{cte.}$$

es una cantidad **extensiva**, debe poder expresarse de manera proporcional al **número de partículas** que la integran:

$$\frac{pV}{T} \propto N \Rightarrow \frac{pV}{T} = kN,$$

en donde $k = 1.380658 \times 10^{-23}$ J/K y se le conoce como la **cte. de proporcionalidad de Boltzmann**,

$$\Rightarrow pV = NkT,$$

$$\therefore p = \frac{N}{V}kT = \rho kT \quad \forall \quad \rho = \frac{N}{V},$$

lo que se conoce como la **ley del gas ideal**.

Conceptos y definiciones generales

Teoría cinética del gas ideal

Para determinar el origen microscópico del concepto de **temperatura**, tomemos en cuenta algunas consideraciones de mecánica estadística,

- Cada partícula del gas posee una vel. $\mathbf{v}(t)$,
- En el estado de **equilibrio**, habrá en promedio el mismo número de partículas en un intervalo $d^3\mathbf{v}$.

Por tanto, expresando el número de part. en el intervalo de velocidad,

$$dN = N f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \Rightarrow f(\mathbf{v}) = \frac{1}{N} \frac{dN}{d^3\mathbf{v}},$$

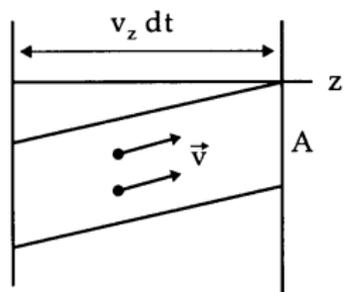
en donde $f(\mathbf{v})$ es la función de **distribución de velocidades**,²y cumple con,

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} = 1.$$

²de la cual no conocemos su forma, pero si sabemos que no cambia en el tiempo cuando se esta en equilibrio térmico.

Conceptos y definiciones generales

Teoría cinética del gas ideal



Recordando que la presión se origina de la **transferencia de momento** de las part. del gas cuando son reflejadas en una sup. de área A , tenemos,

$$p_i = mv_z, \quad p_f = -mv_z, \quad \Rightarrow \quad p = p_i - p_f = 2mv_z,$$

en donde p es el momento transf. al área A .

Ahora, el número de part. que generan la presión en A serán las contenidas en un vol. dV determinado al comienzo del experimento,

$$dN = N f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \frac{dV}{V} \quad \forall \quad dV = Av_z dt.$$

Calculando el impulso de las partículas en la superficie A ,

$$dF_A \times dt = \frac{p}{dt} \times dN \times dt = 2mv_z dN,$$

Conceptos y definiciones generales

Teoría cinética del gas ideal

por tanto,

$$\begin{aligned}dF_A \times dt &= 2mv_z dN, \\ &= 2mv_z N f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \frac{Av_z}{V} dt, \\ \Rightarrow dF_A &= 2Nmv_z^2 f(\mathbf{v}) d^3\mathbf{v} \frac{A}{V},\end{aligned}$$

lo cual representa la fuerza **ejercida** en la superficie por las partículas con velocidad \mathbf{v} .

Ya con la expresión anterior, es posible calcular la **presión total**, integrando sobre todas las posibles velocidades con comp. v_z ,

$$p = \frac{1}{A} \int dF_A = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{\infty} dv_x \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_0^{\infty} dv_z 2mv_z^2 f(\mathbf{v}),$$

siendo que las vel. negativas en z **no** contribuyen, ya que no chocan con la superficie A .

Conceptos y definiciones generales

Teoría cinética del gas ideal

Debido a que el gas se encuentra en **reposo**, la distribución $f(\mathbf{v})$ **no** depende de la dirección, sino de la magnitud de \mathbf{v} ,

$$\therefore \int_0^{\infty} dv_z = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} dv_z,$$

por lo que la expresión de la presión se reduce,

$$pV = mN \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) v_z^2,$$

lo que representa el **valor medio cuadrado** de la vel. en la dirección \perp a la superficie A , y el cual debe ser el **mismo** en todas direcciones, debido a que el gas es isotrópico,

$$\Rightarrow \int_{-\infty}^{\infty} d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) v_z^2 = \langle v_z^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle.$$

Conceptos y definiciones generales

Teoría cinética del gas ideal

Ahora,

$$\mathbf{v}^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \Rightarrow \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}^2 \rangle = \frac{1}{3} \left(\langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle \right),$$

por tanto,

$$pV = mN \langle v_z^2 \rangle = mN \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}^2 \rangle,$$

pero además, se sabe que para la energía media de una partícula:

$$\langle \epsilon_{kin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle \mathbf{v}^2 \rangle,$$

donde sustituyendo,

$$pV = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{kin} \rangle,$$

y comparando con la ec. del **gas ideal** se obtiene,

$$pV = NkT \Rightarrow \langle \epsilon_{kin} \rangle = \frac{3}{2} kT,$$

$\therefore kT$ mide la energía cinética media de una partícula en un gas ideal

Conceptos y definiciones generales

Ecuación de estado de un gas ideal

Consideremos la ecuación de estado del gas ideal,

$$pV = NkT,$$

como una aproximación a bajas presiones ($p \approx 0$) de una ec. más general, la cual se puede proponer como una **expansión virial**,

$$pV = NkT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots,$$

en donde a primera aproximación la ec. anterior se corta en el término lineal en p , siendo que el **coeficiente virial** $B(T)$ puede ser determinado experimentalmente.

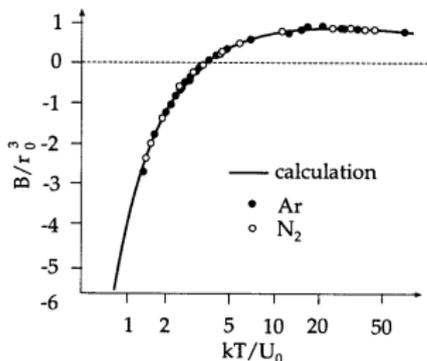
La expansión virial también se puede realizar en términos de **densidades**,³

$$pV = NkT + B'(T)\frac{N}{V} + C'(T)\left(\frac{N}{V}\right)^2 + \dots$$

³en el límite de bajas densidades para que la expansión tenga sentido.

Conceptos y definiciones generales

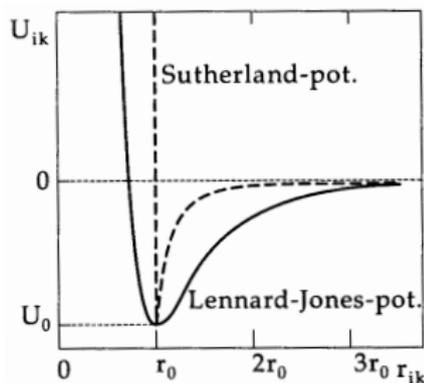
Ecuación de estado de un gas ideal



Muchos gases pueden ser descritos por el mismo **coeficiente virial**, escalando la ec. de estado con cantidades propias de la interacción,

- profundidad del potencial U_0 ,
- rango de la interacción r_0 .

- Si $r \rightarrow \infty \Rightarrow U \rightarrow 0$, lo cual representa el límite de **bajas densidades**, es decir, el **gas ideal**.
- Si $r \approx r_0 \Rightarrow$ el potencial es **atractivo** ($U < 0$).
- Si $r \ll r_0 \Rightarrow$ el potencial es fuertemente **repulsivo** ($U \gg 0$), debido a la alta repulsión de las nubes electrónicas.



Conceptos y definiciones generales

Ecuación de estado de un gas ideal

Debido al comportamiento del potencial, podemos asumir a los átomos como **esferas duras** en un cierto volumen, el cual es dado por el **radio medio** de sus nubes electrónicas.

De manera adicional, las diferencias observadas entre los diferentes gases (Ar, Ne, etc.) son debidas a:

- El **tamaño** de los átomos (dado por r_0),
- la **fuerza** de la interacción entre ellos (dada por U_0).

Para entender la **universalidad** de las curvas $B(T)/r_0^3$ vs kT/U_0 , analizemos:

- $B(T)$ tiene unidades de volumen, entonces se normaliza con r_0^3 ,
- T es una representación de la energía cinética, por lo que se relaciona con U_0 .

Conceptos y definiciones generales

Ecuación de estado de un gas ideal

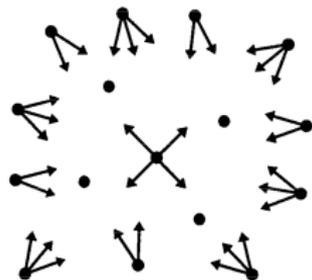
Otra ecuación de estado para gases reales es la de **van der Waals** (1873), que depende de las siguientes consideraciones y observaciones a la ec. del **gas ideal**.

(1) Erróneamente **anula** el volumen de las partículas: $V \rightarrow 0 \quad \forall \quad T \rightarrow 0$, para evitar esto, se debe **considerar** el volumen de cada partícula b : $V \rightarrow V - Nb$.

(2) No se considera la **interacción** entre partículas, la cual normalmente es **atractiva** \therefore se contempla una **presión interna** p_0 , conteniendo a las part. juntas como un todo, y afecta a las que se localizan en la superficie:

$$p_{id} \rightarrow p_{id} = p_{real} + p_0 \quad \forall \quad p_{id} > p_{real},$$

siendo que p_0 depende de la **distancia media** entre partículas, así como también de **cuantas** se encuentran en la superficie.



