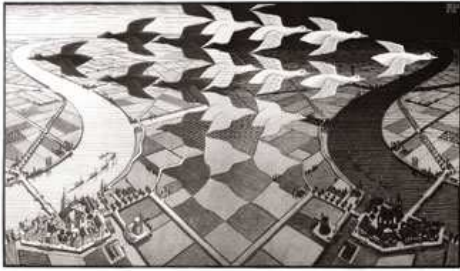


6



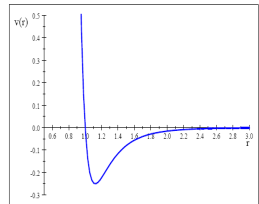
### Ecuacion de Van der Waals

se toma en consideracion el hecho que las particulas interactuan via un potencial de interaccion que depende de la distancia relativa  $r_{ij} = |r_i - r_j|$

un potencial de interaccion tipico es

$$v_{ij}(r_{ij}) = \alpha \left[ \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-12} - \left( \frac{r_{ij}}{\sigma} \right)^{-6} \right]$$

$$v_{ij}(r_{ij}) = [(x)^{-12} - (x)^{-6}]$$



Consecuencias macroscopicas

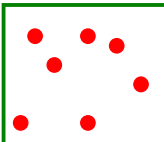
i) el volumen efectivo es menor

$$V_{gas} = V_{caja} - nb$$

El efecto es un incremento de la presion

Entonces escribimos tomando como base al gas ideal

$$P = \frac{nRT}{[V_{caja} - nb]}$$



ii) la presion es afectada por las colas atractivas

$$P = \frac{nRT}{[V - nb]} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2$$

$a$  es una cte.

$\left( \frac{n}{V} \right)^2$  esta asociada a pa probabilidad de que dos particulas interactuen.

Finalmente

$$\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

## Energía interna (ec. Helmholtz)

Sea  $S$

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV$$

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

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

$$dS = \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT$$

$$dS = \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] dV + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V dT$$

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

por función de estado

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T}\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \right]$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{P}{T} \right] = \frac{\partial}{\partial V} \left[ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \right]$$

efectuando las derivadas llegamos a

$$-\frac{1}{T^2} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\right)_V + \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T}\right)_V = \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T}\right)_V$$

## Termodinámica de gases reales

### Energía interna total

La energía deja de ser únicamente función de la temperatura

Usando la ecuación de Helmholtz

$$\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T = T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T}\right)_V$$

$$E_{\text{real}}(T, V, N) = E_{\text{real}}(T, V_0, N) + \int_{V_0}^V T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{P}{T}\right)_V dV$$

Si tomamos el valor de referencia  $V_0$  significa que el estado de referencia es el gas ideal

$$E_{\text{real}}(T, V, N) = E_{\text{ideal}}(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV$$

Para el caso de VdW

$$\left( \frac{P}{T} \right) = \frac{NR}{(V-Nb)} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \left( \frac{1}{T} \right)$$

De donde

No aparece T explícitamente

$$\begin{aligned} E_{VdW}(T, N, V) &= E_{\text{ideal}}(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{NR}{(V-Nb)} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \left( \frac{1}{T} \right) \right) \right)_V dV \\ &= E_{\text{ideal}}(T, N) + \int_{\infty}^V T^2 a \left( \frac{N}{V} \right)^2 \left( \frac{1}{T^2} \right) dV \\ &= E_{\text{ideal}}(T, N) + \int_{\infty}^V a \left( \frac{N}{V} \right)^2 dV = E_{\text{ideal}}(T, N) - a \left( \frac{N}{V} \right)^2 V \end{aligned}$$

### Las Capacidades Caloríficas

$$\begin{aligned} C_{V,\text{real}} &= \left( \frac{\partial E_{\text{real}}}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial E_{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_V + \frac{\partial}{\partial T} \left[ \int_{\infty}^V T^2 \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right] \\ &= \left( \frac{\partial E_{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_V + \int_{\infty}^V 2T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV + \int_{\infty}^V T^2 \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV \end{aligned}$$

Tomando en cuenta que

$$\frac{\partial P}{\partial T} = \frac{1}{T} P' - \frac{1}{(T)^2} P$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[ \frac{1}{T} P' - \frac{1}{(T)^2} P \right] = \frac{1}{T} P'' - \frac{1}{(T)^2} P' - \frac{P'}{(T)^2} + \frac{2}{(T)^3} P$$

Entonces

(sumando los terminos como corresponde)

$$2P' - 2\frac{P}{T} + TP'' - P' - P' + \frac{2}{T}P = TP'' = 0$$

Luego

$$C_{V,\text{real}} = \left( \frac{\partial E_{\text{ideal}}}{\partial T} \right)_V + \int_{\infty}^V T \left( \frac{\partial^2 P}{\partial T^2} \right)_V dV$$