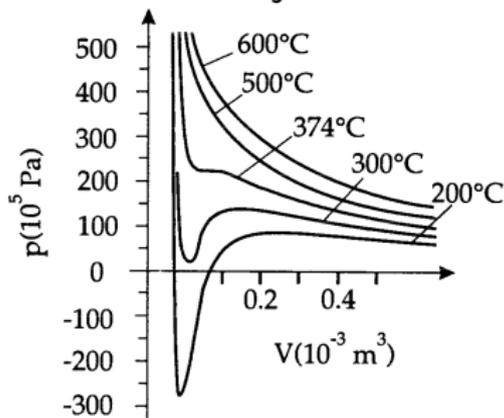
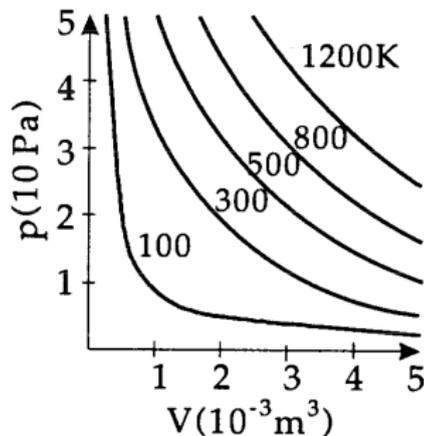
Conceptos y definiciones generales

Ecuación de estado de un gas ideal

Con las obs. a la **presión**, y considerando que ambas dependencias de p_0 son proporcionales a la densidad de partículas N/V , se propone $p_0 = a(N/V)^2$, por tanto, la ec. de estado de **van der Waals** es,

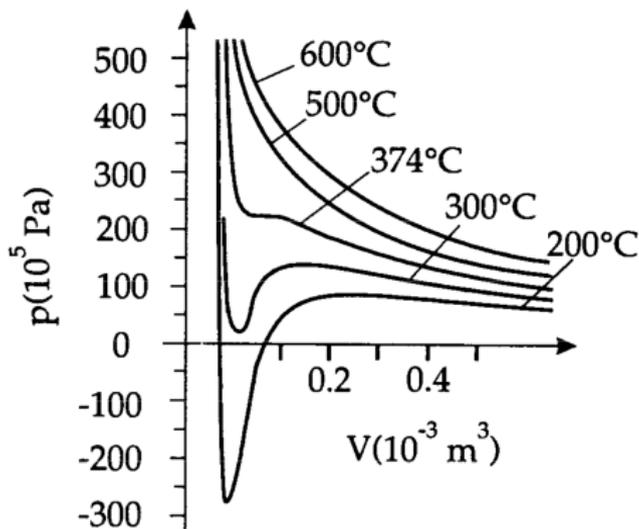
$$pV = NkT \Rightarrow (p + p_0)(V - Nb) = NkT,$$
$$\therefore \left[p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = NkT,$$

en donde a y b son ctes. que dependen del material bajo estudio.



Conceptos y definiciones generales

Ecuación de estado de un gas ideal



- A bajas temperaturas y ciertos volúmenes se tiene $p < 0$, debido a que p_0 es **muy grande** y p debe contrarrestar tal comportamiento.
- En $p > 0$, hay ciertas regiones en donde p **decrece** cuando V también lo hace, lo cual indica a un sistema **inestable**, ya que se comprime a si mismo espontáneamente a un volumen más pequeño.

Conceptos y definiciones generales

Ecuación de estado de un gas ideal

Aplicando aproximaciones a la ec. de van der Waals, para hacerla mas tratable, consideremos:

$$\left[p + a \left(\frac{N}{V} \right)^2 \right] (V - Nb) = NkT,$$

$$\text{pero } pV = NkT \Rightarrow N/V = p/kT,$$

$$\Rightarrow \left[p + \frac{p^2}{(kT)^2} a \right] (V - Nb) = NkT,$$

$$p \left[1 + \frac{ap}{(kT)^2} \right] (V - Nb) = NkT,$$

$$\therefore \frac{NkT}{1 + ap/(kT)^2} + pNb = pV.$$



Conceptos y definiciones generales

Ecuación de estado de un gas ideal

Consideremos el **límite diluído** (bajas presiones y altas temperaturas),

$$\Rightarrow pa/(kT)^2 \ll 1,$$

$$\begin{aligned} \text{por tanto: } pV &= \frac{NkT}{1 + ap/(kT)^2} + pNb, \\ &\approx NkT \left(1 - ap/(kT)^2\right) + pNb + O(p^2),^4 \\ &\approx NkT - Nap/kT + pNb + O(p^2), \\ &\approx NkT + N(b - a/kT)p + O(p^2), \end{aligned}$$

lo cual puede ser comparado con la **expansión virial**,

$$pV = NkT + B(T)p + C(T)p^2 + \dots$$

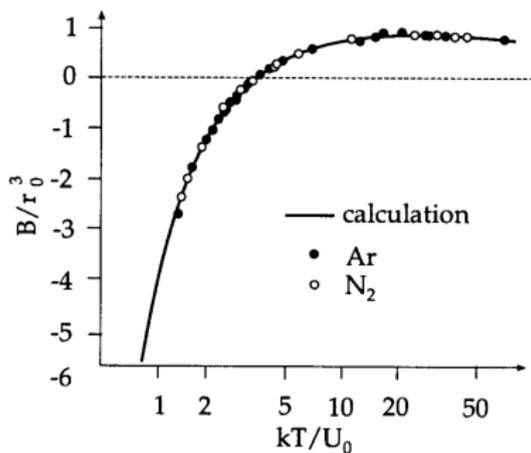
obteniendo para el **coeficiente virial** $B(T)$,

$$B(T) = N(b - a/kT).$$

⁴aplicando la expansión binomial al denominador.

Conceptos y definiciones generales

Ecuación de estado de un gas ideal



Observando la expresión para el **coeficiente virial**,

$$B(T) = N (b - a/kT),$$

obtenida anteriormente en el modelo de van der Waals,

- A muy altas temperaturas $B(T) \approx Nb$, lo cual determina el volumen de las partículas,
- Cuando $B(T) = 0 \Rightarrow kT = a/b$,
- cuando $kT \rightarrow 0 \Rightarrow B(T) \ll 0$.



Conceptos y definiciones generales

Trabajo y energía

El **trabajo** lo definimos como,

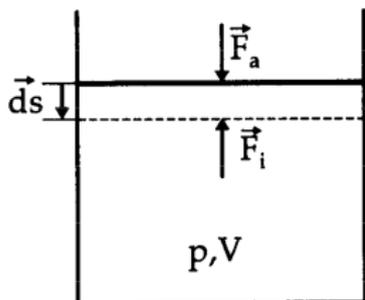
$$\delta W = -\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{s},$$

$\forall \mathbf{F}_i$ = fuerza ejercida **por** el sistema,

$d\mathbf{s}$ = elemento lineal de desplazamiento.

Se utiliza la siguiente convención de signos para el trabajo,

- **Positivo (+)**: energía que se **añade** al sistema.
- **Negativo (-)**: energía que se **sustra**e del sistema.



Consideremos un pistón que ejerce una presión en un gas, en el **equilibrio** $\mathbf{F}_a = -\mathbf{F}_i$
 $\forall F_i = pA$, mientras que cuando se presiona hacia **abajo**:

$$\delta W = -\mathbf{F}_i \cdot d\mathbf{s} = pA ds > 0,$$

$$A ds = -dV \quad \forall dV < 0 \quad (\text{compresión}),$$

$$\Rightarrow \delta W = -pdV \quad \forall dV < 0.$$

Conceptos y definiciones generales

Calor y capacidad calorífica

R.J. Mayer (1842) propuso que el **calor** es una forma especial de **energía**, ya que todo trabajo realizado en un sistema frecuentemente incrementa la temperatura del mismo, se puede definir, entonces,

$$\delta Q = C dT,$$

donde:

δQ = pequeña cantidad de **calor** que causa un incremento dT en temp.

C = **capacidad calorífica** total del sistema.

Al ser C una propiedad **extensiva**, se puede definir:

$$C = cm \quad \forall \quad c = \text{calor específico},$$

en donde c depende de las condiciones externas bajo las cuales el calor se transfiere al sistema, por tanto:

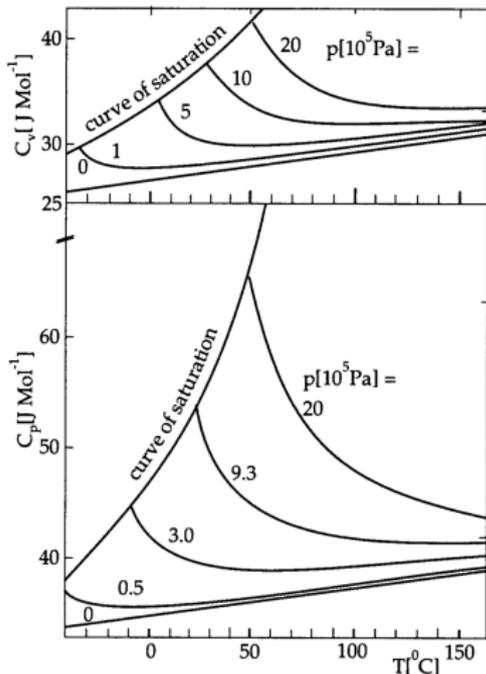
c_v = calor específico a **volumen** constante,

c_p = calor específico a **presión** constante.

Conceptos y definiciones generales

Calor específico

Algunas observaciones del comportamiento de c_p y c_v en función de la presión y la temperatura,



- $c_p > c_v$ **siempre** (para una misma temperatura y presión).
- c_p y c_v muestran un comportamiento **divergente** al acercarse a una **transición** (línea de saturación).
- c_p y c_v se **incrementan** de manera continua como función de la presión.
- Para sólidos, se tiene que $c_p \rightarrow 3kN_A \approx 25.94 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, conocida como la **ley de Dulong-Petit**, para un rango amplio de temperaturas.

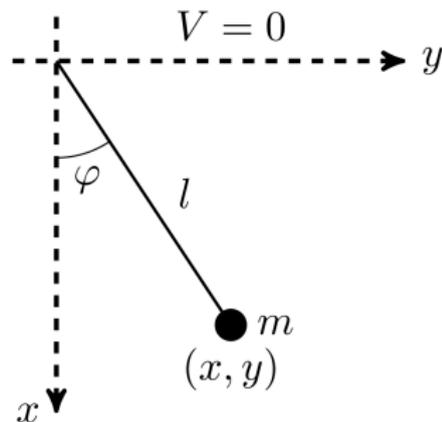
Conceptos y definiciones generales

Procesos reversibles e irreversibles

Consideremos el péndulo como ejemplo de un proceso termodinámico, el cual después de un tiempo se detendrá. Lo anterior debido a que la energía mecánica se transforma en calor por la fricción.

- El sistema será **irreversible**.
- Los procesos irreversibles tienen lugar a través de estados fuera del **equilibrio**.
- Los procesos que tienen lugar solo a través de estados en **equilibrio** serán **reversibles**.

Aunque un proceso reversible es ideal, éste se puede simular por cambios infinitesimales de las variables de estado, en donde el estado de equilibrio cambia **ligeramente**, tales cambios se les conoce como **cuasi-reversibles**.



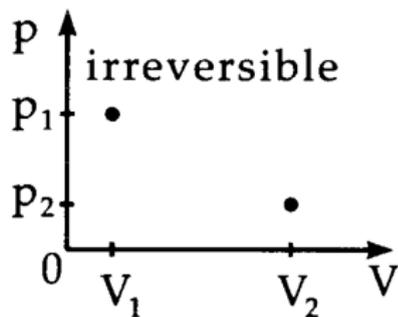
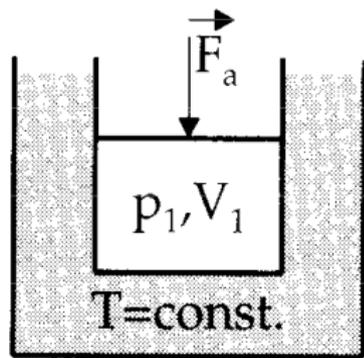
Conceptos y definiciones generales

Procesos reversibles e irreversibles: expansión isotérmica

Consideremos un gas, el cual se mantiene a V_1 y p_1 mediante un pistón, a $T = \text{cte.}$ Dependiendo de la manera en que se realiza la expansión, tendremos diferentes comportamientos.

Proceso irreversible

Si el pistón se libera de manera **abrupta**, durante la expansión no se le pueden atribuir valores a las cantidades de estado (como V , o p), ya que habrá diferencias de presión local, turbulencia, gradientes de temperatura, etc. Por tanto, el **trabajo** realizado por el sistema será **cero**.



Conceptos y definiciones generales

Procesos reversibles e irreversibles: expansión isotérmica

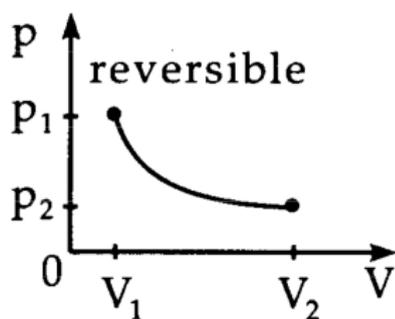
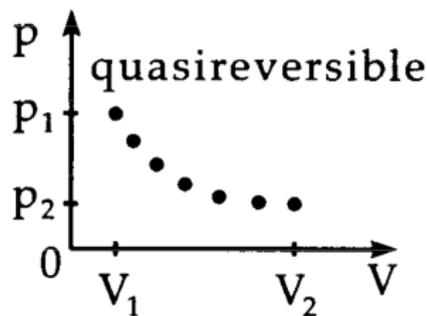
Proceso reversible (cuasi-reversible)

Si la fuerza F_a decrece de manera **infinitesimal**, y en cada paso se espera un tiempo determinado (tiempo de **relajación**) a que el equilibrio se restablezca. Por tanto, las variables termodinámicas tendrán valores definidos para cada paso intermedio.

Es por ello que se puede considerar este proceso como una opción a la idealización del proceso **reversible**.

Aplicando entonces la ec. de estado $pV = NkT$ para el cálculo del trabajo realizado por el gas,

$$\int_1^2 \delta W = - \int_1^2 p dV = -NkT \int_{V_1}^{V_2} dV/V < 0,$$



Conceptos y definiciones generales

Procesos reversibles e irreversibles: expansión isotérmica

por tanto,

$$\int_1^2 \delta W = -NkT \int_{V_1}^{V_2} dV/V = -NkT \ln(V_2/V_1) \quad \forall V_2 > V_1.$$

La expresión anterior representa el trabajo **máximo** que el sistema puede realizar, ya que es el caso ideal (reversible) y no hay pérdidas.

Para un caso más realista, el trabajo se encontrará entre cero (caso **irreversible**) y $-NkT \ln(V_2/V_1)$ (**reversible**).

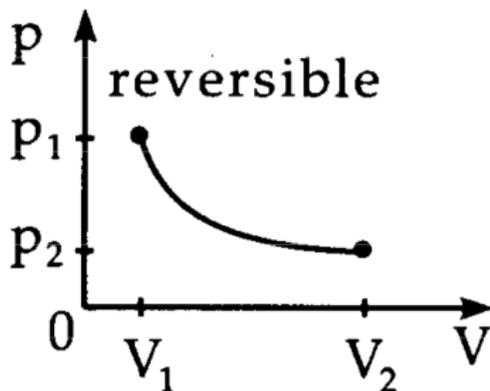
Si tenemos el caso de que ahora se hace trabajo **en el sistema**, entonces,

$$\begin{aligned} \int_2^1 \delta W &= - \int_2^1 p dV = -NkT \int_{V_2}^{V_1} dV/V, \\ &= -NkT \ln(V_1/V_2), \\ &= NkT \ln(V_2/V_1) > 0 \quad \forall V_2 > V_1. \end{aligned}$$

Conceptos y definiciones generales

Cantidades que dependen de la trayectoria

En el ejemplo anterior, se calculó el trabajo desde el punto 1 al 2 siguiendo como trayectoria una **isoterma**, es decir, mediante una expansión **isotérmica**.



Sin embargo, si se hubiera calculado siguiendo otra trayectoria, el valor del trabajo hubiera cambiado, es decir, el trabajo (y el calor) dependen de la **trayectoria**, además de los **puntos frontera**.

Matemáticamente hablando, se dice que el trabajo y el calor no son **diferenciales exactas**.

Contenido: Tema 01

1. Termodinámica clásica

1.1 Conceptos y definiciones generales

1.2 Leyes de la termodinámica y aplicaciones

1.3 Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell



Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Primera ley de la termodinámica

Para sistemas macroscópicos, además de la **energía interna** dU y del **trabajo** δW que se realiza por o en un sistema, se debe considerar el **intercambio de calor** con el medio circundante,

$$\Rightarrow dU = \delta W + \delta Q,^5$$

es decir, en el balance de energía de un sistema, el intercambio de trabajo y calor, juntos, dan como resultado el cambio total en la energía del mismo.

Se observa lo siguiente:

- δW y δQ **no** son diferenciales **exactas**, pero dU si lo es.
- Al ser dU **exacta**, entonces,

$$\oint dU = 0.$$

⁵ya sea para un proceso reversible o irreversible.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Primera ley de la termodinámica: energía interna y calor específico

La **energía interna** del gas ideal vendría dada por,

$$U = N \langle \epsilon_{kin} \rangle \quad \forall \quad N = \text{núm. part.}$$

ya que se puede considerar como la energía total promedio por partícula, pero del gas ideal tenemos que,

$$pV = NkT = 2/3N \langle \epsilon_{kin} \rangle, \\ \therefore U = 3/2NkT.$$

Para el **calor específico**, consideremos al gas ideal en un contenedor a $V = \text{cte.}$, si la temp. cambia en dT se tiene:

$$dU = \delta W + \delta Q \rightarrow \delta Q,$$

$\delta W = 0$ ya que se tiene un proceso isocórico ($V = \text{cte.}$).

Considerando que el proceso es **reversible**, para un sistema diluido, entonces $C_v \approx \text{cte.}$,

$$dU = \delta Q = C_v(T)dT, \\ \therefore \partial U / \partial T|_v = C_v(T).$$

$$\text{Int.:} \quad \int_{T_0}^T dU = \int_{T_0}^T C_v dT,$$

$$U(T) - U(T_0) = C_v(T - T_0),$$

$$\text{pero: } U = 3/2NkT,$$

$$\Rightarrow C_v = 3/2Nk,$$

$$c_v = 3/2k.$$

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Primera ley de la termodinámica: ecuaciones adiabáticas para el gas ideal

Al tener condiciones **adiabáticas**, se tiene de la primera ley,

$$dU = \delta W + \delta Q = \delta W = -pdV \quad \forall \quad \delta Q = 0.$$

Además, aún para $dV \neq 0$ se mantiene que $dU = C_v dT$,⁶ por lo que podemos relacionar V y T ,

$$dU = -pdV = C_v dT \quad \Rightarrow \quad -NkT dV/V = C_v dT,$$

en donde se ha utilizado la ec. del gas ideal: $pV = NkT$.

Resolviendo la ec. anterior,

$$-\int_{V_0}^V \frac{dV}{V} = \int_{T_0}^T \frac{C_v}{Nk} \frac{dT}{T} \quad \Rightarrow \quad -\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \frac{3}{2} \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) \quad \forall \quad C_v = \frac{3}{2}Nk,$$

$$\therefore \frac{V_0}{V} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}.$$

$$\text{De manera similar: } \frac{p}{p_0} = \left(\frac{V_0}{V}\right)^{5/3}, \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{5/2}.$$

⁶siempre que se trate de cambios pequeños en dV .

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ciclo de Carnot

El ciclo de **Carnot** consiste en cuatro pasos reversibles y sucesivos.