Observamos que en este caso se satisface

$$C_{V,\text{real}} = C_{V,\text{ideal}}$$

## Helmholtz

$$\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P$$

Entonces

$$A(T, V, N) = A(T, V_0, N) - \int_{V_0}^V P dV$$

Escribimos ahora

$$A_{\text{real}}(T, V, N) - A_{\text{id}}(T, V, N) = A_{\text{real}}(T, V_0, N) - A_{\text{id}}(T, V_0, N) - \int_{V_0}^V (P_{\text{real}} - P_{\text{id}}) dV$$

Si hacemos el limite  $V_0 \rightarrow \infty$  y tomando en cuenta que  $A_{\text{real}}(T, V_0, N) \rightarrow A_{\text{id}}(T, V_0, N)$  con  $V_0 \rightarrow \infty$  queda

$$\begin{aligned} A_{\text{real}}(T, V, N) - A_{\text{id}}(T, V, N) &= - \int_{\infty}^V (P_{\text{real}} - P_{\text{id}}) dV \\ &= - \int_{\infty}^V \left( \frac{NRT}{V - Nb} - a \frac{N^2}{V^2} - \frac{NRT}{V} \right) dV \\ &= - \int_{\infty}^V NRT \left( \frac{1}{V - Nb} - \frac{1}{V} \right) dV + \int_{\infty}^V a \frac{N^2}{V^2} dV \end{aligned}$$

Para VdW

$$A_{\text{real}}(T, V, N) - A_{\text{id}}(T, V, N) = -a \left( \frac{N}{V} \right)^2 V - NRT \ln \left( \frac{V - Nb}{V} \right)$$

Tomando en cuenta que

$$\begin{aligned} A_{\text{ideal}} &= E_{\text{ideal}} - TS_{\text{ideal}} \\ &= E_{\text{ideal}} - T \left[ S_0 + NC_V \ln T + NR \ln \left( \frac{V}{N} \right) \right] \\ &= E_{\text{ideal}} - TN \left[ s_0 + C_V \ln T + R \ln \left( \frac{V}{N} \right) \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_{\text{real}}(T, V, N) &= E_{\text{ideal}} - TN \left[ s_0 + C_V \ln T + R \ln \left( \frac{V}{N} \right) \right] - a \left( \frac{N}{V} \right)^2 V - NRT \ln \left( \frac{V - Nb}{V} \right) \\ &= E_{\text{VdW}} - TN \left[ s_0 + C_V \ln T + R \ln \left( \frac{V - Nb}{N} \right) \right] \end{aligned}$$

Con  $E_{\text{VdW}} = E_{\text{ideal}} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2 V$

$$- \ln \left( \frac{V}{N} \right) - \ln \left( \frac{V - nb}{V} \right) = - \ln(V) + \ln(N) - \ln(V - nb) + \ln(V)$$

Para Gibbs tenemos

$$G_{\text{real}} - G_{\text{ideal}} = \int_0^P (V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}) dP$$

Entropía

$$A_{\text{real}} = E_{\text{real}} - TS_{\text{real}}$$

de donde viendo la forma de  $A_{\text{real}}$

$$= E_{\text{real}} - TN \left[ s_0 + C_V \ln T + R \ln \left( \frac{V - Nb}{N} \right) \right]$$

$$S_{\text{real}}(T, V, N) = TN \left[ s_0 + C_V \ln T + R \ln \left( \frac{V - Nb}{N} \right) \right]$$

Potencial Químico

El potencial químico es  $\mu_k = \partial G / \partial N_k$

$$\mu_{k,\text{real}} - \mu_{k,\text{ideal}} = \int_0^P \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{\text{real}} - \left( \frac{\partial V}{\partial N_k} \right)_{\text{ideal}} \right] dP$$

## Termodinámica de líquidos y sólidos

Los líquidos y sólidos puros son las fases condensadas y los volúmenes están fuertemente determinados por los tamaños y fuerzas moleculares y son poco sensibles a la presión y temperatura.

En este caso

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

Con  $\alpha$  y  $\kappa_T$  pequeños y poco dependientes de la Temperatura

Para **sólidos**

$$\alpha \approx 10^{-4} \text{K}^{-1}$$

$$\kappa_T \approx 10^{-7} \text{atm}^{-1}$$

Para líquidos  $\alpha$  va como  $10^{-3}$

Además no varían en rangos de 100K y 50atm

(luego los tomaremos como constantes)

De esta forma

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

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dV}{V} = \alpha dT + \kappa_T dP \\ \ln V = \alpha \Delta T + \kappa_T \Delta P \end{array} \right.$$