Paso 1: se tiene una expansión **isotérmica** a T_h desde V_1 hasta V_2 ($V_1 < V_2$). Recordando que para una isoterma se debe cumplir:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \Rightarrow p_1/p_2 = V_2/V_1.$$

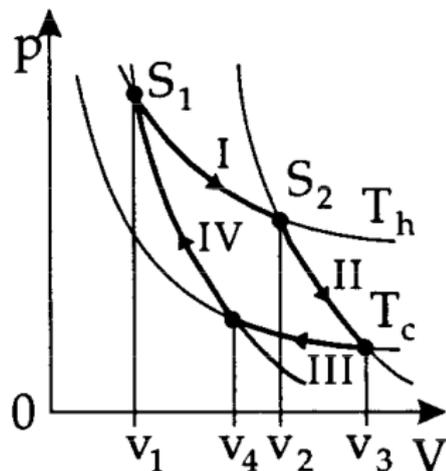
Analizando ahora el cambio de energía,

$$\Delta U_1 = \Delta W_1 + \Delta Q_1 = 0,$$

donde el trabajo **realizado** por un gas debido a la expansión es,

$$\begin{aligned} \Delta W_1 &= -NkT_h \ln(V_2/V_1) < 0 \quad \forall \quad V_2 > V_1, \\ \therefore \Delta Q_1 &= -\Delta W_1 = NkT_h \ln(V_2/V_1) > 0, \end{aligned}$$

siendo el calor **ganado** a expensas del baño térmico donde se encuentra

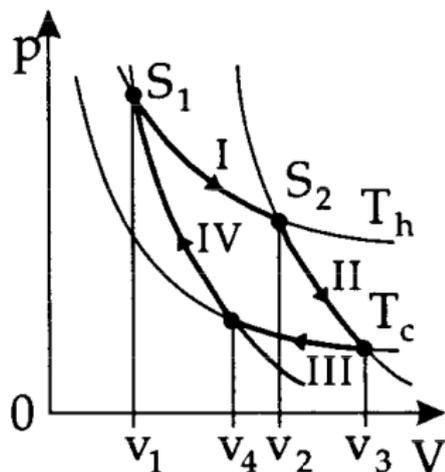


Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ciclo de Carnot

Paso 2: Ahora se tiene una expansión **adiabática** desde V_2 hasta V_3 ($V_2 < V_3$), siendo que la temp. también cambia de T_h hasta T_c ($T_h > T_c$). Debido a que es un paso adiabático, podemos relacionar el vol. con la temperatura,

$$V_0/V = (T/T_0)^{3/2} \Rightarrow V_2/V_3 = (T_c/T_h)^{3/2}.$$



Observando el cambio de energía en este paso,

$$\Delta U_2 = \Delta W_2 + \Delta Q_2 = \Delta W_2,$$

siendo que la energía interna para un gas ideal viene dada por,

$$\Delta U_2 = C_v \Delta T = C_v (T_c - T_h) \quad \forall \quad T_h > T_c,$$

$$\therefore \Delta W_2 = -C_v (T_h - T_c) < 0,$$

donde ΔW_2 es el trabajo que **realiza** el gas al expandirse.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ciclo de Carnot

Paso 3: El sistema ahora sufre una compresión **isotérmica** desde V_3 hasta V_4 ($V_3 > V_4$), a $T_c = \text{cte}$. Análogamente al paso 1,

$$p_3 V_3 = p_4 V_4 \Rightarrow p_3/p_4 = V_4/V_3.$$

Para el análisis energético obtenemos,

$$\Delta U_3 = \Delta W_3 + \Delta Q_3 = 0,$$

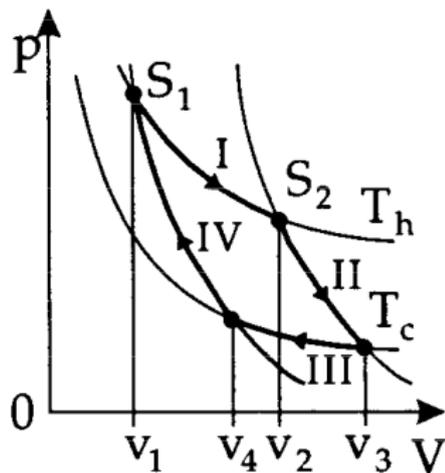
por tanto,

$$\Delta W_3 = -\Delta Q_3 = -NkT_c \ln(V_4/V_3),$$

donde debido a que $V_3 < V_4$ se tiene que,

$$\Delta W_3 > 0, \quad \Delta Q_3 < 0,$$

es decir, el sistema **pierde** calor y se lo otorga al baño térmico.

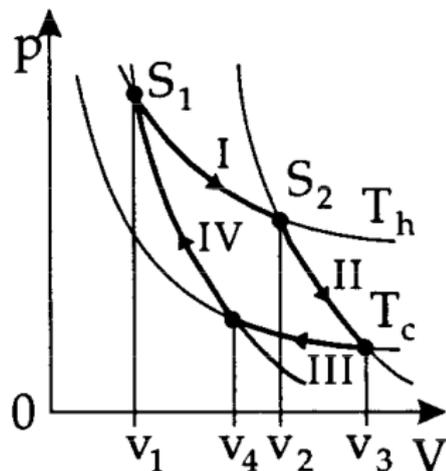


Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ciclo de Carnot

Paso 4: El sistema llega al punto inicial mediante una compresión **adiabática** desde V_4 hasta V_1 ($V_1 < V_4$), siendo que la temp. también cambia de T_c hasta T_h ($T_c < T_h$). De manera similar que el paso 2, obtenemos,

$$V_4/V_1 = (T_h/T_c)^{3/2}.$$



Recordando que es un proceso adiabático, tenemos para la energía

$$\Delta U_4 = \Delta W_4 + \Delta Q_4 = \Delta W_4,$$

así como también,

$$\Delta U_4 = C_v \Delta T = C_v (T_h - T_c) \quad \forall \quad T_h > T_c,$$

$$\therefore \Delta W_4 = C_v (T_h - T_c) > 0,$$

siendo ΔW_4 el trabajo **aplicado** al gas al comprimirlo.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ciclo de Carnot

Analizando el **trabajo total** en el ciclo de Carnot,

$$\begin{aligned}\Delta W &= \Delta W_1 + \Delta W_2 + \Delta W_3 + \Delta W_4, \\ &= -\Delta Q_1 + \Delta W_2 - \Delta Q_3 + \Delta W_4, \\ &= -NkT_h \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) - C_v(T_h - T_c) - NkT_c \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right) + C_v(T_h - T_c), \\ &= -Nk(T_h - T_c) \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) \quad \forall \quad V_2 > V_1 \ \& \ T_h > T_c,^7 \\ &= -(\Delta Q_1 + \Delta Q_3),\end{aligned}$$

se observa, por tanto, que $\Delta W < 0$, es decir, el gas **realiza** trabajo. El trabajo en el ciclo se podría incrementar si:

- La diferencia de temperaturas se hace **mayor**,
- La razón de compresión **aumenta**.

⁷usando $V_3/V_2 = (T_h/T_c)^{3/2}$ y $V_4/V_1 = (T_h/T_c)^{3/2}$ de los pasos 2 y 4.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ciclo de Carnot

Calculando la **eficiencia** del ciclo,

$$\eta = \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_1} \quad \forall \quad \Delta W = -(\Delta Q_1 + \Delta Q_3),$$

la cual se define como la razón entre el calor **transformado** en trabajo y el calor total **absorbido** al sistema.

Por tanto, analizando: $\eta = \frac{\Delta Q_1 + \Delta Q_3}{\Delta Q_1} = 1 + \frac{\Delta Q_3}{\Delta Q_1},$

se observa que la eficiencia **siempre** será menor a 1, ya que siempre se tendrá calor perdido ($\Delta Q_3 < 0$), el cual es irradiado al baño térmico.

Sustituyendo: $\Delta Q_1 = NkT_h \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$ & $\Delta Q_3 = -NkT_c \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right),$

$$\therefore \eta = 1 - \frac{T_c}{T_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h},$$

entonces, para tener una eficiencia cercana a 1 se debe cumplir que $T_c \rightarrow 0$ o $T_h \rightarrow \infty$, lo cual es imposible, por lo que **siempre** $\eta < 1$.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Concepto de entropía

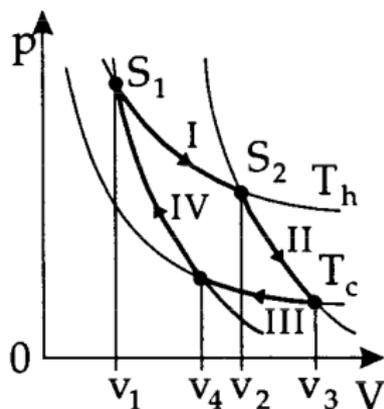
Analizando el balance de energía para el ciclo de Carnot anteriormente estudiado,

$$\Delta U_{tot} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3 + \Delta U_4,$$

$$\Delta U_{tot} = 0 + \Delta W_2 + \Delta Q_2 + 0 + \Delta W_4 + \Delta Q_4,$$

$$= \Delta W_2 + \Delta W_4,$$

$$= -C_v(T_h - T_c) + C_v(T_h - T_c) = 0,$$



resultado que es **correcto**, debido a que la energía es una diferencial **exacta**, por lo que:

$$\oint dU = 0.$$

Ahora, revisando las contribuciones de calor (pasos 1 y 3),

$$\Delta U_1 = 0 = \Delta W_1 + \Delta Q_1 \Rightarrow \Delta Q_1 = NkT_h \ln(V_2/V_1),$$

$$\Delta U_3 = 0 = \Delta W_3 + \Delta Q_3 \Rightarrow \Delta Q_3 = NkT_c \ln(V_4/V_3),$$

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Concepto de entropía

las expresiones anteriores pueden ser relacionadas, recordando:

$$V_3/V_2 = (T_h/T_c)^{3/2} \quad \& \quad V_4/V_1 = (T_h/T_c)^{3/2} \quad \Rightarrow \quad V_4/V_3 = V_1/V_2,$$

por lo que, sustituyendo en las expresiones de calor,

$$\frac{\Delta Q_1}{T_h} = Nk \ln(V_2/V_1) \quad \& \quad \frac{\Delta Q_3}{T_c} = Nk \ln(V_4/V_3) = -Nk \ln(V_2/V_1),$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta Q_1}{T_h} + \frac{\Delta Q_3}{T_c} = 0,$$

considerando eventos infinitesimales en el ciclo, se puede expresar a la suma del **calor reducido** como,

$$\oint \frac{\delta Q_{rev}}{T} = 0,$$

lo cual es válido, no importando la trayectoria, siempre y cuando el proceso sea **reversible**.⁸

⁸es decir, se trata de una diferencial exacta.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Entropía y la segunda ley de la termodinámica

Del resultado anterior se tiene:

- La expresión es **válida** para cualquier gas, no sólo el gas ideal (observaciones experimentales).
- Al ser independiente de la trayectoria \Rightarrow el calor reducido debe ser una **diferencial total** de una **función de estado**.

Dicha función de estado, se le conoce como **entropía**, S ,

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} \Rightarrow S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{\delta Q_{rev}}{T}.$$

En general, se cumple lo siguiente:

$$\delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} = TdS,$$

además, si se trata de un sistema **aislado**,

$$\delta Q_{rev} = 0 \Rightarrow dS = 0 \rightarrow S = \text{cte.},$$

el cual, por observación, se sabe que es un valor **máximo**.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Entropía y la segunda ley de la termodinámica

Los resultados anteriores, para sistemas **aislados** en **equilibrio termodiámico** se pueden resumir como:

$$\begin{aligned}dS &= 0 \quad \forall \quad S = S_{max} \quad (\text{reversibles}), \\dS &> 0 \quad \quad \quad \quad \quad (\text{irreversibles}),\end{aligned}$$

lo cual se conoce como la **segunda ley de la termodinámica**.

Considerando, por tanto, la primera ley de la termodinámica, incluyendo ahora la entropía S ,⁹ se tiene,

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} = TdS - pdV + \mu dN + \phi dq + \dots$$

de donde si la **relación fundamental** $U(S, V, N, q, \dots)$ está dada, entonces se pudieran determinar las cantidades **intensivas** asociadas:

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

⁹la cual representa una cantidad extensiva.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Entropía del gas ideal

Se desea conocer $S = S(T, V)$, para un gas ideal con un número constante de partículas, por lo que usando la 1ª ley de la termodinámica para un proceso reversible, se tiene:

$$dU = TdS - pdV \Rightarrow dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV,$$

y utilizando las expresiones para el gas ideal siguientes:

$$U = \frac{3}{2}NkT \quad \& \quad pV = NkT,$$

se obtiene,

$$dS = \frac{3}{2}Nk \frac{dT}{T} + Nk \frac{dV}{V},$$
$$\therefore \int_{S_0}^S dS = \frac{3}{2}Nk \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + Nk \int_{V_0}^V \frac{dV}{V},$$

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Entropía del gas ideal

lo cual da como resultado,

$$\int_{S_0}^S dS = \frac{3}{2}Nk \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} + Nk \int_{V_0}^V \frac{dV}{V},$$
$$S(T, V) - S_0(T_0, V_0) = \frac{3}{2}Nk \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) + Nk \ln \left(\frac{V}{V_0} \right),$$
$$= Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{V}{V_0} \right) \right].$$

Si se desea conocer ahora $S(T, p)$, simplemente se usa la ley del gas ideal en la ec. anterior,

$$S(T, p) - S_0(T_0, p_0) = Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{NkT/p}{NkT_0/p_0} \right) \right],$$
$$= Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{3/2} \left(\frac{T}{T_0} \right) \left(\frac{p_0}{p} \right) \right],$$
$$= Nk \ln \left[\left(\frac{T}{T_0} \right)^{5/2} \left(\frac{p_0}{p} \right) \right].$$

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Variables intensivas en sistemas en equilibrio

U_1	U_2
S_1, T_1	S_2, T_2
V_1, p_1	V_2, p_2
N_1, μ_1	N_2, μ_2
...	...

Consideremos un sistema **aislado** del exterior, dividido en dos partes, que se caracteriza por las variables de estado:

$$S, V, N \quad \forall \quad U = U(S, V, N).$$

El sistema, como un todo, está aislado, por lo que las variables de estado son **constantes**, sin embargo entre sus partes se permite el intercambio de materia y energía. Por tanto, se debe cumplir,

$$U = U_1 + U_2 = \text{cte.}$$

$$S = S_1 + S_2 = \text{cte.}$$

$$V = V_1 + V_2 = \text{cte.}$$

$$N = N_1 + N_2 = \text{cte.}$$

Analizando la 1ª ley de la termodinámica para las partes del sistema,

$$dU_1 = \delta Q_1 + \delta W_1 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1,$$

$$dU_2 = \delta Q_2 + \delta W_2 = T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2.$$

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Variables intensivas en sistemas en equilibrio

Debido a la condición de que las variables de estado del sistema total son constantes, se tiene:

$$U = U_1 + U_2 = \text{cte.} \Rightarrow dU = dU_1 + dU_2 = 0,$$

$$S = S_1 + S_2 = \text{cte.} \Rightarrow dS = dS_1 + dS_2 = 0,$$

$$V = V_1 + V_2 = \text{cte.} \Rightarrow dV = dV_1 + dV_2 = 0,$$

$$N = N_1 + N_2 = \text{cte.} \Rightarrow dN = dN_1 + dN_2 = 0.$$

Relacionando los resultados anteriores con la 1ª ley,

$$0 = dU_1 + dU_2 = T_1 dS_1 - p_1 dV_1 + \mu_1 dN_1 + T_2 dS_2 - p_2 dV_2 + \mu_2 dN_2,$$

$$0 = (T_1 - T_2) dS' - (p_1 - p_2) dV' + (\mu_1 - \mu_2) dN',^{10}$$

lo cual se debe eliminar término a término, ya que las variables de estado S, V , y N son **independientes**,

$$\therefore T_1 = T_2, \quad p_1 = p_2, \quad \mu_1 = \mu_2 \Rightarrow \text{equilibrio térmico.}$$

¹⁰en donde $dX' = dX_1 = -dX_2 \forall X = S, V, N$.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Máquinas termodinámicas

Referente a los tipos de procesos que se pueden tener en un sist. termodinámico, **reversibles** e **irreversibles**, tenemos las siguientes relaciones del trabajo y el calor,

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} = -pdV, \quad \delta Q_{irr} < \delta Q_{rev} = TdS,$$

Trabajo

- Expansión ($dV > 0$)

$$\delta W_{irr} = 0, \quad \delta W_{rev} < 0, \\ \delta W_{irr} > \delta W_{rev}.$$

- Compresión ($dV < 0$)

$$\delta W_{rev} > 0, \\ \delta W_{irr} = \delta W_{rev} + \delta Q', \\ \delta W_{irr} > \delta W_{rev}.$$

Calor ($dT = 0 \Rightarrow \delta Q = -\delta W$)

- Expansión ($dV > 0$)

$$\delta W \leq 0 \Rightarrow \delta Q \geq 0, \\ \delta Q_{irr} = 0 \quad \& \quad \delta Q_{rev} > 0.$$

- Compresión ($dV < 0$)

$$\delta W_{irr} > \delta W_{rev} > 0, \\ -\delta W_{irr} < -\delta W_{rev} < 0, \\ \delta Q_{irr} < \delta Q_{rev}.$$

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Máquinas termodinámicas

Considerando un ciclo **cerrado**, entonces, de acuerdo a la 1^a ley,

$$\oint dU = 0,$$

$$\Rightarrow 0 = \delta W_{rev} + \delta Q_{rev} = \delta W_{irr} + \delta Q_{irr},$$

$$\forall \delta W_{irr} > \delta W_{rev} \ \& \ \delta Q_{irr} < \delta Q_{rev}.$$

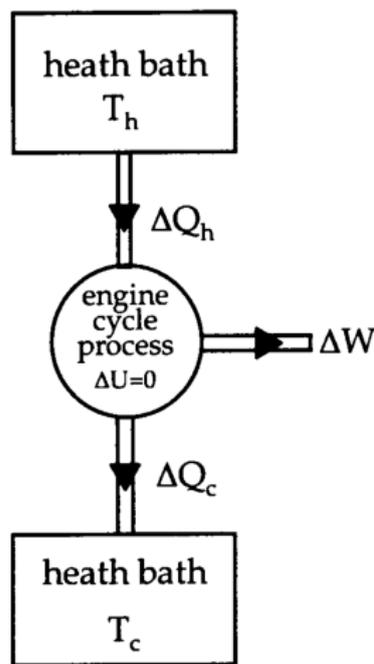
Analizando a detalle para un proceso **reversible**, con un intercambio de calor fijo δQ , se observa:

- se produce la **mayor** cantidad de trabajo ($\delta W < 0$),
- se requiere aplicar la **menor** cantidad de trabajo ($\delta W > 0$).

Por tanto, la **mejor eficiencia** de transformar calor en energía se obtiene mediante una máquina trabajando **reversiblemente**.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Eficiencia en un ciclo de procesos reversibles



Se tienen dos reservorios, uno a T_h de donde se **extrae** calor, y otro a T_c , en el cual se **vierte** calor, por tanto, de la 1^a ley se tiene,

$$\begin{aligned}\Delta U_{tot} &= \Delta W_{tot} + \Delta Q_{tot}, \\ \Rightarrow 0 &= \Delta W + \Delta Q_h + \Delta Q_c,\end{aligned}$$

donde $\Delta W < 0$; $\Delta Q_h > 0$; y $\Delta Q_c < 0$.

Recordando la definición de **eficiencia**,

$$\begin{aligned}\eta &= \frac{|\Delta W|}{\Delta Q_h} = \frac{\Delta Q_h + \Delta Q_c}{\Delta Q_h}, \\ &= \frac{\delta Q_h + \delta Q_c}{\delta Q_h} = \frac{T_h dS - T_c dS}{T_h dS}, \\ &= \frac{T_h - T_c}{T_h}, \quad \therefore \eta \leq 1.\end{aligned}$$

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Diagrama de trabajo

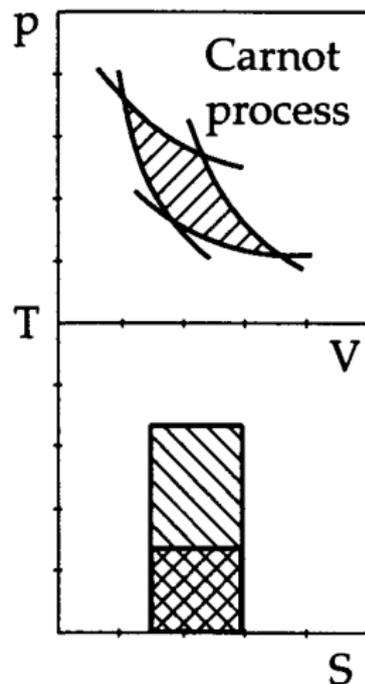
Considerando el diagrama de trabajo para el ciclo de Carnot,

$$\Delta W = - \oint pdV,$$

lo cual corresponde al **área bajo la curva** en el diagrama.

Sin embargo, no es la única manera de calcularlo, considerando los resultados anteriores:

$$\begin{aligned} |\Delta W| &= \Delta Q_h + \Delta Q_c, \\ \Rightarrow |\Delta W| &= T_h \Delta S - T_c \Delta S, \\ \therefore \Delta W &= \oint T dS. \end{aligned}$$



Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ecuación de Euler y la relación de Gibbs-Duhem

Considerando la 1ª ley de la termodinámica, incluyendo el término del número de partículas,

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i,$$

en donde $\sum_{i=1}^k \mu_i dN_i$ representa el trabajo de **añadir** más partículas (dN_i) al sistema termodinámico, y la variable intensiva asociada a dN_i es el **potencial químico** μ_i que representa la resistencia del mismo a incluir más partículas.