De esta forma

$$V(P, T) = V(P_0, T_0) \exp[\alpha(T - T_0) - \kappa_T(P - P_0)]$$

Que dadas las características de los coeficientes

$$V(P, T) \approx V(P_0, T_0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(P - P_0)]$$

Para la Entropía

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

Como función de T y P

Pero

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = Nc_p/T$$

Ademas

$$dG = -SdT + VdP$$

y ademas

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T &= - \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G(P, T)}{\partial T} \right) \right]_T = \\ &= - \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G(P, T)}{\partial P} \right) \right]_P \end{aligned}$$

Los líquidos y sólidos se Caracterizan por tener  $\mu$ , S y H poco dependientes de la Presión

Como  $dG = VdP - SdT$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -V\alpha$$

Entonces

$$dS = \frac{Nc_p}{T} dT - \alpha V dP$$

De donde

$$S(P, T) = S(0, 0) + N \int_0^T \frac{c_p}{T} dT - N \int_0^P \alpha v dP$$

Con  $V = Nv$ , el ultimo termino suele ser despreciable frente al segundo

$$N \int_0^P \alpha v dP \rightarrow N\alpha v P$$

El problema son los calores especificos pues la teoria para los mismos va mas alla de la termodinamica

Teoria de Debye

$$C_v = 3RD \left(\frac{T}{\theta}\right)$$

Con

$$D\left(\frac{T}{\theta}\right) \approx \frac{4\pi^4}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$$

## Analisis termodinamico de sistemas abiertos

Sean sistemas heterogeneos

$$E(S, V) \rightarrow E(S, V, n_1, n_2, \text{etc.})$$

componentes

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,n} dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,n} dV + \left(\frac{\partial E}{\partial n_1}\right)_{V,n} dn_1 + \left(\frac{\partial E}{\partial n_2}\right)_{V,n} dn_2 + \dots$$

Donde acordameos en llamar

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_i}\right)_{V,n_{j \neq i}} = \mu_i$$

Como se hace esto "termodinamicamente"?

## Primera ley

Sea un sistema con energia  $E$  y volumen  $V$  y le agregamos una pequena cantidad  $dn$  de la substancia  $i$  (en forma reversible y adiabatica)

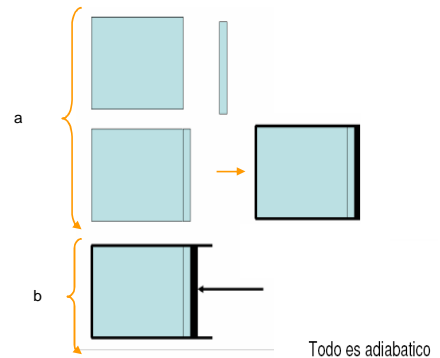
(ambos sistemas son tales que Al ser puestos en contacto estan en equilibrio)

Como la energia es aditiva

$$E_{1+2} = E_1 + E_2$$

Entonces procedemos de dos pasos

- ponemos los dos sistemas en contacto y extendemos la pared adiabatica
- comprimos reversiblemente el sistema hasta llevarlo a volumen original



a) para el primer paso

$$dE_1 = e_i dn_i$$

Con  $e_i$  la energía específica

b) para el segundo paso

$$dE_2 = dW = p_i dV = p_i v_i dn_i$$

De ese modo

$$dE = dE_1 + dE_2 = (e_i dn_i + p_i v_i dn_i) = (e_i + p_i v_i) dn_i$$

Entonces para un sistema general con calor y trabajo y varias especies

$$dE = dQ - dW + \sum_i (e_i + p_i v_i) dn_i$$

(primera ley para sistemas abiertos)

Energía específica

## Segunda Ley

Hacemos los mismos pasos que antes pero para la entropía

a) extensión de la pared adiabática

$$dS_1 = s_i dn_i$$

b) compresión adiabática reversible

$$dS_2 = 0$$

Entonces

$$dS = \sum_i s_i dn_i + \frac{dQ_R}{T}$$

(si hay flujo de calor reversible)



### Combinacion de ambas leyes

Empezamos por

$$dE = dQ_R - dW_R + \sum_i (e_i + p_i v_i) dn_i$$

Con

$$dQ_R = TdS - \sum_i Ts_i dn_i$$

Entonces

$$dE = TdS - \sum_i Ts_i dn_i - dW_R + \sum_i (e_i + p_i v_i) dn_i$$

$$= TdS - dW_R + \underbrace{\sum_i (-Ts_i + e_i + p_i v_i) dn_i}$$

Entonces

$$\mu_i = -Ts_i + e_i + p_i v_i$$

O sea que esto es la formulacion termodinamica exacta con la suposicion de aditividad de la energia y la entropia

Como

$$\mu_i = -Ts_i + e_i + p_i v_i$$

Observar que  $G = E + PV - TS$  luego  $\mu$  es  $G$  por unidad de masa.