Considerando a la energía interna, recordemos que es una cantidad de estado **extensiva**, por tanto:

$$U = U(S, V, N_1, \dots, N_k),$$
$$\Rightarrow U(\alpha S, \alpha V, \alpha N_1, \dots, \alpha N_k) = \alpha U(S, V, N_1, \dots, N_k),^{11}$$

lo que se conoce como **función homogénea de primer orden**.

¹¹siendo α un factor de escalamiento del sistema.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ecuación de Euler y la relación de Gibbs-Duhem

Por otro lado, las **variables intensivas** son **funciones homogéneas de orden cero** con respecto a las variables extensivas,

$$T(\alpha S, \alpha V, \alpha N_i, \dots, \alpha N_k) = T(S, V, N_i, \dots, N_k),$$

es decir, **no cambian** si el sistema es escalado.

Regresando a la expresión de U , considerando un incremento infinitesimal del sistema: $\alpha = 1 + \epsilon \forall \epsilon \ll 1$,

$$U(\alpha S, \dots) = \alpha U(S, V, N_i, \dots, N_k),$$
$$\therefore U[(1 + \epsilon)S, \dots] = (1 + \epsilon)U(S, V, N_i, \dots, N_k),$$

expandiendo en Taylor¹² el lado izq. de la ecuación anterior,

$$U[(1 + \epsilon)S, \dots] = U(S, V, N_i, \dots, N_k) + \frac{\partial U}{\partial S} \epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \epsilon V + \dots$$
$$\dots + \frac{\partial U}{\partial N_1} \epsilon N_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_k} \epsilon N_k,$$

¹²a primer orden: $f(x) \approx f(a) + f'(a)(x - a)$, donde $a = S$, $x = (1 + \epsilon)S$.

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ecuación de Euler y la relación de Gibbs-Duhem

en donde las parciales anteriores se pueden obtener de la 1^a ley,

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i,$$
$$\Rightarrow \frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial U}{\partial N_i} = \mu_i,$$

sustituyendo en la ec. anterior,

$$U[(1 + \epsilon)S, \dots] = U(S, V, N_1, \dots, N_k) + \frac{\partial U}{\partial S} \epsilon S + \frac{\partial U}{\partial V} \epsilon V + \dots$$
$$\dots + \frac{\partial U}{\partial N_1} \epsilon N_1 + \dots + \frac{\partial U}{\partial N_k} \epsilon N_k,$$
$$\therefore U[(1 + \epsilon)S, \dots] = U(S, V, N_1, \dots, N_k) + \epsilon \left[TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i \right].$$

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ecuación de Euler y la relación de Gibbs-Duhem

Sustituyendo la expresión obtenida en la ec. original,

$$U [(1 + \epsilon)S, \dots] = (1 + \epsilon)U(S, V, N_i, \dots, N_k),$$

$$U [(1 + \epsilon)S, \dots] = U(S, V, N_i, \dots, N_k) + \epsilon \left[TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i \right],$$

$$U(S, V, N_i, \dots, N_k) = TS - pV + \sum_{i=1}^k \mu_i N_i,$$

lo cual representa la integración de la 1^a ley de la termodinámica, y se le conoce como la **ecuación de Euler**.

Analizando si se puede recuperar la 1^a ley diferenciando la ec. anterior,

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i,$$

Leyes de la termodinámica y aplicaciones

Ecuación de Euler y la relación de Gibbs-Duhem

observando lo anterior, obtenemos,

$$dU = TdS + SdT - pdV - Vdp + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i,$$

pero $dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^k \mu_i dN_i,$

$$\therefore 0 = SdT - Vdp + \sum_{i=1}^k N_i d\mu_i,$$

es decir, las variables intensivas T, p, μ_i **no** son todas **independientes** unas de otras.

La ec. anterior se le conoce como la relación **Gibbs-Duhem**, y ayuda a obtener una de las variables intensivas en términos de las demás disponibles.

Contenido: Tema 01

1. Termodinámica clásica

1.1 Conceptos y definiciones generales

1.2 Leyes de la termodinámica y aplicaciones

1.3 Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell



Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Energía interna y entropía: características

- $U(S, V, N)$ y $S(U, V, N)$ son las ecuaciones **fundamentales** que nos permiten conocer los **estados de equilibrio** de un sistema.
- Si S es fija $\Rightarrow U$ tiende al **mínimo** (sistemas no-aislados).
- Si U es fija $\Rightarrow S$ tiende al **máximo** (sistemas aislados).
- Conociendo $U(S, V, N)$ se pueden deducir todas las demás cantidades termodinámicas del sistema,

$$dU = TdS - pdV + \mu dN,$$

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

las cuales representan las **ecuaciones de estado** del sistema.

- De manera análoga para la entropía $S(U, V, N)$,

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN,$$

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

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Potenciales termodinámicos y transformada de Legendre

Ya que las cantidades $U(S, V, N)$ y $S(U, V, N)$ definen un **estado de equilibrio**,¹³ se les conoce como **potenciales termodinámicos**.

Sin embargo, hay ocasiones en donde no es posible acceder a alguna de las variables de U o de S , sino a su variable **intensiva** correspondiente: $(S, U) \rightarrow T, V \rightarrow p, N \rightarrow \mu$.

Para realizar dicho cambio de variables en los potenciales, se debe aplicar una **transformada de Legendre**:

Transformada de Legendre

Si se tiene una función $f(x)$, tal que su segunda derivada no se anule, entonces es posible definir una **nueva función** $g(y)$,

$$g(y) = f(x) - xy \quad \forall \quad y \equiv f'(x) = \frac{df}{dx}.$$

¹³un mínimo en U , y máximo en S .

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Energía libre de Helmholtz

Se tiene el potencial termodinámico $U(S, V, N)$ y se desea intercambiar la **entropía** S por la **temperatura** T , por tanto:

$$F(T, V, N) = U - TS \quad \forall \quad T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N},$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad dF &= dU - TdS - SdT = TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT, \\ \therefore \quad dF &= -SdT - pdV + \mu dN, \end{aligned}$$

donde la función $F(T, V, N)$ se le conoce como la **energía libre de Helmholtz**, y por su definición se tiene:

$$\begin{aligned} dF &= dT \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N} + dV \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N} + dN \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V}, \\ \therefore \quad -S &= \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V, N}, \quad -p = \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T, N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T, V}, \end{aligned}$$

las cuales representan las **ecuaciones de estado** del sistema.

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Energía libre de Helmholtz

Utilizando la **ecuación de Euler**, es posible definir la energía libre de Helmholtz de manera alternativa:

$$\begin{aligned}F &= U - TS, \\ &= TS - pV + \mu N - TS, \\ \therefore F &= -pV + \mu N.\end{aligned}$$

La energía libre de Helmholtz es comunmente utilizada en procesos **isotérmicos**, siendo que el estado de equilibrio se alcanza en el **mínimo** de F ,

$$\begin{aligned}F &= U - TS, \\ \therefore dF &= dU - TdS \leq 0, \\ \text{ya que: } dU &< 0 \ \& \ dS > 0 \ \text{fuera del equilibrio,} \\ \Rightarrow dF &= 0 \ \forall \ F = F_{min},\end{aligned}$$

es decir, en F la energía se **minimiza** y la entropía se **maximiza** al mismo tiempo.

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Entalpía

La **entalpía** H se obtiene cuando se trabajan con procesos **isobáricos**, por lo que se desea intercambiar el **volumen** V por la **presión** p ,

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

$$\Rightarrow dH = dU + pdV - Vdp = TdS - pdV + \mu dN + pdV + Vdp,$$
$$\therefore dH = TdS + Vdp + \mu dN.$$

Ahora, debido a la definición de $H = H(T, p, N)$ se tiene,

$$dH = dS \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p, N} + dp \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S, N} + dN \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, p},$$
$$\therefore T = \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p, N}, \quad V = \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S, N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S, p},$$

siendo lo anterior las **ecuaciones de estado** del sistema deducidas desde la entalpía.

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Entalpía

Utilizando la **ecuación de Euler**, es posible definir la entalpía de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}H &= U + pV, \\ &= TS - pV + \mu N + pV, \\ \therefore H &= TS + \mu N.\end{aligned}$$

Como se había mencionado, la entalpía se aplica en procesos **isobáricos**, por tanto, analizando el estado de equilibrio de H ,

$$H = U + pV,$$

$$\therefore dH = dU + pdV \leq 0,$$

ya que: $dU < 0$, $dV > 0$ & $|dU| > |pdV|$ fuera del equilibrio,¹⁴

$$\Rightarrow dH = 0 \quad \forall \quad H = H_{min},$$

es decir, H tiende al **mínimo** cuando se acerca al **equilibrio**.

¹⁴el trabajo realizado pdV nunca podrá ser mayor a la pérdida de dU .

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Energía libre de Gibbs

Tenemos el potencial termodinámico $U(S, V, N)$ y se desea intercambiar la **entropía** S por la **temperatura** T y el **volumen** V por la **presión** p , por tanto:

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

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad dG &= dU - TdS - SdT + pdV + Vdp, \\ &= TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT + pdV + Vdp, \\ \therefore \quad dG &= -SdT + Vdp + \mu dN, \end{aligned}$$

donde la función $G(T, V, N)$ se le conoce como la **energía libre de Gibbs**, y por su definición se tiene:

$$\begin{aligned} dG &= dT \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, N} + dp \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, N} + dN \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, p}, \\ \therefore \quad -S &= \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p, N}, \quad V = \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T, N}, \quad \mu = \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T, p}, \end{aligned}$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Energía libre de Gibbs

Aplicando la **ecuación de Euler**, se puede describir a la energía libre de Gibbs también como,

$$\begin{aligned}G &= U - TS + pV, \\ &= TS - pV + \mu N - TS + pV, \\ \therefore G &= \mu N,\end{aligned}$$

lo que indica que la energía libre de Gibbs es directamente proporcional al número de partículas.

Aunque G es comunmente utilizada en procesos **isotérmicos** e **isobáricos**, analizando su comp. fuera del equilibrio desde la ec. anterior,

$$\begin{aligned}G &= U - TS + pV = \mu N, \\ \therefore dG &= dU - TdS + pdV = \mu dN + Nd\mu \leq 0, \\ \text{ya que: } dN &< 0 \ \& \ d\mu < 0 \ \text{fuera del equilibrio,} \\ \Rightarrow dG &= 0 \ \forall \ G = G_{min},\end{aligned}$$

es decir, para llegar al equilibrio, G tiende al **minimo**.

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Gran potencial

El **gran potencial** Φ se obtiene cuando se tienen procesos **isotérmicos**, con **potencial químico** μ cte., por lo que se intercambia la **entropía** S por la **temperatura** T y el **número de partículas** N por μ :

$$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N \quad \forall \quad T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N}, \quad \& \quad \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, N},$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \quad d\Phi &= dU - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu, \\ &= TdS - pdV + \mu dN - TdS - SdT - \mu dN - Nd\mu, \\ \therefore \quad d\Phi &= -SdT - pdV - Nd\mu. \end{aligned}$$

Ahora, debido a la definición de $\Phi = \Phi(T, V, \mu)$ se tiene,

$$\begin{aligned} d\Phi &= dT \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu} + dV \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} + d\mu \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V}, \\ \therefore \quad -S &= \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu}, \quad -p = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu}, \quad -N = \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V}, \end{aligned}$$

siendo las **ecuaciones de estado** del sistema para el gran potencial.

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Gran potencial

Utilizando la **ecuación de Euler**, también es posible definir el gran potencial de la siguiente manera,

$$\begin{aligned}\Phi &= U - TS - \mu N, \\ &= TS - pV + \mu N - TS - \mu N, \\ \therefore \Phi &= -pV,\end{aligned}$$

en donde, recordando, el gran potencial es utilizado para procesos **isotérmicos** con **potencial químico** constante.

Ahora, analizando el estado de equilibrio para Φ ,

$$\begin{aligned}\Phi &= U - TS - \mu N, \\ \therefore d\Phi &= dU - TdS - \mu dN \leq 0, \\ \Rightarrow d\Phi &= 0 \quad \forall \quad \Phi = \Phi_{min},\end{aligned}$$

es decir, Φ tiende al **mínimo** cuando se acerca al **equilibrio**.

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Relaciones de Maxwell

Debido a la naturaleza de los potenciales termodinámicos¹⁵ se pueden determinar diferentes relaciones entre las variables termodinámicas.

Energía interna

$$\begin{aligned}dU &= TdS - pdV + \mu dN, \\ &= dS \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} + dV \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} + dN \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V},\end{aligned}$$

tomando dos coeficientes cualesquiera, y aplicando derivadas, se tiene:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \right)_{S,N} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} \right)_{V,N},^{16}$$

pero de las ecuaciones de estado, se observa:

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

¹⁵tienen diferenciales exactas.

¹⁶ya que el orden de las derivadas no debe alterar el resultado.

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Relaciones de Maxwell

Realizando el mismo análisis con los coeficientes restantes,

$$dU = dS \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} + dV \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} + dN \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V},$$

$$\frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} \right)_{S,V} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} \right)_{V,N},$$

pero, $\left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V,N} = T$, $\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} = \mu$, $\Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{V,N}$.

$$\frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} \right)_{S,V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} \right)_{S,N},$$

pero, $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S,N} = -p$, $\left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S,V} = \mu$, $\Rightarrow - \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{S,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{S,N}$.

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Relaciones de Maxwell

Energía libre de Helmholtz

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

$$\therefore dF = -SdT - pdV + \mu dN,$$

$$= dT \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} + dV \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} + dN \left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V},$$

por tanto, aplicando derivadas:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} \right)_{T,N} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} \right)_{V,N} \Rightarrow - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T,N} = - \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V,N}.$$

$$\frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_{V,N} \right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} \right)_{V,N} \Rightarrow - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{V,N}.$$

$$\frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_{T,N} \right)_{T,V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial F}{\partial N} \right|_{T,V} \right)_{T,N} \Rightarrow - \left. \frac{\partial p}{\partial N} \right|_{T,V} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial V} \right|_{T,N}.$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Relaciones de Maxwell

Entalpía

$$H(S, p, N) = U + pV,$$

$$\therefore dH = TdS + Vdp + \mu dN,$$

$$= dS \left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,N} + dp \left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S,N} + dN \left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,p},$$

por tanto, aplicando derivadas:

$$\frac{\partial}{\partial p} \left(\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,N} \right)_{S,N} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S,N} \right)_{p,N} \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial p} \right|_{S,N} = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right|_{p,N}.$$

$$\frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial H}{\partial S} \right|_{p,N} \right)_{S,p} = \frac{\partial}{\partial S} \left(\left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,p} \right)_{p,N} \Rightarrow \left. \frac{\partial T}{\partial N} \right|_{S,p} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial S} \right|_{p,N}.$$

$$\frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right|_{S,N} \right)_{S,p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\left. \frac{\partial H}{\partial N} \right|_{S,p} \right)_{S,N} \Rightarrow \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{S,p} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{S,N}.$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Relaciones de Maxwell

Energía libre de Gibbs

$$G(S, p, N) = U - TS + pV,$$

$$\therefore dG = -SdT + Vdp + \mu dN,$$

$$= dT \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} + dp \left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,N} + dN \left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p},$$

por tanto, aplicando derivadas:

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

$$\frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{p,N} \right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p} \right)_{p,N} \Rightarrow - \left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial T} \right|_{p,N}.$$

$$\frac{\partial}{\partial N} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_{T,N} \right)_{T,p} = \frac{\partial}{\partial p} \left(\left. \frac{\partial G}{\partial N} \right|_{T,p} \right)_{T,N} \Rightarrow \left. \frac{\partial V}{\partial N} \right|_{T,p} = \left. \frac{\partial \mu}{\partial p} \right|_{T,N}.$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Relaciones de Maxwell

Gran potencial

$$\Phi(T, V, \mu) = U - TS - \mu N,$$

$$\therefore d\Phi = -SdT - pdV - Nd\mu,$$

$$= dT \left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu} + dV \left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} + d\mu \left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V},$$

por tanto, aplicando derivadas:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu} \right)_{T, \mu} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} \right)_{V, \mu} \Rightarrow - \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{T, \mu} = - \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_{V, \mu}.$$

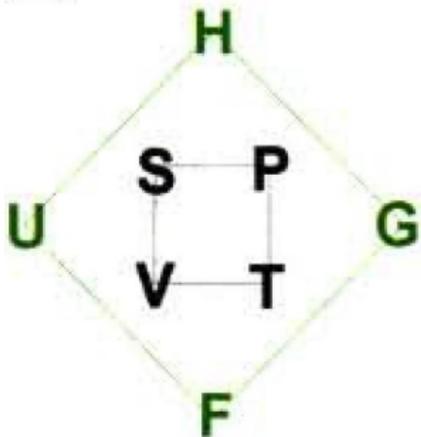
$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\left. \frac{\partial \Phi}{\partial T} \right|_{V, \mu} \right)_{T, V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V} \right)_{V, \mu} \Rightarrow - \left. \frac{\partial S}{\partial \mu} \right|_{T, V} = - \left. \frac{\partial N}{\partial T} \right|_{V, \mu}.$$

$$\frac{\partial}{\partial \mu} \left(\left. \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right|_{T, \mu} \right)_{T, V} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\left. \frac{\partial \Phi}{\partial \mu} \right|_{T, V} \right)_{T, \mu} \Rightarrow - \left. \frac{\partial p}{\partial \mu} \right|_{T, V} = - \left. \frac{\partial N}{\partial V} \right|_{T, \mu}.$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Relaciones de Maxwell: cuadrado termodinámico

El **cuadrado termodinámico**¹⁷ es una herramienta para obtener de manera sencilla relaciones termodinámicas, como las **ecuaciones de estado** o las **relaciones de Maxwell**.



La forma en que está construido el cuadrado es la siguiente:

- Cuadrado **externo**: los **potenciales** termodinámicos,
- Cuadrado **interno**: las **variables** termodinámicas,

En esta construcción los cuadrados están rotados 90° uno respecto a otro, y el potencial dependerá de las variables que tenga enfrente de él.

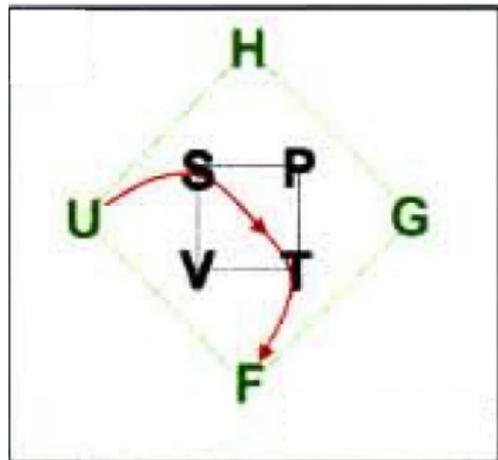
¹⁷cuando $N = \text{cte.}$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

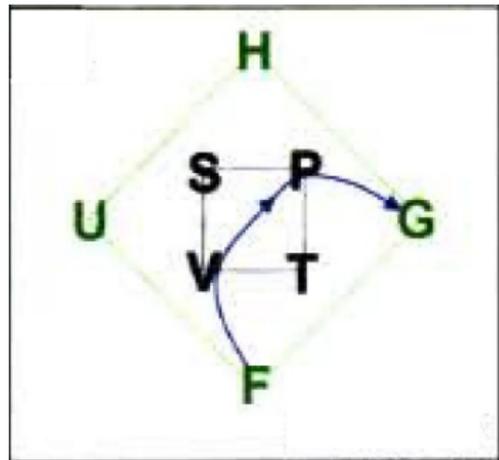
Relaciones de Maxwell: cuadrado termodinámico

Definición de potenciales (transformadas de Legendre)

- Se traza una flecha curva desde un **potencial** hacia otro **potencial** vecino, pasando a través del cuadro de **variables** en forma diagonal.
- El signo del producto de **variables** será + si la flecha apunta hacia arriba, o - si apunta hacia abajo.



$$U - TS = F.$$



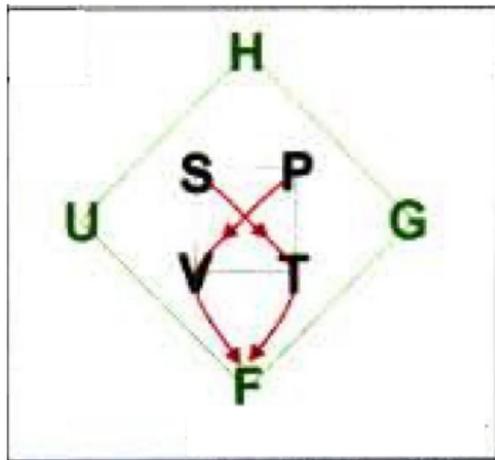
$$F + pV = G = U - TS + pV.$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

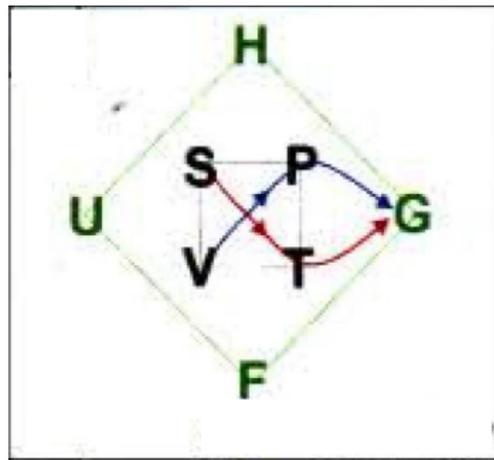
Relaciones de Maxwell: cuadrado termodinámico

Expresiones diferenciales de potenciales

- Se trazan dos flechas curvas hacia un **potencial** desde las esquinas **opuestas** del cuadro de **variables**, cruzándolo de manera diagonal.
- Las variables **externas** serán **funciones** y las **internas** serán **diferenciales**.



$$-pdV - SdT = dF.$$



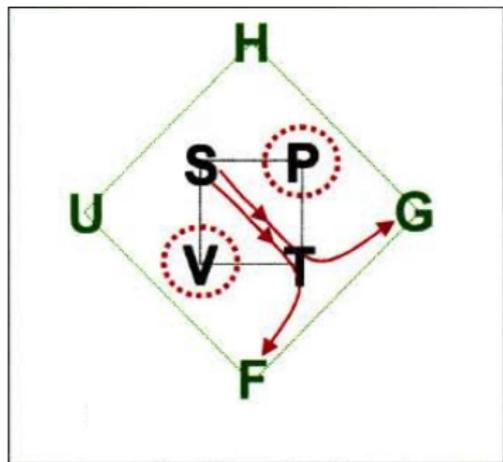
$$-SdT + Vdp = dG.$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

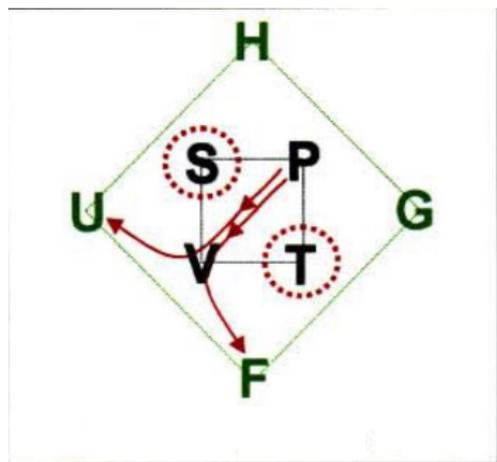
Relaciones de Maxwell: cuadrado termodinámico

Ecuaciones de estado

- Se traza una flecha curva cruzando por la diagonal el cuadro de variables, desde una de las **var.** hacia uno de los **pot.** cercanos.
- Las variable que se mantiene **constante** en la derivación será la más **cercana** a la curva.



$$S = - \left. \frac{\partial F}{\partial T} \right|_V = - \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p.$$



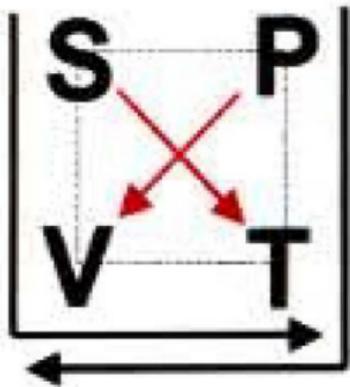
$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S.$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Relaciones de Maxwell: cuadrado termodinámico

Relaciones de Maxwell

- Se comienza desde cualquier **variable**, rodeando el cuadrado en cualquier sentido, tocando **tres** variables, incluyendo la original.



$$-\left. \frac{\partial p}{\partial T} \right|_V = -\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_T.$$

- **Primera**: la cual es derivada.
- **Segunda**: respecto a quien se deriva.
- **Tercera**: la que permanece cte.
- El signo depende si la flecha que une la **primera** y **tercera** variable es hacia **arriba** $\Rightarrow +$, o hacia **abajo** $\Rightarrow -$.
- El otro término de la relación se encuentra **iniciando** el mismo procedimiento, pero con la variable **restante**, en dirección contraria.

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Coefficientes termodinámicos

Para un sistema a **volumen** constante, se había obtenido que,

$$dU = \delta Q_v + \delta W_v = \delta Q_v,$$

en donde, para analizar el cambio en función de la temp., se definió el **calor específico** a vol. cte como,

$$C_v = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_v \Rightarrow C_v = \left. \frac{\delta Q_v}{\partial T} \right|_v = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_v.$$

Ahora, si se tiene un sistema a **presión** constante, entonces,

$$\begin{aligned} dU &= \delta Q_p + \delta W_p = \delta Q_p - p dV, \\ \Rightarrow \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_p &= \left. \frac{\delta Q_p}{\partial T} \right|_p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_p = ??? \end{aligned}$$

por tanto, ya no es apropiado usar la **energía interna** para estudiar cambios en función de la temperatura, como en el caso de vol. cte.

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Coeficientes termodinámicos

Para ello se puede emplear la **entalpía**, $H = H(S, p, N)$, ya que a presión cte. se tiene,

$$\begin{aligned}H &= U + pV, \\ \Rightarrow dH &= dU + pdV = \delta Q_p, \\ \therefore C_p &= \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_p = \left. \frac{\delta Q_p}{\partial T} \right|_p = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p,\end{aligned}$$

en donde C_p es el **calor específico a presión** cte.

Para encontrar una expresión general para C_v en términos de la entropía, se analiza lo siguiente:

$$\begin{aligned}dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad \forall \quad S = S(T, V), \\ \Rightarrow TdS &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV, \\ \therefore TdS &= C_V dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV.\end{aligned}$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Coefficientes termodinámicos

Debido a que se están analizando procesos a $V = \text{cte.}$ o $p = \text{cte.}$, es conveniente obtener la expresión anterior en esas variables, por lo que usamos las **relaciones de Maxwell**,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V,$$

por tanto, la expresión obtenida anteriormente será,

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV.$$

Para el caso de $C_p = T \partial S / \partial T|_p$,

$$\begin{aligned} dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \quad \forall \quad S = S(T, p), \\ \Rightarrow TdS &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp, \\ \therefore TdS &= C_p dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \end{aligned}$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Coefficientes termodinámicos

Aplicando nuevamente las **relaciones de Maxwell**,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,$$

y sustituyendo en la relación anterior, se obtiene:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp.$$

Relacionando ambas ecuaciones que involucran C_p y C_V ,

$$TdS = C_v dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV,$$

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp,$$

$$\therefore (C_p - C_v)dT = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp,$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Coefficientes termodinámicos

reescribiendo lo anterior,

$$dT = \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp,$$

$$\text{pero: } dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp,$$

comparando coeficientes de las expresiones anteriores,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{T}{C_p - C_v} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$$

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V,$$

los cuales son **iguales**,

$$\Rightarrow C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V.$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Coefficientes termodinámicos

Analizando el resultado anterior,

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{T (\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial T)_p (\partial T / \partial p)_V},$$

utilizando las sig. relaciones de Maxwell:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T,$$

y sustituyendo en la relación obtenida,

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= - \frac{T (\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial S / \partial p)_T (\partial V / \partial S)_T} = -T \frac{(\partial V / \partial T)_p^2}{(\partial V / \partial p)_T}, \\ &= -VT \frac{1/V^2 (\partial V / \partial T)_p^2}{1/V (\partial V / \partial p)_T}. \end{aligned}$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Coefficientes termodinámicos

Del resultado anterior,

$$C_p - C_v = -VT \frac{1/V^2 (\partial V/\partial T)_p^2}{1/V (\partial V/\partial p)_T},$$

se observan los siguientes coeficientes,

expansión térmica: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p,$

compresión isotérmica: $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$

sustituyendo,

$$C_p - C_v = VT \frac{\alpha^2}{\kappa},$$

resultado que para el **gas ideal** se reduce a lo siguiente:

$$C_p - C_v = Nk.$$

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Coeficientes termodinámicos

Analizando el cociente de C_p y C_v de las relaciones originalmente obtenidas:

$$TdS = C_p dT - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp,$$

$$TdS = C_V dT + T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV,$$

y ahora considerando la entropía **constante**,¹⁸ $\Rightarrow dS = 0$,

$$C_p dT_S = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp_S,$$

$$C_v dT_S = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV_S,$$

$$\therefore \frac{C_p}{C_v} = - \frac{(\partial V / \partial T)_p (\partial p / \partial V)_S}{(\partial p / \partial T)_V},$$

¹⁸ procesos adiabáticos

Potenciales termodinámicos y relaciones de Maxwell

Coefficientes termodinámicos

utilizando relaciones de Maxwell en la ec. anterior,

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T,$$

sustituyendo,

$$\begin{aligned} \frac{C_p}{C_v} &= -\frac{(\partial V/\partial T)_p (\partial p/\partial V)_S}{(\partial p/\partial T)_V} = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \\ &= \frac{-1/V (\partial V/\partial p)_T}{-1/V (\partial V/\partial p)_S} = \frac{\kappa}{\kappa_S} = \gamma, \end{aligned}$$

en donde se ha usado κ y la definición de:

compresión isentrópica: $\kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S,$

siendo que para el **gas ideal** se obtiene $C_p/C_v = \gamma = 5/3$.